

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 113—116

Aufsatzteil

24. April 1917

Beiträge zur Wasseranalyse. IV.¹⁾

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 29.1. 1917.)

XIII. — Die bei der maßanalytischen Kalkbestimmung mit Kaliumoleatlösung benötigte alkalische Seignettesalz-Lösung²⁾ hat, wie alle stark alkalischen Lösungen, den Nachteil, daß sie den Glasstöpsel der Aufbewahrungsflasche einkittet. Man kann dies auch hier wie bei der Natriumsulfidlösung³⁾ einfach durch einen Glycerinzusatz verhindern. Man mengt die nach Vorschrift bereitete Lösung mit dem gleichen Raumteile reinsten Glycerins. Von dieser glycerinhaltigen Lösung werden bei der Kalkbestimmung auf 100 ccm Wasser 10 ccm genommen.

Es wäre naheliegend, auch die Nessler'sche Lösung mit Glycerin zu bereiten. Dies ist aber nicht zulässig, da das Mercurijodid durch Glycerin eine Veränderung erleidet; es bildet sich nämlich Mercurojodid bzw. metallisches Quecksilber. Vorteilhaft ist es dagegen, die maßanalytische Natronlauge mit etwa $\frac{1}{2}$ Raumteil Glycerin zu mengen; der nicht einkittende Glasstöpsel schließt vollkommen: die Lauge bleibt kohlensäurefrei.

XIV. — Zur Bestimmung der bleibenden Härte wird bekanntlich das Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, wobei man das verdampfende Wasser recht oft annähernd durch destilliertes Wasser ersetzt, dann wird abgekühlt und auf ursprüngliche Raummenge gebracht, endlich die Härte des geseihten Wassers bestimmt⁴⁾. Heutzutage wird aber zumeist so verfahren, daß man aus der Alkalinität des Wassers die Carbonathärte berechnet (1 ccm 0,1-n. Säure auf 100 ccm Wasser = 2,8 deutsche Härtegrade) und diese dann von der Gesamthärte in Abzug bringt.

Verfasser möchte empfehlen, für die mit den neueren Verfahren erhaltenen Werte immer die von P. Soltisien, F. Hundeshagen und H. Klut bzw. von P. Drawe vorgeschlagenen Bezeichnungen Carbonathärte und Resthärte zu benutzen und nur für die durch das Kochverfahren erhaltenen, von diesen zumeist wesentlich verschiedenen Werte die alten Namen vorübergehende und bleibende Härte anzuwenden⁵⁾. Besonders bei Kesselspeisewasser könnte es angezeigt sein, im Analysenbefund einerseits die Carbonathärte und Resthärte, andererseits die vorübergehende und bleibende Härte anzuführen. — So war z. B. bei der Untersuchung des Leitungswassers das Ergebnis:

Carbonathärte	9,6°	Vorübergehende Härte	6,0°
Resthärte	0,5°	Bleibende Härte	4,1°
Gesamthärte	10,1°	Gesamthärte	10,1°

Bei überschüssiges Alkalibicarbonat enthaltenden Wässern könnten die Bezeichnungen Kalkmagnesiahärte und scheinbare Carbonathärte benutzt werden; die wahre Carbonathärte ist nämlich in diesem Falle mit der Kalkmagnesiahärte gleich. Der hier leicht irreführende Ausdruck Gesamthärte entfällt.

XV. — Wird von Brom nicht befreite Kaliendlauge in den Fluß geleitet, so kann durch die Bestimmung des Bromgehaltes des Wassers ein Rückschluß auf die Menge der hinzugelangten Endlauge gemacht werden. Die Kaliendlauge enthalten im Liter durchschnittlich etwa 3,5 g Brom. Das zur Beschreibung gelangende Verfahren erlaubt noch den Nachweis und die annähernde Bestimmung von 0,2 mg Brom. Es kann also schon das Hinzugelangen von 0,05 ccm bromhaltiger Endlauge zu 1000 ccm Wasser sicher erwiesen werden. — Zum Nachweise und zur Bestimmung des Broms dient das in dieser Zeitschrift beschriebene bromometer.

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 28, I, 22 [1915]; 29, I, 44 u. 218 [1916].

