

Unlöslichkeit des Bleies in kohlen- und schwefelsaure Salze enthaltenden natürlichen Wässern nur dadurch zu erklären, daß das Metall sich mit einer unlöslichen Schicht von Bleicarbonat und Bleisulfat bedeckt. Das Blei bleibt unlöslich auch in Wässern, welche nur solche Salze enthalten, die keine unlöslichen Verbindungen mit Blei bilden. Dieses mögen die folgenden von mir ausgeführten Versuche bestätigen:

I. 2 g blanke Bleispäne wurden mit 50 ccm chemisch reinem Wasser übergossen. Schon nach kurzer Zeit war eine Trübung der Flüssigkeit zu bemerken; nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit samt dem darin suspendierten weißen Niederschlag sorgfältig abgesehen, mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung mit 50%iger Schwefelsäure versetzt und abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entwichen. Das Gewicht des so erhaltenen  $\text{PbSO}_4$  betrug 0,013 g = 0,44% Pb.

II. 2 g blanke Bleispäne wurden mit 50 ccm einer ganz verdünnten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung (0,4 g schwefelsaures Natrium in 1 l chemisch reinem Wasser gelöst) übergossen. Nach 24stündigem Stehen war eine ganz geringe Trübung der Flüssigkeit zu bemerken. Die Flüssigkeit wurde abgesehen und wie oben behandelt. Das Gewicht des erhaltenen  $\text{PbSO}_4$  betrug 0,003 g.

III. 2 g Bleispäne wurden mit 50 ccm einer ganz verdünnten Ammoniumoxalatlösung (0,4 g pro Liter) behandelt. Nach 24stündigem Stehen blieb die Flüssigkeit vollständig klar, und beim Behandeln derselben mit Schwefelsäure wurden kaum bemerkbare Spuren des  $\text{PbSO}_4$  erhalten.

IV–VI. Auf ganz ähnliche Weise verhielten sich Bleispäne gegen 0,04%ige Lösungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

VII. Dagegen trübte sich beim Behandeln von 2 g Bleispänen mit 50 ccm einer 0,04%igen  $\text{NaNO}_3$ -Lösung die Flüssigkeit bald, und nach 24stündigem Stehenlassen wurden aus der Flüssigkeit nach dem Zufügen von Schwefelsäure 0,011 g  $\text{PbSO}_4$  erhalten.

Das Blei wurde also von einer 0,04%igen Natriumsulfatlösung etwas schärfer angegriffen als von solchen Salzlösungen, die mit Blei keine unlöslichen Verbindungen bilden. Und es genügt schon eine ganz geringe Menge irgendeines Salzes, die Oxydierbarkeit wie auch die Löslichkeit des Bleies im Wasser zu verhindern. Nur Salpeter bildet eine Ausnahme, da er selbst oxydierend wirkt.

Die oben angegebenen ersten 2 Versuche mit der Probe eines Schriftmetalles zeigten nun, daß auch Schriftmetall mit 80% Bleigehalt gegen Wasser sich genau so verhält wie metallisches Blei: während Flußwasser auf das Schriftmetall gar nicht wirkt, zeigt sich bei chemisch reinem Wasser schon nach kurzer Zeit seine zerstörende Wirkung. Es ist leicht einzusehen, daß Wasserdämpfe wie auch Luftfeuchtigkeit auf Schriftmetall [zerstörernd wirken müssen. Das wurde auch durch folgenden Versuch bestätigt.

Wie schon oben gezeigt wurde, blieben die Metallspäne auch nach längerem Liegen in Flußwasser unverändert und blank. Ein ganz anderes Verhalten war aber zu beobachten, wenn ich 3 g Metallspäne auf einem Uhrglase unter eine Glasglocke brachte, in der auch eine unbedeckte Kristallisationschale mit Wasser stand. Nach einigen Tagen bekamen die Späne an der Oberfläche einen ausgeprägten dunkelgrauen Anflug.

