

Daß die schwarze Farbe der Filter verd. Säuren und Alkalien widersteht und durch diese nicht verändert wird, konnte ich bei obigen Versuchen auch beobachten. Ja, selbst die eine kurze Zeitlang währende Einwirkung — Filtration — einer 25%igen Salzsäure und 25%igen Ammoniaklösung war auf die Farbe der Filter ohne Einfluß.

Auch die Filtrationsgeschwindigkeit der schwarzen Filter wurde bestimmt und mit der der Filter Nr. 589, Schwarzbändern, verglichen. In einem kleinen langgestielten analytischen Trichter wurde ein Rundfilter, Nr. 589 — Durchmesser 9 cm — gegeben, mit destilliertem Wasser benetzt und genau an die Wandung des Trichters angepaßt. 500 ccm kaltes destilliertes Wasser brauchten zum Durchfluß — 4 Bestimmungen mit demselben Filter nacheinander ausgeführt — 5'52¹/₂', 6'51⁴/₅', 7'17¹/₅', 7'35" im Mittel = 6 Minuten 54 Sekunden. Derselbe Versuch wurde auf ganz dieselbe Weise mit einem schwarzen Filter in demselben Trichter wiederholt. 500 ccm kaltes destilliertes Wasser benötigten zum vollkommenen Durchfluß: 5'50", 6'18³/₅", 6'43³/₅", 7'11¹/₅" im Mittel = 6 Minuten 30 Sekunden.

Die Filtrationsgeschwindigkeit der beiden Filter ist daher beinahe vollkommen gleich.

Filter			Filter		
9 cm schwarz Nr. 551.	9 cm weiß Nr. 589.	Diffe- renz	9 cm schwarz Nr. 551.	9 cm weiß Nr. 589.	Diffe- renz
%	%		%	%	
15,77	15,63	0,14	—	—	—
15,84	15,84	—	—	—	—
15,65	15,58	0,07	14,80	14,68	0,12
15,48	15,56	0,08	15,81	15,79	0,02
15,14	15,10	0,04	15,65	15,89	0,24
17,21	17,37	0,16	15,12	15,06	0,06
16,07	16,04	0,03	15,33	15,56	0,23
16,27	16,22	0,05	15,70	15,81	0,11
16,13	16,22	0,09	Höchste Differ.	0,24	
17,73	17,60	0,13	Ger. Differenz	0,02	
Höchste Differ.	0,16		Mittel . . .	0,13	
Ger. Differenz	0,03		Knochen- mehl	31,36	31,41
Mittel . . .	0,087				0,05
17,01	17,05	0,04			
16,66	16,58	0,08			
16,82	16,92	0,10			
*18,91	*18,93	0,02			
*18,51	*18,62	0,11			
19,24	19,25	0,01			
Höchste Differ.	0,11				
Ger. Differenz	0,01				
Mittel . . .	0,06				

Gesamtphosphorsäure
in Thiomannitell

* Filtration mit doppelten Filtern.

[A. 129.]

Über die Enthärtung des Wassers.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut Hamburg [Direktor Professor Dr. Dunbar; Abteilungs-vorsteher Professor Dr. Kister].)

Von Dr. H. NOLL.

Die Enthärtung des Wassers ist in letzter Zeit des öfteren besprochen worden. Ein sehr beachtens-

wertes Verfahren, welches kürzlich von P. Dra w e¹) in Vorschlag gebracht worden ist, möchte ich in einigen Punkten nicht unbesprochen lassen. Der Gang, den Dra w e empfiehlt, lautet folgendermaßen: „200 ccm kaltes Rohwasser werden mit 50 ccm gesättigtem Kalkwasser, dessen Gehalt bei jeder Versuchreihe auf das genaueste bestimmt werden muß, in einen 250 ccm Meßkolben gebracht und diese Mischung auf dem Drahtnetze nahe zum Sieden erhitzt. Nach dem Wiedererkalten und dem meist erforderlichen Auffüllen zur Marke (da nichts verdampft ist), wird der Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter gegossen. 200 ccm des Filtrates werden in einer Porzellanschale mit 1/10-n. Salzsäure und Methyloange genau neutralisiert. Hierzu seien b ccm erforderlich; a ccm 1/10-n. CaO seien in 50 ccm des angewandten Kalkwassers enthalten.

