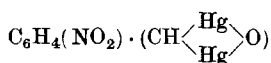


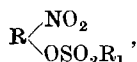
silberoxyd erhitzt, so entstehen eine Mono- und eine Diquecksilberverbindung<sup>72)</sup>. Wird die Diverbindung, welche die Zusammensetzung



besitzt, vorsichtig mit Salpetersäure oxydiert, so entsteht o-Nitrobenzaldehyd.

Phenylendiamin<sup>73)</sup> und Phenylendiaminsulfosäure<sup>74)</sup> stellt die A.-G. für Anilinfabrikation her durch Erhitzen von aromatischen Dihalogenkohlenwasserstoffen oder aromatischen Dihalogensulfosäuren mit Ammoniak, unter Benutzung von Kupfersalzen als Katalysatoren.

O-nitrierte Aminoderivate der Benzol- und Naphthalinreihe gewinnt man nach Ullmann<sup>75)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen auf Arylsulfonsäureoxyarylester der allgemeinen Formel



welche in dem mit R bezeichneten Rest eine oder zwei Nitrogruppen enthält. Die Reaktion verläuft dann in der Weise, daß die Oxyarylsulfogruppe unter Abspaltung einer Arylsulfonsäure durch die Aminogruppe oder den Aminrest ersetzt wird.

## Die systematische Schnellanalyse der Gebrauchswässer.

VON C. BLACHER, U. KOERBER U. J. JACOBY  
in Riga.

(Eingeg. 29./3. 1909.)

Die mühsame quantitative Analyse des Wassers, wie sie in den Versuchsstationen an den eingesandten Proben vorgenommen wird, entspricht für gewöhnlich nicht ihrem Zweck, wenn es sich um Kesselspeisewasser handelt, da es einerseits auf die umständlichen Bestimmungen der in geringer Menge vorhandenen Bestandteile, wie Kieselsäure, Tonerde, Salpetersäure u. dgl. gar nicht so sehr ankommt, und weil andererseits — und das ist der wesentlichste Einwand — das Wasser, wie es im Betriebe zur Verwendung kommt, durchaus nicht immer die Zusammensetzung der eingesandten Probe zu haben braucht. So ist z. B. das Flußwasser in Abhängigkeit von den Niederschlagsmengen ganz bedeutenden Veränderungen unterworfen. Fraglos ist es viel wichtiger, nicht so überaus genaue, sondern vielmehr schnell auszuführende Methoden zu besitzen, welche eine häufigere und schnell und leicht auszuführende Kontrolle der im ganzen Kesselbetriebe zirkulierenden Wasser gestatten. Des weiteren müßte an eine solche Methode die Forderung gestellt werden, daß sie aus den gefundenen Zahlen heraus eine gewisse Kon-

trolle über die Richtigkeit der erhaltenen Werte ermöglicht.

Einer von uns hat schon früher (Blacher, Rigasche Industrie-Zeitung 1902, 294) darauf hingewiesen, daß die Art und Weise, die Analysenresultate in „Grammim Liter“ und ähnlich auszudrücken, unübersichtliche Daten gibt, und in Vorschlag gebracht, die Untersuchungsergebnisse in deutschen Härtegradäquivalenten anzugeben. In ähnlichem Sinne haben sich auch Pfeiffer<sup>1)</sup> und Wehrenfennig (Über die Untersuchung und das Weichmachen des Kesselspeisewassers, Verlag C. W. Kreidel, Wiesbaden 1905, S. IV) ausgesprochen. Neuerdings hat Basch (Z. öff. Chem. 1908, Heft 7 und J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1909, 146) wegen der dadurch erreichbaren Vereinfachung der Umrechnungen die französischen Härtegrade für solche Zwecke empfohlen, da das Molekulargewicht von  $\text{CaCO}_3$  100 beträgt. Akzeptiert man nun die eine oder die andere Lesart der Härtegradäquivalente, so erhält man schon ein klareres Bild. Für eine Kontrolle der Analysenresultate ist aber nur dann gleichfalls gesorgt, wenn man sämtliche Basen und Säuren in diesen Äquivalenten angibt, indem dann die Summe aller Basenäquivalente gleich sein muß der Summe aller Säureäquivalente. Freilich gilt hier eine gewisse Einschränkung, auf die wir später zu sprechen kommen werden. Die Gegenüberstellung aller Basen und Säuren ist schon aus dem Grunde geboten, weil durchaus nicht, wie man schlechtweg anzunehmen geneigt wäre, die Carbonate nur als Erdalkalisalze und die Sulfate nur in Form von Gips vorhanden sind, oder, besser gesagt, weil die Summe von Bicarbonat, bestimmt durch Titration mit Salzsäure und Methylorange, + Sulfat durchaus nicht immer der Gesamthärte äquivalent ist. Die Differenz ist meist nicht groß und beträgt nur einige Grade, nach unseren Analysen ist aber eine solche stets vorhanden. So ergeben auch die von Basch (Chem.-Ztg. 1905, 177) veröffentlichten Analysen folgende Werte für Alkalinität + Sulfat einerseits und Gesamthärte andererseits: 26,2 und 26,5; 29,6 und 32,7; 33,4 und 32,0. Carbonate der Alkalien können auch theoretisch (nach Angaben von Prof. Doss-Riga) z. B. durch Zersetzung von Orthoklas in die natürlichen Wässer gelangen, daher kann man eben ein ausreichend klares Bild nur erhalten durch Gegenüberstellung der Summen aller Basen und aller Säuren. Im Betriebe enthärtete Wässer enthalten ja sowieso fast immer Alkalisalze. Entsprechend diesen Gesichtspunkten gingen wir darauf aus, die Bestimmung der Gesamthärte, der Magnesia, der Alkalinität, der Sulfate und der Alkalien zu einer schnell und sicher auszuführenden Gesamtanalyse zu vereinigen. Die Bestimmung der Chloride bot natürlich weiter keine Schwierigkeiten.

Zuerst arbeiteten zwei von uns (Bl. und K.) an der Ausgestaltung der von Wartha<sup>1)</sup> und auch von einem von uns (Blacher, Rig. Industrie-Zeitung 1902, 297) vorgeschlagenen Methode der Fällung des Kalks und der Magnesia durch ein Gemisch von 0,1-n. Ätznatron und Soda. Dabei prüften wir auch die von einem von uns (l. c.) angegebene Ermittlung des Kalk- und Magnesia-

<sup>72)</sup> D. R. P. 182 217; diese Z. **21**, 219 (1908).

<sup>73)</sup> D. R. P. 202 170; diese Z. **21**, 2335 (1908).