Es unterliegt also keinem Zweifel mehr, daß die nicht selten beobachtete Oxydation und nachfolgende allmähliche Zerstörung der Lettern nicht durch einen Gehalt an irgendwelchen Beimengungen verursacht, sondern hauptsächlich durch die Feuchtigkeit der Luft hervorgerufen werden, die das Blei oxydiert und somit auf das Schriftmetall zerstörernd wirkt. Der dabei sich bildende dunkelgraue Anflug bzw. graue Staubmasse besteht hauptsächlich aus Bleihydroxyd und in demselben eingeschlossenen Antimonpartikelchen. Das in den grauen Staubmassen durch Meyer und Schuster gefundene basische Bleicarbonat ist zweifelsohne sekundären Ursprungs. Das anfangs sich bildende Bleioxyd zieht mit der Zeit Kohlendioxyd aus der Luft an, wobei basisches Bleicarbonat entsteht.

Es war nun interessant, zu untersuchen, ob auch auf Schriftmetall mit geringerem Bleigehalt chemisch reines Wasser zerstörernd wirkt. Zu diesem Zwecke wandte ich

mich an eine Druckerei, die mir zwei verschiedene Proben Schriftmetall (A und B) lieferte. Das Schriftmetall A war teurer als B, es soll sich aber als Letternmetall, nach der Behauptung des Leiters der Druckerei, viel besser bewähren. Es wurden nun von beiden Proben je 2 g Metallspäne mit je 50 ccm chemisch reinem Wasser übergossen. Nach 24 Stunden blieb die Probe A ganz unverändert und blank. Die Flüssigkeit blieb völlig klar, und beim Behandeln derselben mit 50%iger Schwefelsäure wurden keine Spuren  $\text{PbSO}_4$  bemerkt. Ganz anders verhielt sich die Probe B. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit; nach 24 Stunden wurde die trübe Flüssigkeit abgesehen und wie oben behandelt. Das Gewicht des so erhaltenen  $\text{PbSO}_4$  betrug = 0,0092 g = 0,32% Pb.

Ich untersuchte nun die betreffenden zwei Proben und fand darin:

	A.	B.
Pb . . . . .	72,12	82,34
Sb . . . . .	24,55	14,29
Sn . . . . .	3,12	3,05
Cu, As . . . . .	Spuren	Spuren

Ich glaube nun behaupten zu können, daß die Haltbarkeit des Schriftmetalles um so größer ist, je geringer der Bleigehalt ist.

Die Reinigung der bleireichen Typen kann wahrscheinlich ohne Nachteil auch mit Flußwasser vorgenommen werden, nur muß die Aufbewahrung in einem trockenen Raume stattfinden; da aber beim Reinigen mit Terpentinöl oder Petroleum die Oberfläche der Typen vor der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit besser geschützt wird, als das beim Reinigen mit Flußwasser der Fall ist, so ist das Reinigen mit den genannten organischen Flüssigkeiten doch zu bevorzugen.

[A. 47.]

## Kritische Betrachtungen über die Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer und C. Blacher.

VON JULIUS ZINK und FRIEDRICH HOLLANDT.

Aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Bremen.  
Leitung: Obermedizinalrat Prof. Dr. Tjaden.

### II. Die Blachersche Methode.

(Eingeg. 21./4. 1914.)

Im Jahre 1907 hat Blacher<sup>1)</sup> eine neue Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers bekannt gegeben, die sich an die alte Seifenmethode anlehnt. Blacher benutzte eine alkoholische unter Zusatz von Glycerin hergestellte  $\frac{1}{10}$ -n. Stearinseifenlösung. Als Indicator diente Phenolphthalein, das sich bei einem geringen Überschuß der Seifenlösung infolge Hydrolyse des Kaliumstearats rot färbte. Die Stearatmethode zeigte jedoch verschiedene Mängel. Die Endreaktion war oft unscharf, namentlich wenn mehrere Erdalkalisalze gleichzeitig zur Titration vorlagen, wie dies bei der Wasseranalyse und bei der von Blacher vorgeschlagenen Sulfatbestimmung fast stets der Fall ist. Ferner veränderte die Stearatlösung schon bei verhältnismäßig geringer Temperaturenniedrigung ihren Wirkungswert infolge Ausscheidung von Seife.