Zu der in der Porzellanschale befindlichen soeben neutralisierten Lösung gibt man 20 ccm 1/10-n. Sodalösung und erhitzt über freier Flamme bis zum beginnenden Sieden. Dadurch wird der an Schwefelsäure, Chlor und Salpetersäure gebundene Kalk gefällt. Diese Kalksalze haben dreifachen Ursprung; sie stammen 1. aus dem ursprünglich im Rohwasser enthaltenen, 2. aus dem überschüssig zugesetzten und durch obige b ccm 1/10-n. Salzsäure neutralisierten Kalkwasser, 3. aus der Umsetzung des Kalkwassers mit den Magnesiumsalzen und freien Mineralsäuren. Diese Überlegung ist für die Ausrechnung erforderlich.

Der Inhalt der Porzellanschale wird alsdann quantitativ samt dem Niederschlage in einen sauberen 250 ccm-Meßkolben gespült, abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein Faltenfilter gegossen. Vom Filtrat, das genügend Methyloange enthält, werden 200 ccm abgemessen und der Überschuß an Soda durch 1/10-n. Salzsäure gemessen. Die hierzu verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter sei gleich c.

Unter Berücksichtigung der bei diesem Verfahren eintretenden Umsetzungen durch die Titrationen, sowie der mehrfachen Verdünnungen des Rohwassers berechnet sich aus den Zahlen a, b und c der Verbrauch und demgemäß der Zusatz für 1 cbm Rohwasser zu

$$(4a - 5b) \cdot 3,5 \text{ g CaO und} \\ (20 - b - \frac{5}{4}c) \cdot 33,1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

Aus diesen 100% Chemikalien lassen sich die Mengen der in der Praxis verwandten Stoffe mit geringerem Gehalt leicht berechnen.“

Dra w e bemerkte dann noch, daß die Fällungsmittel stets in genügendem Überschuß zugesetzt werden müßten. Die obigen Mengenverhältnisse sollen für Wasser bis zu 20 deutschen Härtedeagramen ausreichen. Bei härteren Wässern sollen diese mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1 + 1 verdünnt werden.

Bei Wässern mit Alkalicarbonaten, bei denen die Carbonathärte größer ist, als die Gesamthärte, soll sich diese Alkalität bei Bestimmung der Zahl b zeigen, und zwar soll b um die Zahl d zu groß gefunden werden. $d = (Hc - Hg)^{4/7,2}$). Hc bedeutet dabei Carbonathärte und Hg Gesamthärte. In den

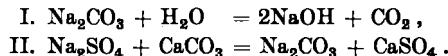
¹⁾ Diese Z. 23, 53 (1910).

²⁾ Diese Z. 23, 1262 (1910).