<sup>74)</sup> D. R. P. 202 564, 202 565; diese Z. **21**, 2336, 2384 (1908).

<sup>75)</sup> D. R. P. 194 951; diese Z. **21**, 1100 (1908).

<sup>1)</sup> Diese Z. **15**, 193 (1902).

gehalts durch getrennte Bestimmung des nicht niedergeschlagenen Carbonats und Hydrats im Filtrat nach der von *Lunge* (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden) angegebenen Methode; d. h. durch Zugabe von Bariumchlorid, Aufkochen und Zurücktitrieren in Gegenwart von Phenolphthalein und Methylorange. Der Umschlag von Rosa auf Weiß tritt zuerst ein, und zwar dann, wenn das letzte Hydrat neutralisiert ist und das feste Bariumcarbonat angegriffen wird. Die Differenz des im Filtrat enthaltenen Carbonats und Hydrats gegenüber einer mit dem Fällungsreagens vorgenommenen blinden Probe muß offenbar dem Kalk- oder Magnesiagehalt entsprechen. Mit Recht wies *Vajdaly* (Chem.-Ztg. 1903, 409) darauf hin, daß die Titration des im Filtrat entstandenen Bariumcarbonats bei sulfathaltigen Wässern den Methylorangeendpunkt schwer erkennen läßt. Diesem Übelstande mußte abgeholfen werden. Die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure suchten wir durch die Titration des erdalkalifreien, mit Alkohol versetzten Wassers mit 0,1-n. Bariumchlorid in Gegenwart von ca. 1 Tropfen 0,1-n. Soda + Phenolphthalein als Indicator zu ermöglichen (siehe *Blacher und Koerber*, Chem.-Ztg. 1905, Heft 53). Um die Alkalien zu bestimmen, führten wir sie nach Ausfällung der Erdalkalisalze in Chloride über und titrierten sie als solche. Zuerst wurde die Schwefelsäure des Wassers durch Bariumchlorid gefällt, darauf die Magnesia durch Bariumhydrat entfernt und das nachbleibende Gemenge von Barium und Calcium durch Ammoniumcarbonat beseitigt. Wir führen den allgemeinen Gang der Analyse, wie wir ihn ausgearbeitet hatten, in kurzen Zügen an:

Die Alkalinität wurde wie gewöhnlich durch 0,1-n. Salzsäure in Gegenwart von Methylorange ermittelt. Darauf wurden 220 ccm Wasser mit Salzsäure angesäuert, in einem Erlenmeyerkolben bis auf 50 ccm eingekocht und in einen Glaskolben gespült, welcher die Marke 110 ccm trug. Durch 0,1-n. Soda machte man die Flüssigkeit methylorangeneutral, kochte die Kohlensäure

aus, fällte mit 40 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen 0,1-n. Soda und Ätznatron, kochte auf, stellte den Kolben in siedendes Wasser und füllte heiß auf 110 ccm auf. Der entstandene Niederschlag wurde nun heiß durch ein Analysenfilter abfiltriert, und zwar das Filtrat direkt in zwei 50 ccm-Kölbehen gefüllt, welche gleich darauf in siedendes Wasser gestellt wurden, um bei 100° genau 50 ccm abmessen zu können. Den einen Teil verwandte man für die Bestimmung der Gesamthärte, indem man die übriggebliebene Gesamtalkalität ermittelte, wie auch zur Bestimmung der Schwefelsäure nach oben angegebenem Verfahren. Im zweiten Teil wurde nach Aufkochen mit Bariumchlorid nur das Hydrat und damit die Magnesia ermittelt. Für die Bestimmung der Alkalien nahmen wir 100 ccm, fällten in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser durch 10%ige Bariumchloridlösung die Schwefelsäure, schlugen darauf die Magnesia in der noch heißen Lösung durch Einbringen von festem Bariumhydrat (bis zum Auftreten eines starken Phenolphthaleinrots) nieder, filtrierten und wuschen mit Kalkwasser aus. Das Filtrat säuerten wir an, kochten in einem Jenaer Erlenmeyerkolben bis auf 50 ccm ein, gaben Ammoniak hinzu, fällten durch festes Ammoniumcarbonat das Barium und Calcium, filtrierten in eine Platinschale und wuschen mit Ammoniumcarbonat nach. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei der beim Konzentrieren ausfallende Carbonatniederschlag abfiltriert wurde, die Ammoniumsalze vertrieben wir durch Glühen, setzten einige Tropfen konz. Salzsäure hinzu und glühten nach Verdampfen derselben ganz schwach. Im gelösten Rückstande bestimmten wir, wie üblich, den Chloridgehalt, der natürlich den im Wasser enthaltenen Alkalien äquivalent war.

Durch Multiplikation der in diesem Analysengang beim Titrieren verbrauchten Kubikzentimeter mit der Zahl 2,8 erhält man die verschiedenen Werte direkt in deutschen Härtegradäquivalenten.

Wir stellen hier einige Resultate zusammen, welche wir auf diesem Wege ermittelt haben.

Analytiker	Artesischer Brunnen in Riga			Wasser aus dem Stadtkanal			Wasser aus einem Kessel		
	Bl.	K.	K.	Bl.	K.	K.	Bl.	K.	K.
Alkalinität . . . . .	14,4	14,4	(gravim.)	19,0	19,3	(gravim.)	4,6	4,6	(gravim.)
Chloride . . . . .	2,3	2,3		5,2	4,4		20,3	20,3	
Sulfate . . . . .	6,6(?)	5,7		3,9	3,8	3,87	11,8	13,2	
Gesamtsäuren . . . . .	23,3	22,4		28,1	27,5		37,7	38,1	
Gesamthärte . . . . .	17,4	17,5	17,8	21,5	21,5	22,9	4,6	4,7	2,61(?)
(Kalk) . . . . .		(9,8)		(8,9)	(8,7)	(10,3)	(3,3)	(3,9)	
(Magnesia) . . . . .		(7,7)		(12,6)	(12,8)	(11,6)	(1,3)	(0,8)	
Alkalien . . . . .	5,3	5,0		5,5	6,1		35,7	34,2	
Gesamtbasen . . . . .	22,7	22,5		27,0	27,6		40,3	38,9	
Sulfat + Alkalinität . . . . .		20,12		22,9	23,1				

Aus der Tabelle ersieht man vor allem, daß diese Art der Wiedergabe der Analysenresultate viel übersichtlicher ist als die bisher angenommene.