Auch die Herstellung der Stearatlösung bereitete Schwierigkeiten, da die erforderliche Menge Stearinsäure (Blacher benutzte zuerst technische Stearinsäure, später die chemisch reine Stearinsäure von Kahlbaum) meist nicht in Lösung zu bringen war. Durch weitere Versuche haben Blacher und seine Mitarbeiter festgestellt, daß die erwähnten Übelstände zum Teil auf die Verunreinigung der Stearinsäure mit Palmitinsäure zurückzuführen sind. Die sogenannte reine Stearinsäure bestand zu gleichen Teilen aus Stearinsäure und Palmitinsäure. Die Anwesenheit von 2 Fettsäuren wirkt offenbar störend. Es war daher erfreulich, daß es Blacher und seinen Mitarbeitern gelungen ist, durch Benutzung der chemisch-reinen Palmitinsäure die Methode so zu vervollkommen, daß sie jetzt als brauchbar angesehen werden kann. Die reine Palmitinsäure von

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 22, 972 (1909); Chem.-Ztg. 32, 744 (1908); Rigasche Industr.-Ztg. 1907, 305.

Kahlbaum zeigt die oben erwähnten Mängel nicht, sie gibt eine beständige Seifenlösung, und die damit erzielten Umschläge lassen nichts zu wünschen übrig.

Die Kontrollbestimmungen Blachers mittels der Gewichtsanalyse ergaben, daß der Fehler der Methode in der Regel nicht mehr als 0,5 Härtegrade beträgt.

Wir haben sowohl die Stearatmethode, mit der wir immerhin zufriedenstellende Ergebnisse erzielten, wie auch die Palmitatmethode alsbald nach ihrem Bekanntwerden geprüft und können die Befunde Blachers und seiner Mitarbeiter bestätigen.

Über die Kaliumpalmitatmethode liegen erst wenige Beobachtungen vor.

Pflanz<sup>2)</sup> erwähnt, daß die Palmitatmethode vor den anderen bisher gebräuchlichen Methoden zur Härtebestimmung entschieden den Vorzug besitze, da sie neben bequemer und schneller Handhabung praktisch hinreichend genaue Resultate erbe. Die Differenzen zwischen der nach der Blacherschen Methode erhaltenen und der aus dem Calcium- und Magnesiumgehalt des Wassers berechneten Härte schwankten im allgemeinen zwischen 0,1–0,5 Härtegraden. Nur zweimal sind Unterschiede von 0,6 und 0,7 Härtegraden aufgetreten. Pflanz hält die Methode der weitgehendsten Anwendung fähig.

Herbig<sup>3)</sup> empfiehlt die Palmitatmethode als einfach und auch für weniger geübte Analytiker brauchbar.

Die Ausführung der Bestimmung ist nach Blacher im wesentlichen folgende:

„100 ccm Wasser werden mit 1 Tropfen 1%iger alkoholischer Lösung von Dimethylamidoazobenzol<sup>4)</sup> versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure titriert. Da der Indicator auch gegen Kohlensäure empfindlich ist, so nimmt die anfangs gelbe Lösung sehr bald eine rötliche Färbung an, die beim starken Schwanken (offenbar infolge Austretens der freien Kohlensäure) wieder verschwindet. Nähert man sich dem Neutralpunkte, so dauert es länger, bis die Lösung wieder gelb wird; man unterstützt am besten das Austreten der Kohlensäure, indem man mit Hilfe eines kleinen Gummigebläses Luft durch die Lösung preßt. Entfärbt sich die Lösung nicht mehr auf Gelb, so ist der Neutralpunkt erreicht. Übrigens ist dieser auch in Gegenwart von Kohlensäure bemerkbar, indem der erste überschüssige Tropfen Mineralsäure einen deutlichen Stich ins Violette hervorruft, bis zu welchem auch bei gleichzeitigem Austreten von Kohlensäure immer titriert werden muß. Danach ist die Lösung von selbst kohlenstofffrei, und man stumpft den geringen Säureüberschuß am besten durch etwa  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholisches Kali ab, indem man davon so viel zugibt, daß zuerst das Dimethylamidoazobenzol (der Stich ins Violette) verschwindet, und eine ganz schwache alkalische Reaktion des Phenolphthaleins eben auftritt. Hierauf gibt man die Kaliumpalmitatlösung unter Umschwenken hinzu, bis eine ganz deutliche und nicht zu schwache Phenolphthaleinreaktion erscheint. Die erhaltenen Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Palmitatlösung geben, mit 2,8 multipliziert, die Gesamthärte des Wassers in deutschen Graden.“

Zu dieser Ausführungsform bemerken wir folgendes: Die Benutzung von Dimethylamidoazobenzol an Stelle von Methylorange ist, wie bereits Pflanz hervorgehoben hat, nicht unbedingt erforderlich. Man erhält mit Methylorange fast die gleichen Resultate. Trotzdem empfehlen wir, Dimethylamidoazobenzol beizubehalten, da bei der Titration mit der Palmitatlösung der Übergang von Rein gelb in Rot schärfer zu erkennen ist, als von Orange gelb in Rot.