angegebenen Formeln soll daher b um die Zahl d verringert werden. Ich möchte zu dem Dra w e schen Verfahren bemerken, daß ich dieses für sehr brauchbar halte, da man praktisch mit befriedigender Genauigkeit die für die Enthärtung von Wässern nötigen Zusätze an Kalk und Soda feststellen kann. Nur kann ich mich nicht mit der von Dra w e angegebenen Korrektur bei Wässern, bei denen die Carbonathärte größer als die Gesamthärte gefunden wird, einverstanden erklären. Würde man z. B. bei einem solchen Wasser den Kalkzusatz feststellen und in der ersten Gleichung den gefundenen Wert für b um die Zahl d kürzen, so würde der Kalkzusatz zu groß ausfallen, da man beim Zurücktitrieren des überschüssigen Kalkwassers nicht allein den überschüssigen Kalk, sondern auch die durch Kalk aus den Bicarbonaten entstandenen Ätzalkalien mittitriert. Sobald man also nicht korrigiert, erhält man die Kalkmenge, die nötig ist, um die Calcium- und Magnesiumverbindungen auszufällen, sobald man aber korrigiert, stellt sich der Kalkzusatz zu hoch, da dann auch die Alkalicarbonate in die Ätzalkalien übergeführt werden, was bei dem angegebenen Verfahren wohl kaum beabsichtigt sein dürfte. Bei der zweiten Gleichung würde eine Korrektur für b auch nicht nötig sein, da bei Wässern, die neben Alkalicarbonaten auch permanenten Kalkhärte haben, was erfahrungsgemäß möglich ist, der Sodazusatz den vorhandenen Alkalicarbonaten entsprechend niedriger ausfallen würde; andererseits würde sich bei Wässern, die nur Carbonatverbindungen enthalten, ein negativer Wert für Soda ergeben, der die Menge der vorhandenen Alkalicarbonate anzeigen würde. Das Hamburger Leitungswasser und Grundwasser sind sehr geeignet, um diese Umsetzungen zu kennzeichnen. Das Grundwasser hat einen Alkalicarbonatgehalt in 1 l, der ungefähr 6 ccm 1/10-n . Schwefelsäure entspricht. Da das Leitungswasser sich aus ungefähr 3 Teilen filtriertem Elbwasser und 1 Teil Grundwasser zusammensetzt, so gelangen also kleine Mengen Alkalicarbonate hinein, die, da das Elbwasser permanente Kalkhärte hat, eine Verringerung des Sodazusatzes dem Elbwasser gegenüber in Gefolge haben muß. Beim Grundwasser, welches, abgesehen von Spuren Schwefelsäure, nur Carbonatverbindungen enthält, ergibt sich für den Sodazusatz ein negativer Wert, der pro 1 l 6,25 ccm 1/10-n . Säure entspricht, aus welchen man die Alkalicarbonate berechnen kann. Die Ergebnisse des nach dieser Richtung hin mit dem Dra w e schen Verfahren angestellten Untersuchungen sind in Tabelle I wiedergegeben.

Zur Ermittlung des Kalk- und Sodagehaltes nach dem Dra w e schen Verfahren werden die Zusätze im Überschuß zugesetzt. Aus diesem Grunde ist die Ausfällung der Calcium- und Magnesiumverbindungen eine ziemlich vollständige. Die in Tabelle I angegebenen restierenden Mengen im Reinwasser sind so gering, daß sie praktisch nicht in Frage kommen. Sobald aber dem Wasser berechnete Mengen an Kalk und Soda zugesetzt werden, so stellen sich die Restbefunde an Kalk und Magnesia wesentlich ungünstiger. Es kann dies einerseits daran liegen, daß die Menge des zur Beseitigung der temporären Härte zugesetzten Kalkes zu groß oder zu klein war, andererseits wird durch die genau berechnete Menge an Soda die permanente Kalk-

härte wegen der eintretenden Gleichgewichtszustände nicht vollständig zur Ausscheidung kommen. Hierüber wurden Versuche mit Hamburger Leitungswasser und Grundwasser angestellt, die in Tabelle II zusammengestellt sind. Aus der ersten Rubrik sind die Befunde zu erkennen, die sich aus berechneten Mengen von Kalk und Soda ergeben, in der zweiten Rubrik diejenigen, bei denen wechselnde Mengen zur Verwendung kamen. Bei dem Grundwasser war der Zusatz an Kalk richtig getroffen worden. Wenn bei weiterem Zusatz an Kalk im Reinwasser keine Erhöhung des Kalzes eintrat, so lag das daran, daß der überschüssig zugesetzte Kalk durch die im Wasser vorhandenen Alkalicarbonate ausgefällt wurde. Beim Leitungswasser lagen die Befunde am günstigsten, wenn statt der berechneten Kalklösung von 18,5 ccm nur 16,75 ccm und statt 1,4 ccm 1/10-n . Sodalösung 2,0 ccm zugesetzt wurden. Der berechnete Kalkzusatz von 18,5 ccm erwies sich als etwas zu hoch, da nach dem Ausfällen der Carbonate mit Chlorbariumlösung noch ein Gehalt an Ätzkalk festgestellt werden konnte, die Erhöhung der Sodalösung von 1,4 auf 2,0 ccm geschah aus dem Grunde, um eine möglichst vollständige Umsetzung der permanenten Kalkhärte herbeizuführen. Der Sodazusatz darf nicht zu hoch bemessen werden, da sonst wieder Nachteile für den Kessel entstehen können. Basch³⁾ weist auf folgende sich im Kessel abspielende Vorgänge hin:



Der Vorgang der ersten Gleichung sei dadurch zu umgehen, daß der Sodazusatz genau geregelt werde, dagegen sei der Vorgang nach der zweiten Gleichung nicht zu vermeiden, dieser werde aber nur bis zu Gleichgewichtszuständen von statthen gehen.

Ristenpart⁴⁾ äußert sich auch günstig über das Dra w e sche Verfahren. Um die zu reichlich zugesetzten Mengen an Ätzkalk resp. an Soda festzulegen, wird von diesem eine Titration mit 2 Indikatoren, und zwar mit Phenolphthalein und Methylorange vorgeschlagen. Falls nur Carbonate vorhanden sind, wird bei Verwendung von Phenolphthalein nur die Hälfte an Säure verbraucht werden, wie bei der Titration mit Methylorange. Um also überschüssiges Kalkwasser zu vermeiden, soll der Zufluß so eingestellt werden, das $P < \frac{M}{2}$ oder

höchstens $= \frac{M}{2}$ wird. Ein zu reichlicher Sodazusatz gibt sich ebenfalls durch die absoluten Werte von $P = \frac{M}{2}$ kund, wobei Ristenpart die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurefreiem Wasser mit 1,68° in Betracht zieht. Dieser Wert dürfte aber oft wesentlich niedriger liegen, zumal, wenn viele Salze im Wasser vorhanden sind.

Meine Versuche haben also ergeben, daß für die Enthärtung von Wässern das von Dra w e angegebene Verfahren, den Kalk- und Sodazusatz praktisch zu ermitteln, sehr empfehlenswert ist.

³⁾ Diese Z. 22, 1909 (1909).

⁴⁾ Diese Z. 23, 392 (1910).

Eine dabei vorgeschlagene Korrektur bei der Berechnung des Sodazusatzes für Wässer, die Alkalicarbonate enthalten, ist unnötig, da durch die Alkalicarbonate bei Wässern, die temporäre und permanente Härte besitzen, der Sodazusatz sich ohne weiteres niedriger berechnet, wohingegen bei Wässern

mit nur temporärer Härte sich negative Werte ergeben, die ebenfalls eine Korrektur unnötig machen. Es empfiehlt sich, bei dem Draweischen Verfahren die berechnete Soda menge zu überschreiten, um dadurch eine vollständige Beseitigung der permanenten Härte herbeizuführen.

Tabelle I.

Herkunft des Wassers	Die Wasserproben enthielten:	200 ccm Wasser + a) ccm Kalk- wasser bis zum Sieden erhitzt und filtriert. Davon ent- sprechen 200 ccm 160 ccm Wasser	200 ccm des vom Kalk- niederschlage erhaltenen Filtrates wurden nach der Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl mit 20ccm $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung ver- setzt, auf 250 ccm aufge- füllt, bis zum Sieden erhitzt und in 200 ccm des Filtrates die nicht- verbrauchte Soda zu- rücktitriert. Befunde: mal $\frac{1}{4}$, entspr. 160 ccm Wasser		In Lösung ge- bliebene Mengen an Kalk und Mag- nesia nach der Behandlung mit Kalkwasser und Sodalösung	
			mg im Liter	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. HCl in ccm	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. HCl in ccm	ccm pro 1 Liter
I. Hamburg- Leitungs- wasser (Elb- wasser und Grund- wasser)	CaO: 72,0 MgO: 20,9 SO ₃ : 26,1 = 18,5 CaO	Versuch I: 11,4 Versuch II: 12,0	7,5 6,875	6,88 7,03	3,9 5,5	Spuren Spuren
II. Ham- burger Grund- wasser	CaO: 80,0 MgO: 12,96 SO ₃ : Spuren	Versuch I: 10,4 Versuch II: 10,4	10,6 10,6	6,25 6,25	1,4 3,9	Spuren 1,96

^{a)} 50 ccm Kalkwasser = 22,6 $\frac{1}{10}$ -n. CaO.