Dann ergibt sich ferner, daß die *Wartzsche* Methode der Härtebestimmung, besonders wenn man das Wasser konzentriert, ziemlich richtige

Werte gibt, daß dieselben aber auch leicht etwas zu niedrig ausfallen, wenn kein sehr großer Überschuß an Fällungsreagens genommen wird. Das haben wir bei weiteren Versuchen bestätigt gefunden. Bei sehr weichen Wässern scheinen auch Schwierigkeiten vorhanden zu sein, wenn auch keine übermäßig großen (siehe darüber auch Rig. Industriezeitung 1902, 297).

Auf eine Unbequemlichkeit möge noch hingewiesen werden, welche auch die von uns in ihrer Gesamtheit angewandte Methode mit sich bringt, sobald in Wasser Humussäuren oder andere Säuren vorhanden sind, welche ihrer Avidität nach zwischen den Mineralsäuren und der Kohlensäure stehen, wie z. B. die Kieselsäure u. a.<sup>2)</sup>. Dann wird nämlich der Umschlag des Methylorange unscharf und oft kaum zu fassen. Unter solchen Umständen gibt die Wartha-Pfeiffersche Methode überhaupt ungenaue Resultate, die Alkalinität wird gleichfalls schwer bestimmbar und die Bestimmung der Magnesia unter Benutzung des Phenolphthaleins nicht mehr direkt anwendbar, weil die Neutralpunkte des Methylorange und Phenolphthaleins weit voneinander abrücken. Dieser Abstand müßte dann für jeden Fall besonders ermittelt und eine entsprechende Korrektur angebracht werden.

Da der veränderliche Abstand der Neutralpunkte der beiden Indicatoren in der maßanalytischen Untersuchung des Wassers überhaupt eine große Bedeutung hat, so wollen wir auf diese Verhältnisse etwas näher eingehen. Die Farbe der Indicatoren hängt bekanntlich von der Konzentration der H-Ionen oder der OH-Ionen ab, die ja in ihrer Menge stets dem elektrolytischen Wasserdissoziationsgleichgewicht

$$(\text{OH}) \cdot (\text{H}) = 1,1 \times 10^{-14}$$

oder annähernd den Gleichungen

$$(\text{OH}) = 1 \times 10^{-7} \text{ und } (\text{H}) = 1 \times 10^{-7}$$

entsprechen müssen. Bezieht man nun alle Angaben nur auf die H-Ionenkonzentration, so ergibt

<sup>2)</sup> In den letzten Tagen bin ich auf eine Erscheinung gestoßen, die mir bis jetzt aus der Literatur nicht bekannt war. Als mir nämlich auf einer in der Umgegend Rigas befindlichen Fabrik ein Stück Salz gezeigt wurde, welches durch die Packungen eines Gehreessels geschwitzt war, fiel mir der merkwürdig süßliche, an Chlor erinnernde Geruch auf, welchen das Salz besaß. Ich hatte einen ähnlichen Geruch bereits an anderen Kesselwässern bemerkt, schrieb jedoch denselben der Anwesenheit von Humussubstanzen oder deren Zersetzungsprodukten zu, da ich ihn nur bei Humus enthaltendem Kesselwasser beobachtet hatte. Der Geruch war dieses Mal jedoch so intensiv und charakteristisch, daß ich auf Chlor prüfen ließ. In der Tat ergab die Untersuchung, daß nach Zugabe von Schwefelsäure, Jodkalium und Schwefelkohlenstoff eine ganz starke Jodreaktion auftrat. Darauf wiederholte ich diese Prüfung an anderen mir zur Verfügung stehenden Kesselwässern und fand überall dieselbe Reaktion. In einem bei mir im Laboratorium zur Ausscheidung der organischen Säuren stark konzentrierten Kesselwasser war diese Reaktion überaus stark, und bei näherer Untersuchung ergab sich, daß dieses Wasser deutlich wahrnehmbare Mengen von Unterchlorigsäure und Chlorsäure enthielt. Daß dieses Ergebnis auf eine im Wasser

sich nach Salm (Z. f. Elektrochem. 1904, 341) folgendes Schema, in welches die von Friedenthal (dortselbst S. 115) angegebenen, den verschiedenen H-Ionenkonzentrationen entsprechenden normalen Salzsäure- und Natronlaugelösungen der Klarheit wegen von uns eingefügt worden sind.

Wie man sieht, fallen die Neutralpunkte der beiden Indicatoren nicht zusammen, sondern liegen zu beiden Seiten des wahren Neutralpunktes, d. h. Methylorange ist mehr gegenüber einer sauren, Phenolphthalein einer alkalischen Lösung neutral, wobei der Phenolphthaleinneutralpunkt sehr nahe am wahren Neutralpunkt liegt und in dieser Beziehung den besseren Indicator erkennen läßt. Wie weit dieser Abstand der Neutralpunkte die maßanalytischen Bestimmungen beeinflußt, läßt sich ja berechnen: Wenn man ca. 100 ccm zur Analyse nimmt, so sind nach der Tabelle, um 100 ccm rot-oranges Wasser zu erhalten, 100 ccm einer 0,0001-n. Salzsäurelösung erforderlich, oder offenbar 0,1 ccm einer 0,1-n. Salzsäure, also ca. 2 Tropfen. Um neutrales Wasser rosaphenolphthaleinalkalisch zu machen, ist weniger 0,1-n. Lauge nötig, und zwar nur  $100 : 10\,000 = 0,01$  ccm. Unter diesen Verhältnissen beträgt mithin die Differenz zwischen den beiden Neutralpunkten nicht viel mehr als 0,1 ccm oder ca. 2–2,5 Tropfen, wie man sich leicht durch das Experiment überzeugen kann. Gibt man zu einer phenolphthaleinneutralen Flüssigkeit etwas Natriumbicarbonat welches ja gegenüber Phenolphthalein auch so gut wie neutral ist, und versucht durch Zugeben von Salzsäure auf den andern Neutralpunkt hinüberzugehen, so wird man diesen nunmehr erst dann erreichen, wenn man das ganze Natron durch Salzsäure neutralisiert hat, der erste überschüssige Tropfen Salzsäure gibt den Umschlag. Das liegt offenbar daran, daß die H-Ionenkonzentration einer wässrigen Lösung von Kohlensäure die für den Methylorange neutralpunkt erforderliche Konzentration von  $1 \times 10^{-4}$  nie erreicht. Daß sie ihr nahe kommt, merkt man daran,

vor sich gehende Oxydationsreaktion deutet, welche für die Erklärung so mancher Korrosionen nicht von geringer Bedeutung sein dürfte, brauche ich wohl nicht zu betonen. Ich habe sofort mit Herrn Jacoby das Studium dieser Erscheinungen in Angriff genommen, besonders daraufhin, ob nicht im Wasser Substanzen vorhanden sind, welche, wie Terpentin, durch Vermittlung von Autoxydationsprozessen die Chloride oxydieren. Ein flüchtiger, mit Terpentin angestellter Versuch schien die Möglichkeit einer solchen Reaktion zu bestätigen. Hier interessiert uns jedoch nur die Tatsache, daß man wahrscheinlich die unterchlorige Säure und Chlorsäure auch zu denjenigen Substanzen wird rechnen können, welche besonders bei der Titration von Kesselwässern den Methylorangeumschlag ungenau machen.