²⁾ Z. anal. Chem. 53, 414 [1914].

³⁾ Angew. Chem. 29, I, 219 [1916].

⁴⁾ Tiemann-Gärtner, Unters. u. Beurt. d. Wässer IV. Aufl. S. 92.

⁵⁾ Vgl. O. Mayer, Z. anal. Chem. 54, 289 [1915].

trische Verfahren⁶⁾), dessen Genauigkeit noch weiterhin gesteigert wurde:

Vom Untersuchungswasser werden 1000 ccm in einer Platingschale eingetrocknet. Der Rückstand wird mit 25 ccm Wasser benetzt und mit 25 ccm 50%iger Schwefelsäure in die a. a. O. beschriebene Vorrichtung gespült, welche jetzt die aus beigefügter Fig. 1 ersichtliche verbesserte Form erhielt. Es wird dann noch 5 g bromfreies Natriumchlorid⁷⁾ hinzugefügt und mit so viel Wasser nachgespült, bis die Raummenge der Flüssigkeit in der Vorrichtung etwa 125 ccm beträgt. In die Flüssigkeit wird eine kleine Messerspitze grobes Bimssteinpulver gestreut, die Chamäleonbürette eingepaßt und das Bromanreichern in a. a. O. beschriebener Weise vorgenommen. Von der Permanganatlösung genügen 3—5 ccm, je nachdem ein reines oder ein ziemlich viel organische Stoffe enthaltendes Wasser vorliegt; in die Auffangflasche werden einige Kubikzentimeter Wasser und 5 Tropfen verdünnte schweflige Säure gegeben. Aus der überdampften Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen und Versetzen mit Schwefelsäure die überschüssige schweflige Säure durch Kochen vertrieben und dann das endgültige Bromauftreiben wieder mit Permanganatlösung vorgenommen. Es erwies sich aber sehr vorteilhaft, vor dem Austreiben des Broms die Flüssigkeit mit etwa 0,1 ccm (2 Tropfen) starker Manganosulfatlösung (1:2) zu versetzen. In Gegenwart größerer Brommengen entsteht nämlich aus der reichlich verbrauchten Permanganatlösung in genügender Menge Mangan-Ion, ist aber die Brommenge, wie im gegebenen Falle, äußerst gering, so empfiehlt sich der vorgeschriebene Zusatz von Manganosulfat (nicht Manganochlorid). Das Hinzuträufeln der Permanganatlösung wird nun zur siedenden Flüssigkeit so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit vom gebildeten Manganosulfat eine ebengut sichtbare, blass rötlichbraune Färbung angenommen hat, die auch nach einige Minuten langem Kochen nicht mehr verschwindet. Das richtige Treffen des Endpunktes erfordert einige Übung.

Als Auffanggefäß benutzt man für die endgültig überdampfende Flüssigkeit ein viereckiges geschliffenes, etwa 30 ccm fassendes Fläschchen mit Glasstöpsel, in welchem sich 2—3 ccm Wasser und 1 ccm n. Natronlauge befinden; das Überdampfen wird mit kleiner Flamme solange fortgesetzt, bis das Fläschchen gut halb voll ist. Vom Tetrachlorkohlenstoff werden etwa 2 ccm, von der rauchenden Salzsäure 2—3 ccm genommen. Das Brommessen selbst erfolgt mit $\frac{1}{100}$ Arsentsrioxydlösung; als Endanzeiger werden 1—2 Tropfen wäßrige Jodlösung benutzt.

Erst wurden Versuche mit bromfreiem natürlichem Wasser und 5 g Natriumchlorid vorgenommen; der völlig farblose Tetrachlorkohlenstoff färbte sich schon nach dem Hinzufügen von 2 Tropfen wäßriger Jodlösung und 0,03 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Arsentsrioxydlösung nach dem Durchschütteln blaßrosenrot. Es wurden dann 1000 ccm Leitungswasser mit 10 ccm 100 fach verdünnter „Stauffter Endlauge“ (3,85 g Br im Liter), also mit 0,1 ccm unverdünnter Endlauge versetzt, und dann wurde die Brombestimmung in beschriebener Weise

⁶⁾ Angew. Chem. 28, I, 480 [1915].