Es gelingt ferner nicht durch bloßes Umschwenken, die bei der Neutralisation frei gewordene Kohlensäure so vollständig zu entfernen, wie es zur Erzielung einwandfreier Resultate notwendig ist. Man verbraucht in solchen Fällen beim Einstellen auf den Phenolphthaleinneutralpunkt mehr Natronlauge bis zum Auftreten der Phenolphthaleinrötung, als dem vorhandenen geringen Säureüberschuß entspricht.

<sup>2)</sup> Mitteil. aus der Kgl. Landesanstalt für Wasserhygiene 1903, Hft. 17, 1903.

<sup>3)</sup> Färber-Ztg (Lehne) 24, 98–101; Angew. Chem. 26, II, 423 (1913); Chem.-Ztg. Report. 37, 599 (1913).

<sup>4)</sup> Blacher bezeichnet den Indicator aus praktischen Gründen Ersatzmethylorange.

Wir haben daher die freie Kohlensäure stets durch längeres Kochen aus der schwachsauren Lösung ausgetrieben, da diese Maßnahme wesentlich sicherer und einfacher ist, als das von Blacher empfohlene Durchleiten von Luft, insbesondere wenn man mehrere Bestimmungen gleichzeitig auszuführen hat.

Die Anwesenheit von Bicarbonaten bedingt übrigens, wie wir uns überzeugt haben, nur ganz geringe Unterschiede, daher ist auch die Beseitigung der Carbonathärte des Wassers vor der Titration mit der Palmitatlösung nicht unbedingt erforderlich, wie die nachstehenden Versuche zeigen:

	Wasser mit HCl neutralisiert und gekocht. Dann mit NaOH auf den Phenolphthaleinneutralpunkt eingestellt.	nicht mit HCl neutralisiert und nicht gekocht. Direkt auf den Phenolphthaleinneutralpunkt eingestellt.
	gefunden	gefunden
1.	2,54 Härtegrade	2,61 Härtegrade
2.	7,70 „	7,83 „
3.	11,68 „	11,82 „
4.	11,82 „	11,82 „
5.	14,90 „	14,90 „
6.	31,50 „	31,62 „

Nr. 1 enthielt 35,2 mg freie Kohlensäure.

Es ergab sich ferner, daß der Endumschlag beim Titrieren mit der Palmitatlösung am deutlichsten und schärfsten zum Vorschein kommt, wenn man die kohlenstofffreie, gegen Phenolphthalein schwach alkalische Lösung mit einem Tropfen Salzsäure gerade bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinrötung versetzt. Jedenfalls darf sie keinen Stich ins Rötliche mehr zeigen, da sonst beim Titrieren mit der Palmitatlösung die Rotfärbung allmählich auftritt. Diese Vorsichtsmaßregel hat übrigens Blacher bereits früher bei der Stearatmethode empfohlen. Ferner darf man nicht zu schnell titrieren, damit die beim Zugesetzen der Palmitatlösung jedesmal auftretende Rotfärbung wieder vollständig verschwindet. Auf diese Weise gelingt es, scharfe Endumschläge zu erhalten. Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich demnach unter Berücksichtigung der oben erwähnten Umstände folgendermaßen:

100 ccm Wasser (bei sehr harten Wässern entsprechend weniger) werden nach Zusatz eines Tropfens Dimethylamidoazobenzol mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure bis zur deutlichen Rötlichviolett färbung versetzt und hierauf 10 Minuten gekocht. Man kühlt rasch ab, setzt ca.  $\frac{1}{2}$  ccm einer 2%igen Phenolphthaleinlösung hinzu, dann  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bis zum Auftreten einer schwachen Phenolphthaleinrötung, und sodann nochmals  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure, bis die Phenolphthalein färbung gerade verschwindet, und die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Hierauf titriert man mit der Palmitatlösung langsam unter Umschütteln bis zur deutlichen und bleibenden Rotfärbung.

Eine besondere Beachtung erfordert die Titerstellung.