Dabei möchte ich noch eine Beobachtung erwähnen, die mir anfangs unverständlich war. In dem Bestreben, für die Analyse des Kesselwassers den Methylorangeübergang scharf zu machen, versuchte ich, die Humussäuren durch Glühen des Eindampfdruckstands zu zerstören. Es wollte jedoch nicht recht gelingen. Nun, wenn die Chlorate den unscharfen Umschlag veranlassen, so ist diese Erscheinung in Anbetracht der Beständigkeit dieser Salze oder der Möglichkeit der Entstehung von Perchloraten verständlich. B.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Indicator	$1 \times 10^{-1} \text{ n. HCl}$	$1 \times 10^{-2} \text{ n. HCl}$	$1 \times 10^{-3} \text{ n. HCl}$	$1 \times 10^{-4} \text{ n. HCl}$	$1 \times 10^{-5} \text{ n. HCl}$	$1 \times 10^{-6} \text{ n. HCl}$	$1 \times 10^{-7} \text{ n. H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-8} \text{ n. KOH}$	$1 \times 10^{-9} \text{ n. KOH}$	$1 \times 10^{-10} \text{ n. KOH}$	$1 \times 10^{-11} \text{ n. KOH}$
Methylorange	scharlach	scharlach	orange-rot	rot-orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange
Phenolphthalein	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos Niederschlag	farblos	rosa	rot	rot

daß, wie bekannt, in Gegenwart von freier Kohlensäure das Methylorange einen Stich ins Rötlichorange annimmt, welcher wieder verschwindet, wenn man die freie Kohlensäure vertreibt. (Siehe z. B. Wagner, Chem.-Ztg. 1903, 632). Wählt man anstatt des Natriumcarbonats das Salz einer etwas stärkeren Säure, so wird man den Neutralpunkt viel früher erreichen, das Steigen der H-Ionenkonzentration wird aber so langsam vor sich gehen, daß man nur von einem allmählichen Farbenübergang, nicht aber von einem Umschlag wird sprechen können. Das scheint nun, zum Teil wenigstens, der Fall zu sein, wenn im Wasser Humussubstanzen (oder vielleicht auch Fettsäuren aus Schmierölen) vorhanden sind; insofern nur zum Teil, als glücklicherweise diese Säuren immer noch der Kohlensäure näher zu stehen scheinen und infolgedessen man doch schließlich, wenn auch mit vieler Mühe und einigem Erraten einen Übergang von Orange auf Orangerot erwischen kann. Bei Untersuchung von Kesselwasser, wo die Humussäuren (und ev. auch Fettsäuren) stark konzentriert und vielleicht auch durch Spaltung abgebaut und womöglich noch Chlorate gelöst sind, ist die Erkennung des Methylorangeneutralpunkts oft fast unmöglich. Hier kann man bei der Bestimmung der Alkalinität so verfahren, daß man Salzsäure im Überschuß zugibt und nach dem Auskochen der  $\text{CO}_2$  den Säureüberschuß durch 0,1-n. alkohol. KOH und Phenolphthalein zurücktitriert. Dieses läßt sich auch in Gegenwart der Humussäuren durchführen, da letztere Phenolphthalein entfärben, beim Kochen jedoch mit der Kohlensäure nicht mitgehen, mit anderen Worten nicht weiter störend sind und sich wie alle andern Neutralsalze, Chloride und Sulfate verhalten. Auch die Anwesenheit der Chlorsäure dürfte nicht hinderlich sein; etwas anders verhält es sich freilich mit der Unterchlorigsäure, deren Menge jedoch nicht sehr groß sein kann, da sie sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Chlorsäure zersetzt. Man kann übrigens das Methylorange durch das Dimethylamidoazobenzol<sup>3)</sup> ersetzen, welches besonders bei Kesselwasser einen besseren und wahrnehmbaren Umschlag gibt, indem es genau wie das Methylorange wirkt, jedoch in alkalischer Lösung einen stark grünlichen Stich hat.

Während wir noch an der Überwindung der verschiedenen oben geschilderten Hindernisse arbeiteten, wurden wir von der Ausfällung der Erdalkalisalze in Form von Carbonat und Hydrat wieder abgelenkt und zu der alten Methode der Titration derselben mit Seifenlösung geführt. Es hatte nämlich mittlerweile einer von uns bei seinen Bemühungen, die gewöhnliche, leicht zu handhabende Methode der Härtebestimmung durch Seifenlösung für die Schnellanalyse des Kesselwassers und des gereinigten Wassers brauchbar zu machen, die Seifenlösung durch eine Kaliumstearatlösung ersetzt. Die Titration nahm er dabei in kohlensäurefreier neutraler Lösung vor, und zwar bis zur auftreten der Rotfärbung des Phenolphthaleins, welche durch die Hydrolyse der überschüssigen Kaliseife hervorgerufen wurde (Blacher, Rig. Industrie-Zeitung

<sup>3)</sup> Siehe auch Wagner, diese Z. 16, 561 (1903).

1907, 305). Zwei von uns nahmen nun das Studium dieser Reaktion in Angriff, und zwar in erster Linie daraufhin, ob sie für eine regelrechte maßanalytische Bestimmung der Erdalkalisalze brauchbar sei. Die ersten diesbezüglichen Resultate sind von uns bereits mitgeteilt worden (C. Blacher und J. Jacoby, Chem.-Ztg. 1908, 744). Bei der weiteren Untersuchung der Titration mit Kaliumstearat stellte es sich heraus, daß offenbar der kolloidale Zustand der Erdalkalistearate Schwierigkeiten bereitete.