⁷⁾ Auch das reinstes käuflische Natriumchlorid enthält oft Bromspuren. Am besten ist es, eine sicher bromfreie Natriumchloridlösung sich selbst zu bereiten: Man löst 25 g Natriumchlorid in 250 ccm Wasser, fügt 10 Tropfen verdünnte Salzsäure, einige Kubikzentimeter frisches Chlorwasser und etwas Bimssteinpulver hinzu, erhitzt über freier Flamme und hält die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis sie etwa zur Hälfte eingekocht ist. Nach dem Erkalten wird durch einen Wattebausch geseiht und auf 250 ccm verdünnt. Von dieser Lösung nimmt man 50 (ccm = 5 g NaCl) zu einem Versuche.

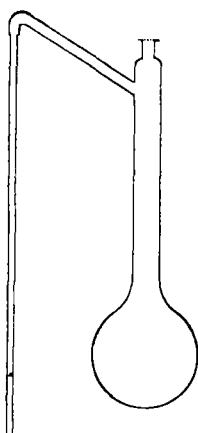


Fig. 1.

ausgeführt. Der Tetrachlorkohlenstoff war auch bei künstlicher Beleuchtung von gut sichtbarer, gelblicher Farbe; die verbrauchte $\frac{1}{100}$ n-Arsentrioxylösung war bei einigen Versuchen durchschnittlich 0,5 ccm. Die gefundene Brommenge ist also rund 0,4 mg, während die angewandte Menge 0,385 mg betrug.

XVI. — Um Jod nachzuweisen, dampft man 1000 ccm Wasser mit 0,5 g reinstem Natriumhydroxyd in einer Platschale möglichst zur Trockne. Den Rückstand trocknet man dann im Luftbade anfänglich bei 120° , später bei $160-180^\circ$. Die Schale wird nun behutsam über freier Flamme geglüht, bis die organischen Stoffe vollständig verkohlt sind; zu starken Glühen ist zu vermeiden. Das reichlich Natriumcarbonat enthaltende Salzgemenge wird mit 5 ccm heißem destilliertem Wasser ausgelaugt, die Lösung durch einen sehr kleinen Wattebausch in ein etwa 20 ccm fassendes Schüttelgläschchen mit Glasstöpsel gesieht, mit 5 ccm Wasser nachgewaschen, dann tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Aufhören des Aufbrausens versetzt. Die saure Flüssigkeit wird mit 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 1 Tropfen Natriumnitritlösung (1%) kräftig zusammengeschüttelt. Enthielten die 1000 ccm Wasser 0,01 mg Jod, so ist der Tetrachlorkohlenstoff bereits blaßrosenrot gefärbt. Aus der Stärke der Färbung läßt sich bei einiger Erfahrung die Menge des Jods schätzen⁸.

Um allenfalls vorhandenes Jod genau zu bestimmen, werden 1000 ccm Wasser mit 0,5 Natriumhydroxyd auf eine kleine Raummenge eingedampft; war bei der Prüfung auf Jod (siehe weiter oben) der Tetrachlorkohlenstoff nur sehr schwach gefärbt, so müssen einige Liter Wasser und in entsprechender Menge Natriumhydroxyd genommen werden. Der Rückstand wird mit heißem destilliertem Wasser verdünnt, die Flüssigkeit durch einen Wattebausch gesieht und mit so viel heißem Wasser nachgewaschen, bis die Raummenge der klaren Lösung etwa 100 ccm beträgt. Die Bestimmung des Jods erfolgt mit dem früher beschriebenen jodometrischen Verfahren⁹. Es wird also die erkaltete Flüssigkeit mit 1—2 Tropfen Methylorangelösung versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure genau gesättigt, 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure, ferner 2—3 ccm frisches Chlorwasser hinzugefügt, eine kleine Messerspitze Bimssteinpulver in die Flüssigkeit gestreut und etwa 10 Minuten lang heftig gekocht, bis etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit verdampft ist. Nach dem vollständigen Erkalten wird mit 5 ccm 25%iger Phosphorsäure angesäuert, 0,2 g reinstes Kaliumjodid zugesetzt und nach 15 Minuten langem Stehen im Dunkeln das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfatlösung geniessen. Ist das Untersuchungswasser jodfrei, so beträgt der Thiosulfatverbrauch höchstens 0,05 ccm; 1 ccm $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfatlösung = 0,1058 mg Jod.