Nach Blacher bestimmt man den Titer in sehr einfacher Weise mittels Kalkwasser.

Er neutralisiert 10–20 ccm Kalkwasser, die er vorher mit kohlenstofffreiem, destilliertem Wasser verdünnt bei Gegenwart von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure, und titriert hierauf ohne weiteres mit der Palmitatlösung. Will man, wie Blacher angibt, sehr genau arbeiten, so stellt man zunächst unter Zusatz von Dimethylamidoazobenzol auf den Neutralpunkt ein.

Wir haben die Titerstellung in verschiedener Weise und unter Benutzung verschiedener Salze ausgeführt, worüber nachstehende Tabelle Aufschluß gibt.

Titerstellung mit verschiedenen Salzlösungen.

Indicator	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>
Methylorange	2,77	2,80	2,75	2,78	2,75	2,76	nach Blacher nur mit Phenolphthalein	
Dimethylamidoazobenzol	2,76	2,75	2,73	2,73	2,76	2,80	2,72	2,71

Es erscheint empfehlenswert, die Titerbestimmung unter denselben Bedingungen vorzunehmen, wie die Härtebestim-

mung. Bei der Titerstellung nach Blacher erhielten wir stets niedrigere Werte als bei der genauen Einstellung mittels Carbonaten, Chloriden und Sulfaten der alkalischen Erden. Es ist ferner ziemlich gleichgültig, welche Base man zur Titerstellung benutzt, da sowohl mit Calcium- als auch mit Magnesium- und Bariumsalzen für sich und in

Gemischen annähernd übereinstimmende Werte erhalten werden.

Ein Gemisch von  $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$  verbrauchte 11,23 ccm Seifenlösung gegen 11,35 der berechneten Menge. Bei Anwesenheit von  $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{BaCl}_2$  wurden 13,63 ccm statt der berechneten 13,72 ccm verbraucht.

Härtegrade

Die Blachersche Methode ergab gegenüber der Gewichtsanalyse	± 0	0,0—0,2	0,21—0,4	0,41—0,6	0,61—0,8	0,81—1,0	Gesamtzahl
Höhere Werte in . . . . .	2	24	15	9	3	1	54 Fällen
Niedrigere Werte in . . . . .	—	36	31	17	11	4	99 „
Gesamtzahl der Proben . . . . .	2	60	46	26	14	5	153 „
Prozente . . . . .	1,30	39,21	30,06	16,99	9,15	3,26	—

Die Ergebnisse der Palmitatmethode sind, unter Berücksichtigung des oben Erwähnten, ganz ausgezeichnet, wie aus vorstehender Zusammenstellung hervorgeht.

Von 153 im Vergleich mit der gewichtsanalytisch ermittelten Härte ausgeführten Bestimmungen zeigten 134 = 87,5% der Proben Unterschiede bis zu 0,6 Härtegraden.

Bei Wässern mit hohem Magnesiumgehalt erhielten wir ebenfalls gute Resultate. Eine Mischung von 1 Liter Weserwasser und 10 ccm Kali-Endlaugung ergab bei der gewichtsanalytischen Bestimmung:

- I. 215,40 Härtegrade
- II. 214,53 „

Zur Bestimmung nach Blacher wurden 25 ccm dieser Mischung angewandt und gefunden:

- I. 215,6 Härtegrade
- II. 216,7 „

Die Anwesenheit von Huminstoffen scheint die Resultate nicht zu beeinflussen. Störend wirkt jedoch ein Gehalt des Wassers an Eisen und Mangan, da diese Metalle Eisen- und Manganseifen zu bilden vermögen, wodurch die Härte zu hoch gefunden wird. Bei Gegenwart von Eisensalzen ist ferner die Einstellung auf den Phenolphthaleinneutralpunkt fehlerhaft, da die alkalische Reaktion erst dann bestehen bleibt, wenn alles Eisen ausgefällt ist. Die Eisenschwärzung reißt jedoch zuweilen auch Kalk- und Magnesiumsalze mit nieder, wodurch die Härte wiederum zu niedrig gefunden wird.