Die 0,1-n. Kaliumstearatlösung wurde derart bereitet, daß man 28,4 g reine oder technische Stearinsäure in 250 g Glycerin und ca 400 ccm 90%igen Alkohol in der Wärme löste, in Gegenwart von Phenolphthalein mit alkoholischem Kali neutralisierte und auf 1 l mit 90%igem Alkohol auffüllte. Das Glycerin wirkt offenbar ähnlich wie ein Schutzkolloid<sup>4)</sup>, daher ist diese Lösung nicht absolut haltbar, indem besonders bei Temperaturerniedrigung und auch sonst bei langem Stehen sich allmählich ein Niederschlag bildet, freilich in so geringer Menge, daß er die Resultate so gut wie gar nicht beeinflußt. Bei gelindem Erwärmen löst er sich leicht. Für die von einem von uns gearbeitete Tropfenmethode (Rig. Industrie-Zeitung 1907, 305, und 1908, 297) wäre eine doppelt so große Konzentration der Stearatlösung wünschenswert gewesen, doch reicht die Schutzwirkung auch größerer Mengen Glycerin da nicht mehr aus, indem die anfangs klare Lösung bald große Mengen Niederschlag ausscheidet. Übrigens läßt sich auch eine wässrige Kaliumstearatlösung mit und ohne Glycerin darstellen, indem man das Neutralisieren der Stearinsäure in wenig Alkohol in der Wärme vornimmt und mit kohlenstoffsaurem, destilliertem Wasser auffüllt. Natürlich wird die Lösung sofort infolge der Hydrolyse der Seife phenolphthaleinrot und beginnt bald, Stearinsäure auszuscheiden, doch in sehr fein verteiltem, teilweise kolloidalem Zustande, so daß die Titration dadurch weiter in keiner Weise beeinträchtigt wird. Man muß natürlich vor jeder Bestimmung die Stearatlösung umschütteln und ev. anwärmen. Die Versuche, eine glycerin- und alkoholfreie Seifenlösung darzustellen, wurden unternommen, um ev. die Schutzwirkung des Glycerins und die Einwirkung des Alkohols auf die Phenolphthaleinreaktion auszuschalten, es hat sich jedoch herausgestellt, daß andere Einflüsse überwiegen, so daß wir schließlich bei der ursprünglichen, glycerinhaltigen, alkoholischen Kaliumstearatlösung stehen blieben. Dieselbe ist nach ihrer Herstellung sofort fertig zum Gebrauch, da die Stearinsäure mit ihrer geringen Hygroskopizität und ihrem hohen Molekulargewicht an und für sich eine gute Urtiter-substanz darstellt und ev. geringe Beimengungen von Palmitinsäure daran nichts ändern. Neutralisiert man jedoch ca. 20 ccm gesättigte Kalklösung mit 0,1-n. Salzsäure und titriert darauf mit Kaliumstearat die erhaltene Kalklösung, so muß die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Salzsäure und Stearat einander gleich sein. Eine ev. Einstellung der Stearatlösung ist also leicht durchzuführen.

Um sichere Resultate zu erhalten, muß man bei

der Titration der Erdalkalisalze mit Kaliumstearat ganz bestimmte Vorsichtsmaßregeln beobachten, die wir durch eingehende Versuche ermittelt haben, wobei die genauere Begründung derselben erst durch weitere Untersuchungen beschafft werden müßte. Die bei der Bestimmung der Erdalkalisalze in Form von Stearat auftretenden Erscheinungen sind jedoch ohne Zweifel auf den kolloidalen Charakter dieser Salze zurückzuführen. In erster Linie fällt die Tatsache auf, daß man ein Erdalkalisalz, wenn es als einziges in der Lösung enthalten ist, anstandslos unter den verschiedensten Bedingungen titrieren kann, d. h. in stark konzentrierter und auch in verdünnter Lösung, in der Kälte und in der Wärme, in Gegenwart von größeren Mengen Alkalisalz und ohnedem; der Umschlag von hell auf Phenolphthaleinrot ist immer gleich gut. Sobald jedoch noch ein zweites Erdalkalisalz vorhanden ist, also wenn man eine Lösung von Kalk und Magnesia oder Kalk und Baryt oder Magnesia und Baryt hat, wird der Umschlag für gewöhnlich unscharf. Sind alle drei genannten Erdalkalisalze zugegen, so ist die Titration nur unter ganz bestimmten Bedingungen durchführbar. Zur Erklärung dieser Erscheinung ließe sich vielleicht die Regel anführen, welche speziell für die gegenseitige Fällung von Kolloiden gilt, daß gleichartig geladene Hydrosole sich nicht ausfällen<sup>5)</sup> und infolgedessen wohl auch schwerer in den krystallinischen Zustand übergehen. Damit dürfte auch mehr die Gelegenheit vorhanden sein für die Entstehung von Absorptionsverbindungen, welche auf den Farbumschlag kaum günstig einwirken dürften. Man kann nämlich folgendes beobachten: Vor dem Endpunkt verlangsamt sich besonders in verd. Lösungen die Schnelligkeit der Reaktion ganz bedeutend, es tritt also eine langsamere verschwindende leichte Rosafärbung auf, nach dem Endpunkt will es dagegen nicht recht gelingen, die fraglos bemerkbar auftretende stärkere Rotfärbung durch Zugabe von mehr überschüssigem Kaliumstearat zu verstärken. Verdünnung mit viel destilliertem Wasser und die oben erwähnten Versuche, Glycerin und Alkohol aus der Seifenlösung ganz auszuschalten, ergaben auch kein wesentlich günstigeres Resultat. Vor dem Endpunkt besitzt vielleicht die durch Hydrolyse des frisch hinzukommenden Kaliumstearats entstehende halbkolloidal gelöste Stearinsäure die Neigung, mit dem länger (siehe oben) kolloidal bleibenden Erdalkalistearatgemisch Absorptionsverbindungen zu bilden in Analogie der von Linder und Picton<sup>6)</sup> beobachteten Absorption von Bariumhydroxyd beim Füllen von Arsensulfidhydrozol unter Freiwerden von Salzsäure. Dadurch wird die Entstehung von Erdalkalistearat verhindert, oder doch verlangsamt. Was die Erscheinungen nach dem Überschreiten des Endpunktes betrifft, so hat man ganz den Eindruck, als ob das im Überschuß hinzugegebene Kaliumstearat als solches absorbiert werden würde bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes, indem die anfangs auftretende stärkere Rotfärbung einer mehr bestän-

<sup>5)</sup> Siehe Müller, l. c. S. 76.

<sup>4)</sup> Siehe A. Müller, Allg. Chemie der Kolloide 1907, 188; Z. anorg. Chem. 1905, 310—325.

<sup>6)</sup> Siehe Müller, Ch. d. Kolloide S. 51; J. chem. soc. 67, 63 (1895).

digen schwächeren Rosanance immer wieder Platz zu machen scheint.