^{b)} n 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HC für die Neutralisation des überschüssigen Kalkwassers.

^{c)} n 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl für die Neutralisation der überschüssigen Sodalösung.

Tabelle II.

Enthärtung von Wässern mit berechneten und wechselnden Mengen von Kalkwasser und Sodalösung.
Kalkwasser 50 ccm = 22,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CaO; $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung.

Herkunft des Wassers	Ange- wandte Wasser- menge in ccm	Zugesetzte Mengen in ccm		Gefund. Mengen an CaO und MgO in dem enthärteten Wasser mg im Liter	
		Kalk- wasser	Soda- lösung	CaO	MgO

a) Berechnete Mengen:

Hamb. Grundwass.	200,0	21,2	0	10,0	7,2
Hamb. Leitungsw.	200,0	18,5	1,4	25,0	7,2

b) Wechselnde Mengen:

Hamb. Grundwass.	200,0	21,7	0	10,0	8,1
do.	200,0	22,2	0	12,5	5,4
do.	200,0	22,7	0	10,0	4,5
Hamb. Leitungsw.	200,0	18,5	1,6	20,0	5,4
do.	200,0	18,5	2,0	17,5	6,3
do.	200,0	18,5	2,5	15,0	4,5
do.	200,0	18,5	3,0	7,5	6,3
do.	200,0	18,5	3,5	5,0	5,4
do.	200,0	18,5	4,0	2,5	7,2
do.	200,0	16,75	1,4	22,5	8,1
do.	200,0	16,75	1,4	20,0	11,7
do.	200,0	16,75	2,0	10,0	8,2
do.	200,0	16,75	2,0	12,5	9,0
do.	200,0	15,5	1,4	22,5	8,1
do.	200,0	15,5	2,0	20,0	7,2

Notiz, betreffend das Farbenspiel des Alexandrits.

Von OTTO HAUSER.

(Eingeg. 21.4. 1910.)

Unter dem Namen Alexandrit ist eine Varietät des Chrysoberylls, $BeAl_2O_4$, verstanden, die sich dadurch auszeichnet, daß sie im Tageslicht sattgrün, im Scheine der gewöhnlichen künstlichen Lichtquellen dagegen kirschrot gefärbt ist. Es sind nun in letzter Zeit sog. synthetische Alexandrite in den Handel gebracht worden, die, wenn auch viel schwächer, ein ähnliches Farbenspiel zeigen. Da sich bei einer genaueren Untersuchung dieser Präparate bekanntlich herausgestellt hat, daß sie weder chemisch noch krystallographisch mit dem wirklichen Alexandrit identisch sind¹⁾, schien es mir wünschenswert, den Ursachen der auffälligen Farbenscheinung nachzugeben. Daß diese mit dem krystallographischen Molekül des Chrysoberylls nichts zu tun hat, wird sehr wahrscheinlich dadurch, daß sie einerseits bei den meisten Vorkommen dieses Minerals fehlt, und andererseits auch dadurch, daß sie sich in dem ganz andersartigen²⁾ Substrat — Korund — der künstlichen Steine in ähnlicher Weise erzielen läßt. Von den Produzenten der künstlichen Alexandrite wird die Herstellung derselben geheim gehalten³⁾.

¹⁾ Bauer, diese Z. 22, 2181 (1909).

²⁾ Chrysoberyll ist optisch zweiachsig, Korund einachsig.

³⁾ Bauer l. c.