Dieses Verfahren wurde nun noch weiter dahin verbessert, daß allenfalls vorhandenes Mangan keine Störung verursacht. Ist nämlich Mangan zugegen, so können Spuren davon in die Untersuchungsflüssigkeit gelangen; bei dem Kochen mit Chlorwasser wird dann das gebildete Mangandioxyd durch die überschüssige Salzsäure nicht sicher zersetzt, beim Kaliumjodidzusatz erfolgt also eine ungehörige Jodausscheidung. Eben deshalb gibt man zweckdienlich in die noch heiße ausgekochte Flüssigkeit 1—2 Tropfen 5%iger Oxalsäurelösung, wodurch natürlich das Mangandioxyd fast sofort zu Manganosalz umgewandelt wird, also keine Störung mehr verursachen kann. Besonders bei der Untersuchung jodhaltiger Mineralwässer, wo man die Jodbestimmung zumeist ohne Vorbehandlung mit Natriumhydroxyd unmittelbar mit 100 ccm Wasser vornimmt, darf das Hinzufügen von Oxalsäurelösung, bezugnehmend auf allenfalls vorhandenes Mangan, nie unterbleiben¹⁰; die störende Wirkung des Eisens wird durch den schon früher empfohlenen Phosphorsäurezusatz aufgehoben.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann 0,1 mg Jod schon genau,

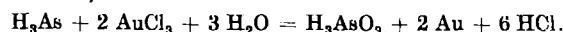
⁸) Nach längerem Stehen verblaßt die rosenrote Farbe, da das Jod durch die salpetrige Säure allmählich zu Jodsäure umgewandelt wird; durch Zusammenschütteln mit einem Tropfen $\frac{1}{100}$ -n. Arsentriflorylösung kann die Färbung wieder hervorgerufen werden.

⁹) Angew. Chem. 28, I, 496 [1915] und 29, I, 343 [1916].

¹⁰) Eine Urlaube aus Hainleite enthielt z. B. so reichlich Mangan, daß aus der zehnfach verdünnten Urlaube beim Kochen mit überschüssigem Chlorwasser in braunen Flocken, in verhältnismäßig großer Menge Mangandioxyd zur Abscheidung gelangte. Bei der Untersuchung solcher manganreicher Wässer seiht man die braune Flocken enthaltende Flüssigkeit durch einen kleinen Wattebausch, wäscht mit 10—20 ccm Wasser nach, erhitzt die gesiehte Flüssigkeit nochmals und hält sie 10 Minuten lang im Sieden; die Oxalsäurelösung wird jetzt erst hinzugeträufelt, um durch den Wattebausch nicht zurückgehaltene Mangandioxydspuren unschädlich zu machen.

einige Hundertstel Milligramm Jod noch mit annähernder Genauigkeit bestimmt werden.

XVII. — Zum einfachen und raschen Nachweis des Arsens im Wasser möchte Verfasser die folgende sehr empfindliche Probe in Vorschlag bringen, welche auch die Schätzung der gegenwärtigen Arsenmenge gestattet. Bei dieser Probe wird, wie bei der bekannten Probe von Gutzzeit, mit Zink und Säure Wasserstoffgas entwickelt, jedoch erfolgt der Nachweis des Arsens nicht mit starker Silbernitratlösung, sondern mit 1%iger Goldchloridlösung. Bekanntlich scheidet Arsenwasserstoff aus Goldchloridlösung fein verteiltes metallisches Gold von röthlichblauer Farbe ab¹¹:



Eben das Entstehen der röthlichblauen Färbung zeigt die Gegenwart von Arsen an. Antimon- und Phosphorwasserstoff verursachen ähnliche Färbungen, während durch Schwefelwasserstoff braunes Goldsulfid gebildet wird.