Wir empfehlen, bei Gegenwart von Eisen und Mangan das Wasser nicht auf den Phenolphthaleinneutralpunkt, sondern nach dem Kochen auf die gelbe Farbe des Dimethylamidoazobenzols einzustellen<sup>6)</sup> und hierauf direkt mit Palmitatl. zu titrieren. Aus dem vorhandenen Eisen- und Mangangehalt ermittelt man rechnerisch den Mehrverbrauch an Palmitatl. 1 mg Eisen und Mangan entspricht nach unseren Feststellungen 0,36 bzw. 0,35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Seifenlösung.

Es liegen somit bei der Palmitatmethode in dieser Hinsicht die gleichen Verhältnisse vor wie bei der Wartha-Pfeiferschen Methode. Bei Wässern mit geringem Eisen- und Mangangehalt kommen die dadurch bedingten Unterschiede in der Härte oft nicht zum Ausdruck, da sie innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden liegen, namentlich trifft dies bei der Methode von Wartha-Pfeifer zu.

Wie sich die Verhältnisse bei organisch gebundenem Eisen und Mangan gestalten, bedarf noch weiterer Aufklärung.

Unsere Versuche, die Blachersche Methode zur Bestimmung des Magnesiums im Filtrat der Kalkoxalatfällung zu benutzen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Die Anwesenheit größerer Mengen von Ammonsalzen verhindert den Phenolphthaleinumschlag. Die Entfernung der Ammonsalze würde jedoch wesentlich mehr Arbeit und Zeit erfordern, als die übliche quantitative Bestimmung des Magnesiums.

Schließlich bemerken wir noch, daß die Herstellung der

Palmitinseifenlösung nach der Blacherschen Vorschrift<sup>6)</sup> keinerlei Schwierigkeiten bietet. Die Lösung erwies sich als haltbar und titerbeständig. Zur Herstellung benutzten wir die chemisch reine Palmitinsäure von Kahlbaum, ohne dieselbe nochmals umzukristallisieren.

Helen Masters und Henry Llewellyn Smith<sup>7)</sup> haben ebenfalls Versuche über das Verhalten von Calcium- und Magnesiumsalzen gegen Seifenlösungen und die Bestimmung der Härte des Wassers angestellt und gefunden, daß die Seifen der gesättigten Fettsäuren zur Härtebestimmung besonders geeignet sind. Nach ihren Beobachtungen scheidet sich aus Kaliumpalmitat saure Seife ab. Kaliummyristat ist dagegen beständig und liefert auch mit Calcium- und Magnesiumsalzen zusammen genaue Resultate.

Es ist aus dem Referat nicht zu entnehmen, ob die genannten Autoren zu ihren Versuchen die nach der Blacherschen Vorschrift bereitete Seifenlösung benutzt haben. Das Original dieser Arbeit war uns leider nicht zugänglich.

Versuche mit einer der Palmitatlösung analog hergestellten Myristatlösung ergaben unter den gleichen Verhältnissen zwar brauchbare Resultate, doch haben wir den Eindruck gewonnen, als ob die mit der Myristatlösung erzielten Umschläge an Deutlichkeit zu wünschen übrig lassen. Vielleicht spielt auch hier der Reinheitsgrad der Myristinsäure eine Rolle. Bei der Titerstellung zeigten sich ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der Palmitatlösung. Es liegt somit vorläufig kein Grund vor, von der Palmitatlösung abzugehen.

Unsere Befunde mit der Myristatlösung sind nachstehend zusammengestellt.

Nr.	Härte berechnet aus dem Calcium- und Magnesiumgehalt des Wassers	Titrimetrisch mit Myristinseifenlösung ermittelt	Differenzen
1	5,90	5,24	-0,66
2	9,60	9,03	-0,57
3	11,40	11,52	+0,12
4	11,80	12,33	+0,53
5	11,90	11,83	-0,07
6	12,20	11,72	-0,48
7	14,30	13,45	-0,85
8	13,94	13,93	-0,01
9	14,80	14,22	-0,58
10	16,25	16,69	+0,44
11	27,49	27,23	-0,26

Blacher hat bereits 1907 darauf hingewiesen, daß sich die Kaliumpalmitatlösung auch zur Bestimmung des Sulfatgehaltes des Wassers verwenden läßt.

Er setzt zu 100 ccm des mit Salzsäure schwach ange-

<sup>6)</sup> 25,63 g Palmitinsäure werden in 250 g Glycerin und etwa 400 ccm 90%igem Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Hierauf setzt man Phenolphthalein hinzu und neutralisiert mit alkoholischem Kali bis zur schwachen Rotfärbung und füllt nach dem Erkalten mit 90%igem Alkohol zu 1 l auf.