Ferner zeigt sich ganz deutlich eine Grenzkonzentration für das Ausflocken der Erdalkalistearate. Dieselbe scheint sich bei einer Härte von ca. 20° deutsch zu befinden und schwankt nur relativ wenig für verschiedene Wässer. Ein Beschleunigen der Ausflockung unter dieser Grenzkonzentration gelingt nur durch Hinzufügen sehr großer Mengen Elektrolyt (Kochsalz), welches wieder den Endpunkt der Titration stark beeinträchtigt. Wir haben daher für die Beförderung der Ausflockung des Niederschlags ausschließlich das Konzentrieren des Wassers durch Einkochenlassen gewählt. Das Ausflocken in Form eines käsigen, sich gut von der Flüssigkeit trennenden Niederschlags gleich am Anfang der Titration ist aber für ein gutes Endresultat unerlässlich.

Einen guten Farbumschlag haben wir erhalten, wenn wir in ziemlich konz. Lösungen arbeiteten, d. h. nur 30 bis 50grädige Wässer titrierten, um die Stearate sofort zum Ausflocken zu bringen, und zwar bei einer etwas über Handwärme reichenden Temperatur und vor dem Endpunkte und während desselben stark umschwenkten und oft schüttelten, bis eine nach längerem Schütteln nicht mehr verschwindende stärkere Rosafärbung auftrat.

Ob die obigen Erklärungsversuche richtig waren oder nicht, müssen weitere Untersuchungen entscheiden, es ist aber wohl denkbar, daß durch das sofort auftretende vollständige Ausflocken des Stearats seine Absorptionswirkung ausgeschaltet wurde, daß die Anwärmung die Reaktion an und für sich beschleunigte, und daß ferner bei solch einer Konzentration in Gegenwart von Erdalkalichlorid das Kaliumstearat nicht so leicht zum Hydrolysieren und Abgeben der freien kolloidalen Stearinsäure kommt. Da auf eine starke Hydrolyse des überschüssigen Kaliumstearats sowieso nach dem oben Gesagten nicht zu rechnen war, so mußte man als Endpunkt die schon erwähnte Rosafärbung nehmen.

Berücksichtigt man nun alles im vorhergehenden Gesagte, so ergeben sich für eine auf die Stearattitration basierte Wasseranalyse folgende Gesichtspunkte: Die Alkalinität wird nach der üblichen Methode bestimmt unter Verwendung des oben (S. 970) angegebenen Zurücktitrierens mit alkoholischem Kali bei humushaltigen Wässern. Die Gesamthärte wird mit Kaliumstearat bestimmt, und zwar an dem neutralisierten, kohlenstofffreien und bis auf ca. 40° Härte eingedampften Wasser. Es möge dabei bemerkt werden, daß man das Auskochen der Kohlensäure sehr gut durch das Verdrängen mit Hilfe eines starken Luftstroms ersetzen kann. Für die Bestimmung des Kalks fällt man die Magnesia durch alkoholisches (kohlenstofffreies) Kalihydrat und titriert im Filtrat durch Kaliumstearat den Kalk. Für die Bestimmung der Schwefelsäure fällt man diese durch Bariumchlorid aus dem heißen, salzsauer gemachten Wasser aus und bestimmt darauf durch Kaliumstearat die Summe von Kalk, Magnesia und überschüssigem Baryt. Da die Gesamthärte bekannt ist, ergibt sich hieraus die Sulfatmenge. Die Alkalimenge ermittelt man aus der Differenz von Gesamtbasen und Gesamthärte. Die Gesamtbasen bestimmt man

als Sulfate und verfährt dabei genau wie bei der Bestimmung der Schwefelsäure. Die Chloride werden, wie üblich, durch Silbernitrat ermittelt. Schwefelsäure und Gesamtbasen könnte man auch nach Ausfällen von Kalk und Magnesia durch Natriumcarbonat und Natronhydrat, wie oben beschrieben, vornehmen, zumal man dann nur das überschüssige Barium zu titrieren hätte, wir haben aber doch die erstere Methode vorgezogen, weil sie einfacher ist, beim Einhalten der oben angeführten Bedingungen der Stearatumschlag auch genügend scharf ist und, wie bereits oben erwähnt, nicht immer eine vollständige Fällung der Erdalkalicarbonate und Hydrate, erreicht wird.

Die Ausführung der systematischen Wasseranalyse gestaltet sich wie folgt:

1. Alkalinität (Bicarbonat). Zur Bestimmung der Alkalinität titriert man 100 ccm des Wassers wie gewöhnlich in Gegenwart von Methylorange mit 0,1-n. Salzsäure bis zum Auftreten der Übergangsfarbe. Wenn der Umschlag unscharf ist, was auf Kieselsäure oder Humussäuren deutet, setzt man die Titration fort, bis man eine unzweifelhafte Methylorangerötung erhält, verdrängt durch einen kräftigen Luftstrom die Kohlensäure (man kann dieselbe natürlich auch durch Auskochen entfernen) und titriert in Gegenwart von Phenolphthalein mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge zurück. Im ersten Falle sind es die verbrauchten Kubikzentimeter Salzsäure direkt, im zweiten abzüglich der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge, welche, mit 2,8 multipliziert, die Alkalinität in deutschen Härtegradäquivalenten ergeben, welche bei rohem, ungereinigtem Wasser nur aus Bicarbonaten besteht. Die für das Zurücktitrieren verbrauchten Kubikzentimeter alkoholischer Kalilauge ergeben, mit 2,8 multipliziert, die ungefähre Menge an Humussäuren, oder Kieselsäure, gleichfalls in denselben Einheiten ausgedrückt. Daß man auf den Phenolphthaleinneutralpunkt zurücktitriert, bringt ja eine Ungenauigkeit mit sich, doch ist dieselbe sehr gering — nach obigen Ausführungen entspricht sie bei 100 ccm Analysenflüssigkeit einer Differenz von 0,1 ccm 0,1-n. Säure —, spielt also keine Rolle, sobald die Bestimmung der Alkalinität schon an und für sich schwierig ist.