Bei Wasseruntersuchungen muß besonders an Schwefelwasserstoff gedacht werden (vgl. weiter unten); Antimon- und Phosphorwasserstoff kommen nur ausnahmsweise in Betracht. Die Ausführungsform der Probe ist dementsprechend so gewählt, daß die störende Wirkung des Schwefelwasserstoffs ausgeschaltet wird:

Vom Untersuchungswasser werden 100 ccm in einem Stehkolben von $120-130$ ccm¹² mit 10 ccm Schwefelsäure (siehe weiter unten) versetzt. Die warm gewordene Flüssigkeit wird vollständig abgekühlt, 2,5—5,0 g reinstes Zink eingeworfen, in den Kolbenhals sofort mit Bleisalzlösung behandelte Watte gestopft, zuletzt der Kolbenmund mit dünner weißer Leinwand verbunden (siehe Fig. 2). Auf die Leinwand wird nun aus einem Tropfläschchen unverzüglich so viel 1%ige Goldchloridlösung geträufelt, bis der ausgespannte Teil der Leinwand eben bis zum Rande benetzt ist. In Gegenwart von Arsen färbt sich der mit Goldchloridlösung benetzte Teil der Leinwand allmählich röthlichblau. Ist in 100 ccm Wasser 0,1 mg Arsentriflory zugegen, so bemerkt man das Verfärben schon nach etwa 5 Minuten, bei 0,01 mg nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde. Es können aber vom Arsentriflory 0,005 mg (also im Liter 0,05 mg) noch gut nachgewiesen werden, wenn man eine Stunde wartet und dann die Farbe der nach innen gekehrten Seite der Leinwand prüft.

Während des Versuches stellt man den Kolben ins Dunkle. Am besten läßt sich der Arsen nachweis bei künstlicher Beleuchtung ausführen.

Zur Darstellung arsenfreier Schwefelsäure verdünnt man in einer Platschale 100 ccm käufliche „reine“ Schwefelsäure mit dem gleichen Raumeil 1%iger Natriumchloridlösung, die man mit einem Tropfen wässriger Schwefeldioxydlösung versetzt hat, erhitzt und erhält so lange in kräftigem Sieden, bis das Wasser größtenteils verdampft ist, also die Raummenge der stark rauchenden, zurückgebliebenen Flüssigkeit beiläufig so viel beträgt, wie die der angewandten Schwefelsäure. Aus dem in der Schwefelsäure vorhandenen Arsentriflory (bzw. Arsentriflory) wird nämlich Arsentriflory gebildet, welches beim Erhitzen mit der gleichzeitig zur Entwicklung gelangenden Salzsäure sich verflüchtigt. Die von Arsen befreite Schwefelsäure enthält natürlich etwas Natriumhydroxulfat.

Arsenfreies Zink ist käuflich. Verfasser empfiehlt Zink in Stangen z. B. von Kahlbaum: Eine Zinkstange wird auf etwa 150° erhitzt und durch Hämmern am erwärmten Amboß zu 0,5 mm starkem Blech gestreckt. Das erwärme Zinkblech wird dann mit der Schere zu 1—2 mm breiten Streifen zerschnitten. Zu einem Versuch genügen 2,5 g von diesem, beim Abschneiden zu kleinen Ringen sich zusammenrollenden dünnen Zinkblechstreifen. Benutzt man gekörntes Zink, so nimmt man 5 g; das Arbeiten mit gekörntem Zink empfiehlt sich aber weniger.

Zur Darstellung der Goldchloridlösung löst man 1 g gelbes, kristallisiertes „Goldchlorid“ ($AuCl_3$, HCl , 4 H_2O) in Wasser zu 100 ccm.

¹¹) F. P. Treadwell, Analyt. Chemie I, VIII. Aufl., S. 251.

¹²) Die käuflichen Kochkolben von „100 ccm“ haben für gewöhnlich einen Fassungsraum von etwa 125 ccm.



Fig. 2.

Die zum Seihen des Gases benötigte Watte wird so hergestellt, daß man Verbändwatte mit 1%iger Bleizuckerlösung tränkt, die mit 1% Glycerin versetzt ist; die gut ausgerungene Watte wird bei gelinder Wärme getrocknet. Man wird zumeist beobachten können, daß bei den Versuchen der unterste Teil der Watte sich etwas bräunt, also störender Schwefelwasserstoff zurückgehalten wird¹³⁾.