<sup>7)</sup> Chemisches Zentralblatt 1913, II. 900.

<sup>5)</sup> Siehe Zentralblatt f. Pharmazie 1913, Nr. 22 u. 23 „Über die Anwendung des Dimethylamidoazobenzols als Indicator.“ von Paul Vasterling.

säuerten und zum Kochen erhitzten Wassers eine bestimmte Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Bariumchloridlösung, kocht auf etwa 50 ccm ein und titriert, ohne den Niederschlag abzufiltrieren nach dem Erkalten und Einstellen auf den Phenolphthaleinneutralpunkt mit der Palmitatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung:

Aus der Gesamthärte, der zugesetzten Menge Bariumchloridlösung und der Gesamthärte + dem Bariumchloridüberschuß ergibt sich die Menge der Bariumchloridlösung, die zur Fällung der Schwefelsäure verbraucht worden ist.

Unsere Versuche bestätigten die Brauchbarkeit der Methode, wie aus den nachstehenden vergleichenden Bestimmungen hervorgeht.

SO <sub>4</sub> -Bestimmungen.			
Nr.	Gewichtsanalytisch gefunden	Mit der Palmitatlösung gefunden	Differenzen mg
1	33,49	34,50	+1,01
2	56,29	58,03	+1,74
3	57,61	62,70	+5,09
4	64,03	69,70	+5,67
5	68,47	69,70	+1,23
6	76,38	81,43	+5,05
7	82,30	90,79	+8,49
8	96,46	102,03	+5,57
9	99,58	99,69	+0,11
10	101,60	100,36	-1,24
11	107,32	112,03	+4,71
12	107,48	110,50	+3,02
13	107,65	109,69	+2,04
14	110,38	105,95	-4,43
15	110,60	110,50	-0,10
16	112,59	119,03	+6,44
17	113,08	112,80	-0,28
18	231,20	226,90	-4,30
19	260,40	252,70	-7,70
20	264,30	262,57	-1,73
21	273,17	273,70	+0,53
22	278,10	280,80	+2,70
23	305,77	299,50	-6,27

Bei der Sulfatbestimmung haben wir stets den durch Bariumchlorid oder Bariumhydrat ermittelten Titer bei der Berechnung zugrunde gelegt. Es war dieses nicht unbedingt erforderlich, da, wie wir gezeigt haben, bemerkenswerte Unterschiede bei der Titration der einzelnen Basen nicht nachgewiesen werden konnten. Die Verhältnisse waren jedoch damals noch nicht genügend geklärt.

Die Werte sind nach den vorstehenden Befunden hinreichend genau, wenn man berücksichtigt, daß stets zwei Bestimmungen auszuführen sind. Bei Abwesenheit von Calcium und Magnesium erhielten wir annähernd die gleichen Resultate (wir benutzten die Filtrate von der Wartha-Pfeiferschen-Bestimmung).

Die Blachersche Methode ist nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen allen bisher gebräuchlich-titrimetrischen Härtebestimmungen, was Einfachheit der Ausführung und Genauigkeit der Resultate betrifft, überlegen. Sie wird ferner überall da anzuwenden sein, wo es sich um die Bestimmung der alkalischen Erden in wässrigen Lösungen handelt, die mit Phenolphthalein einwandfreie Umschläge zu geben vermögen. Wir gedenken, unsere Beobachtungen über die Anwendbarkeit der Methode fortzusetzen. [A. 74.]

## Über die Bestimmung des Proteidammoniaks.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 20./4. 1914.)

Zum Nachweise stickstoffhaltiger organischer Verbindungen in Trinkwasser hatte Vf. statt der ziemlich umständlichen Bestimmung des *Albuminoidammoniaks*, die wesentlich einfachere Bestimmung des *Proteidammoniaks* empfohlen<sup>1)</sup>. Obwohl für die hygienische Beurteilung eines

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. 41, 290 (1902). Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. II, 268.

Trinkwassers unter allen chemischen Untersuchungsverfahren eben jene Verfahren, welche bezüglich der Verunreinigung mit stickstoffhaltigen Abfallstoffen einen Einblick gestatten, die wichtigsten sein dürften, wurde das Verfahren der Bestimmung des Proteidammoniaks, meines Wissens nach, bisher in der Praxis kaum angewendet. In folgendem soll nun dieses Verfahren in weiterhin vereinfachter Form nochmals kurz beschrieben werden.