2. Gesamthärte. 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden durch 0,1-n. Salzsäure angesäuert — natürlich ist für gewöhnlich dieselbe Probe zu gebrauchen, welche für die Bestimmung der Alkalinität benutzt worden ist — und bis auf die Hälfte oder mehr, je nach der Härte des Wassers, welche, wie zum Schluß angegeben, durch einen Vorversuch leicht annähernd ermittelt werden kann, eingekocht, wobei natürlich auch die freie Kohlensäure weggeht. Nun wird bis etwa über Handwärme abgekühlt und der Phenolphthaleinneutralpunkt eingestellt. Zu dem Zweck gibt man zuerst tropfenweise bis zur auftretenden Phenolphthaleinrötung ungefähr  $\frac{1}{10}$ -n. starke alkoholische Kalilauge hinzu und entfärbt darauf die Lösung eben durch 0,1-n. Salzsäure. Hierbei ist es sehr wichtig, den richtigen Neutralpunkt einzustellen, da sonst bei der Titration der Umschlag undeutlich wird. Man muß nämlich genau soviel Salzsäure zusetzen, daß die letzte Rosanance des Phenolphthaleins gerade verschwindet

oder in das volle Orangegelb des Methylorange, falls dieses zugegen ist, übergeht. Lieber gibt man einen Tropfen Salzsäure zuviel als zuwenig. Übrigens erkennt man beim Titrieren sofort, ob zu wenig Salzsäure zugefügt worden ist. Es entsteht dann gleich oder sehr bald nach dem Beginn der Titration eine ganz deutliche Rosafärbung. Durch Hinzufügen eines weiteren Tropfens Salzsäure verschwindet die Färbung sofort und kommt entweder gar nicht mehr zum Vorschein oder erst kurz vor Schluß der Bestimmung. Ist der Neutralpunkt eingestellt, so gibt man nicht zu schnell die Kaliumstearatlösung hinzu bis eine ev. auftretende Rosafärbung auch nach längerem Umschwenken oder Schütteln nicht mehr verblaßt. Gewöhnlich tritt bald danach auch der charakteristische Seifenschäum auf, freilich nicht immer. Die verbrauchten Kubikzentimeter Stearat, multipliziert mit 2,8, geben die Gesamthärte.

3. **Kalkhärte.** Für die Bestimmung der Kalkhärte wird ein Meßkolben bereit gehalten, welcher die Marke 110 ccm trägt. 100 ccm Wasser werden mit 0,1-n. Salzsäure methylorangesauer gemacht, durch Durchblasen von Luft von der Kohlensäure befreit und in den soeben erwähnten Meßkolben gespült. Nun werden zur Fällung der Magnesia ca. 5 ccm der ungefähr  $\frac{1}{1}$ -n. alkohol. und daher  $\text{CO}_2$ -freien Kalilauge zugegeben, die Lösung wird mit  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser auf 110 ccm aufgefüllt und leicht verkorkt in ein siedendes Wasserbad oder ein Dampfbad gestellt und dort so lange gehalten, bis der Niederschlag sich schön krystallinisch abgeschieden und zusammengeballt hat. Man filtriert heiß durch ein kleines Analysenfilter — ein Faltenfilter scheint einen großen Teil des Kalks zu absorbieren — ohne nachzuwaschen, läßt das Filtrat abkühlen und nimmt davon für die Kalkbestimmung 100 ccm. Diese werden in einem besonderen Kolben angesäuert und, damit der Niederschlag schön ausflockt, auf ca. 30–40 ccm eingekocht<sup>7)</sup>, und der Kalk, wie bereits beschrieben, durch Kaliumstearat bestimmt. Da man von den ursprünglichen 110 ccm nur 100 zur Analyse genommen hat, so muß die erhaltene Zahl mit 1,1 multipliziert werden.

4. **Schwefelsäure.** 100 ccm Wasser werden angesäuert und mit 5, 10 oder 15 ccm 0,1-n. Bariumchloridlösung, je nach der zu erwartenden Schwefelsäuremenge — die man ja bereits aus der Gesamthärte und der Alkalinität annähernd einschätzen oder durch eine Pauschanalyse bestimmen kann — in kochender Lösung gefällt und bis auf ca. 50 ccm eingekocht. Darauf wird, ohne den Niederschlag abzufiltrieren, wie oben, bis etwas über Handwärme abgekühlt, der Phenolphthaleinnneutralpunkt eingestellt und mit Kaliumstearat titriert. Das Titrieren muß hier besonders aufmerksam verfolgt werden, da ja alle drei Erdalkalibasen zugleich anwesend sind. Man kann beim Titrieren so verfahren, daß man zuerst die der Gesamthärte ent-

sprechenden Kubikzentimeter Kaliumstearat langsam einfließen läßt und die Stearatlösung wieder auf 0 einstellt. Die nun verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumstearat entsprechen dann dem Bariumüberschuß, aus dem ohne weiteres der Sulfatgehalt des Wassers in deutschen Härtegradäquivalenten zu errechnen ist.

5. **Gesamtbasen.** Um die Gesamtbasen zu bestimmen, dampft man 100, bei sehr salzhaltigem Kesselwasser 50 ccm, in einer Platinschale im Dampf- oder Wasserbade zur Trockne ein, versetzt mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure, verjagt diese über einer nicht allzugroßen Gasflamme, glüht, um ev. ausgeschiedene organische Substanz zu zerstören und versetzt wieder mit etwas verd. Schwefelsäure, verjagt diese und glüht. Man wiederholt diese Operation noch einmal, falls nicht alle organische Substanz verbrannt ist, bis man einen ganz weißen oder gelblichen Rückstand erhält. Den abgekühlten Trockenrückstand löst man in destilliertem, angesäuertem Wasser und spült ihn in einen Erlenneyerkolben, wo man, wie oben erläutert, die Schwefelsäure bestimmt.

Steht keine große Platinschale zur Verfügung, so kann man das Wasser in einer Porzellanschale konzentrieren und dann in einem Platintiegel zur Trockne eindampfen.

Wenn das Wasser Eisensalze enthält, so kann man entweder so schwach erhitzen, daß die Eisensulfate nicht zersetzt werden, oder Rotglut anwenden, bei der die Schwefelsäure angetrieben wird. Die Differenz zwischen dem im ersten und im zweiten Fall erhaltenen Resultat dürfte ungefähr dem Gehalt an Eisen entsprechen.

Der **Chloridgehalt** wird, wie gewöhnlich, durch Silbernitrat in Gegenwart von Kaliumchromat ermittelt. Sollte im Wasser Chlorsäure (siehe S. 969) vorhanden sein, so müßte das Chlorion durch Silber ausgefällt und vom Chlorsilber abfiltriert werden. Reduziert man nun mit Zink und Schwefelsäure die Chlorsäure, so muß wieder Chlorsilber entstehen, welches mithin auf die Anwesenheit von Chloraten deuten würde. Nach einigen vorgenommenen Versuchen scheint Chlorsäure anwesend zu sein. Wir geben jedoch dieses Resultat vorläufig unter Vorbehalt wieder.

#### Beispiele einer Wasseranalyse.

**Alkalinität.** Verbraucht 5,2 ccm 0,1-n. Salzsäure  $\times 2,8 = 14,6^\circ$ .

**Gesamthärte.** Verbraucht 6,2 ccm 0,1-n. Stearat  $\times 2,8 = 17,4^\circ$ .

**Kalkhärte.** Verbraucht 2,9 ccm 0,1-n. Stearat  $\times 1,1 \times 2,8 = 8,95^\circ$ .

**Schwefelsäure.** Zum Füllen verwandt 5 ccm 0,1-n. Bariumchlorid. Zurücktitiert  $(6,2 +) 2,55$  ccm 0,1-n. Stearat, mithin  $5 - 2,55 = 2,45$ ;  $\times 2,8 = 6,85^\circ$ .