Das Wesen der Proteidammoniakbestimmung besteht darin, daß zur angesäuerten Wasserprobe Kaliumpersulfatlösung hinzugefügt wird, und dann nach dem Erwärmen, mit Umgehung des Destillierens, das abgespaltete Ammoniak in der Flüssigkeit selbst durch Farbenvergleich bestimmt wird.

Die Proteidammoniakbestimmung hat zwei Übelstände. Einerseits enthält auch das reinste käufliche Kaliumpersulfat, wenn auch in geringerer Menge als früher, immerhin noch etwas Ammoniumpersulfat, so daß das angegebene Umkrystallisieren aus warmer Kalilauge auch weiterhin nicht umgangen werden kann. Sollte sich aber die Proteidammoniakbestimmung einbürgern, so würde ja vollständig Ammoniakfreies Kaliumpersulfat käuflich erhältlich sein, und hierdurch dieser Übelstand von selbst entfallen. Andererseits hält sich die vorgeschriebene Kaliumpersulfatlösung schlecht. Eben deshalb wurde nun pulverförmiges Kaliumpersulfat genommen, weiterhin zum Ansäuern statt der früher vorgeschriebenen 0,2-n. Schwefelsäure, jetzt konzentrierte Schwefelsäure benutzt. Die Bestimmung des Proteidammoniaks kommt nunmehr in folgender Form zur Ausführung:

Man gibt in eine Kochflasche 100 ccm Untersuchungswasser, säuert mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an und streut in die Flüssigkeit nach Augenmaß 0,05 g reines, zu feinem Pulver zerriebenes Kaliumpersulfat; sollte die Flüssigkeit nicht sauer sein, so wird noch ein Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Die Flasche wird eine Viertelstunde lang auf dem Dampfbade erwärmt, dann die Flüssigkeit auf Zimmerwärme abgekühlt und tropfenweise mit 5 ccm gemischtem Reagens<sup>2)</sup> versetzt. Zu einer zweiten Probe von 100 ccm Untersuchungswasser wird auch 1 (2) Tropfen Schwefelsäure, 0,05 g Kaliumpersulfat und 5 ccm gemischtes Reagens hinzugefügt, endlich in diese Flüssigkeit so viel Ammoniumchloridlösung (1 ccm = 0,1 mg NH<sub>3</sub>) geträufelt, bis Farbgleichheit erreicht ist. So viele ccm Ammoniumchloridlösung hierzu verbraucht wurden, ebensoviel mg beträgt die Menge des Proteidammoniaks bezogen auf 1000 ccm Untersuchungswasser. — Es wurde gefunden, daß ganz reines natürliches Wasser kein Proteidammoniak enthält; die Grenze, über die hinaus ein Trinkwasser vom hygienischen Standpunkte aus zu bemängeln wäre, dürfte, wie schon früher gesagt, auf 1000 ccm Wasser bezogen 0,1 mg Proteidammoniak betragen.

Für die Bestimmung des Proteidammoniaks könnten sich dünnwandige, etwa 200 ccm fassende Kochflaschen, von der aus der Zeichnung ersichtlichen Form bewähren. Diese Flaschen können nämlich mit Verwendung eines entsprechend weiten Ringes bequem so tief in das Wasserbad eingesetzt werden, daß der Wasserdampf den ganzen unteren Teil der Flasche bestreicht. Um den Farbenvergleich auszuführen, wird dann eine zweite Flasche mit Untersuchungswasser usw. beschickt, und dann ohne Umfüllen der Flüssigkeit in ein anderes Gefäß der Farbenvergleich in den Kochflaschen selbst vorgenommen. Kochflaschen angegebener Form könnten auch bei anderen analytischen Arbeiten vorteilhaft benutzt werden, wo ein stetiges Erwärmen auf 100° erwünscht ist. Auch läßt es sich in diesen Flaschen sehr gut titrieren, da der Farbumschlag schärfer beobachtet werden kann, als z. B. im Erlenmeyerkolben.

<sup>2)</sup> Eine Mischung gleicher Raumteile Neßlersches Reagens und Seignettesalzlösung; vgl. a. a. O.