**Gesamtbasen.** Zum Füllen verwandt 10 ccm 0,1-n. Bariumchlorid. Zurücktitiert  $(6,2 +) 1,6$ , 0,1 Stearat, mithin  $10 - 1,6 = 8,4$ , und  $8,4 \times 2,8 = 23,4^\circ$ .

Die Prüfung der Stearattitrationen wurde von uns derart vorgenommen, daß wir uns 20grädige Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlösungen darstellten und dieselben einzeln und in verschiedenen

7) Da nach den oben erwähnten Beobachtungen ein Wasser, welches nur ein Erdalkalisalz enthält, auch in verdünnter Lösung ohne Ausflockung sich titrieren läßt, so ist hier das Konzentrieren nicht unbedingt erforderlich. Sicherer geht man natürlich dabei in jedem Fall.

Mischungsverhältnissen titrierten. Barium gaben wir als 0,1-n. Bariumchloridlösung, Sulfat als 0,1-n. Schwefelsäure hinzu. Wie bereits erwähnt, erhielten wir, wenn wir nur ein Erdalkalisalz verwandten, sehr klare Umschläge von hell auf rot und zugleich damit auch sehr genaue Resultate. Waren mehr als zwei Erdalkalisalze vorhanden oder gar alle drei, so wurde natürlich auch die Genauigkeit der Titration mehr oder weniger beeinträchtigt, jedoch war es fast immer möglich, innerhalb einer Fehlergrenze von 0,1 cem Kaliumstearat zu bleiben. Um zu prüfen, ob Anwesenheit von organischer Substanz, besonders Humussubstanzen die Titration beeinflussen, bestimmten wir die Härte in moorigen Wässern im Wasser selbst und im geglähten Trockenrückstand. Die Abweichungen waren verhältnismäßig gering. Quantitative gravimetrische Bestimmungen haben wir nur vereinzelt ausgeführt, weil

sie nicht nur äußerst zeitraubend sind, sondern auch durchaus nicht immer Werte ergeben, an die man unbedingt glauben muß.

So gab z. B. die Analyse eines artesischen Wassers: Gesamthärte 17,4 statt 17,6, Kalkhärte 9,9 statt 10,1 und diejenige eines anderen artesischen Wassers Gesamthärte 17,9 statt 17,85, Kalkhärte 9,9 statt 10,04 bei gewichtsanalytischer Bestimmung. Die Bestimmung der Gesamtbasen eines künstlichen Wassers ergab 25,5 statt 25,6. Die Gesamthärte eines humushaltigen Wassers wurde zu 18,76 ermittelt, nach dem Glühen hatte der Rückstand eine Härte von 18,48. Ein anderes Wasser gab 10,36 und 10,08.

Um nun noch eine psychologische Selbstbeeinflussung auszuschalten, analysierten wir unabhängig voneinander ein artesisches Wasser und ein Kesselwasser und erhielten folgende Resultate:

Analytiker	Artesisches Wasser		Kesselwasser	
	Bl.	J.	Bl.	J.
Gesamtalkalität . . . . .	14,55	15,12	ca. 11,8	11,06
Bicarbonatalkalität . . . . .	14,55	15,12	6,72	
Humate . . . . .			ca. 5,08	
Chloride . . . . .	1,90	1,68	18,70	18,54
Sulfate . . . . .	6,85	6,75	9,90	9,58
Gesamtsäuren . . . . .	23,30	23,55	40,40	39,18
Gesamthärte . . . . .	17,40	17,10	10,65	11,04
Kalkhärte . . . . .	8,95	8,93	5,2	5,66
Alkalien . . . . .	6,00	6,16	31,65	31,02
Gesamtbasen . . . . .	23,40	23,26	42,30	42,06
Sulfat und Bicarbonat . . . . .	21,40	21,87		

Wie man sieht, stimmen die Resultate genau genug überein, um ein klares Bild über die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Substanzen zu erhalten. So ist z. B., wie bereits oben hervorgehoben, beim artesischen Wasser die Gesamthärte nicht äquivalent der Summe Sulfat + Alkalinität, sondern um 4° kleiner. Säuren und Basen stimmen beim artesischen Wasser gut überein. Beim Kesselwasser sind ca. 2° Säuren weniger gefunden worden. Das kann teils am schlechten Umschlag der Methylorange liegen, teils in der Anwesenheit von Säuren, wie z. B. der Kieselsäure, welche mit Methylorange nur partiell reagiert. Sollten Chlorate auch in konz. Kesselwässern auftreten, und das scheint wohl der Fall zu sein, dann können diese auch den Fehlbetrag mit verschulden helfen.

Die Genauigkeit der Analyse hängt natürlich mit dem richtigen Feststellen des Endpunktes der Titration zusammen, daher möge hier noch einiges darüber angefügt werden. Die Schärfe des Farbumschlages scheint mit den gegenseitigen Mengenverhältnissen der verschiedenen Erdalkalisalze zu schwanken. Zuweilen ist derselbe leicht zu fassen, zuweilen schwerer, immer kann man aber beobachten, daß ein Punkt eintritt, an dem das schneller oder langsamer vor sich gehende fast vollständige Verblässen der auftretenden Färbung einer sich hartnäckiger haltenden starken Rosanance Platz macht. Man verfährt dabei am besten so, daß man immer

0,1 cem Stearat zugibt, und wenn man den Punkt für erreicht oder richtiger überschritten hält, 0,05 bis 0,1 cem in Abzug bringt.

Was nun noch die Schnelligkeit der Ausführung der Analyse betrifft, so sind die Operationen von uns so ausgearbeitet worden, daß fast alles Filtrieren wegfällt. Nur bei der getrennten Bestimmung des Kalkes muß filtriert werden, alle übrigen Bestimmungen bestehen in direkten Titrationen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß man auch ganz passable Werte erhält, wenn man die Titrationen in den Wässern in der Form und Konzentration vornimmt, in welcher sie gerade erhalten werden, also das Konzentrieren wegläßt. Natürlich muß man dann die freie Kohlensäure durch Durchblasen von Luft verdrängen. Oft, vielleicht auch in den meisten Fällen wird die vereinfachte Ausführung bereits genügen, für die schnelle Kontrolle der im Kesselbetriebe zirkulierenden Wässer nach der Tropfenmethode, deren oben Erwähnung getan war, reicht sie vollkommen aus.

Riga, März 1909.

Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.