Natürlich kann der Beweis der Gegenwart von Arsen nur erbracht werden, wenn die Probiermittel arsenfrei sind oder höchstens verschwindend kleine Mengen Arsen enthalten. Man wird also immer einen blinden Versuch mit den Versuchsmitteln ausführen. Nur wenn beim blinden Versuch die mit Goldchloridlösung benetzte Leinwand unverändert bleibt (wie bei den Versuchen des Verfassers), oder auch dann, wenn sie nur eine sehr geringe Verfärbung erleidet, bei der eigentlichen Probe dagegen eine kräftige rötlichblaue Färbung entsteht, kann man auf Arsen schließen, vorausgesetzt, daß kein Antimon- oder Phosphorwasserstoff zur Entwicklung gelangte.

Es möge nur noch bemerkt werden, daß bei der Goldchloridprobe ein Kupfervitriolzusatz, um die Wasserstoffentwicklung anzuregen, überflüssig ist, wenn man Zinkringe (siehe weiter oben) benutzt. Arbeitet man mit gekörntem Zink, so ist das Hinzufügen von 1 Tropfen 10%iger Kupfervitriollösung nötig.

Ist die Menge des Arsens äußerst gering, so dampft man 1000 ccm Wasser auf etwa 50 ccm ein, gibt zur erkalteten Flüssigkeit 10 Tropfen Schwefelsäure, schüttet die Flüssigkeit in den Kolben und wäscht mit so viel reinem Wasser nach, bis die Flüssigkeit etwa 100 ccm beträgt. Der Arsennachweis wird dann in beschriebener Weise ausgeführt.

Wünscht man die Menge des Arsens zu schätzen, so versetzt man Wasserproben von 100 ccm mit kleinen abgestuften Mengen Arsentrioxydlösung, führt die Goldchloridprobe aus und vergleicht die entstandenen Färbungen. Es empfiehlt sich bei der Arsenbestimmung durch Farbenvergleich die Einwirkungszeit in allen Fällen genau auf eine Stunde festzusetzen. Zweckmäßig ist es, die farbigen Leinwandscheiben im Dunkeln aufzubewahren, um gegebenenfalls die Arsenschätzung leichter vornehmen zu können. Eine bewährte Abstufung ist diese: 0,00, 0,01, 0,02, 0,05 und 0,10 mg As_2O_3 .

Um Abwasser auf Arsen zu prüfen, versetzt man eine Wasserprobe von 100 ccm mit 10 ccm Schwefelsäure, einer kleinen Messerspitze grobem Bimssteinpulver und einigen Kubikzentimetern Bromwasser, erhitzt über freier Flamme und hält die Flüssigkeit vom Aufkochen an gerechnet 10 Minuten lang in heftigem Sieden. Man kühlte die Flüssigkeit dann vollständig ab, ersetzt das verdampfte Wasser annähernd mit destilliertem Wasser und prüft auf Arsen mit der Goldchloridprobe. Enthält das Untersuchungswasser Sulfite, Thiosulfate oder Phosphite, so darf die Behandlung mit Bromwasser nie unterbleiben. Will man sich

davon überzeugen, daß die bei der Goldchloridprobe entstandene Färbung wirklich durch Arsenwasserstoff und nicht etwa durch Antimonwasserstoff verursacht wurde (Schwefel- und Phosphorwasserstoff gelangen nämlich aus einer auf Brom behandelten Untersuchungsflüssigkeit nicht zur Entwicklung), so benutzt man folgende Versuchsanordnung:

Man gibt in den Kolben von 120 bis 130 ccm Fassungsraum 100 ccm Untersuchungswasser bzw. die durch Eindampfen von 1000 ccm Wasser erhaltenen Flüssigkeit, fügt die Schwefelsäure hinzu, kühlte ab, wirft das Zink ein, stopft in den Kolbenhals mit Bleisalzlösung getränkte Watte, verbindet aber den Kolbenmund nicht mit Leinwand, sondern setzt sofort mit einem Korkstöpsel den aus beigefügter Fig. 3 ersichtlichen kleinen

Aufsatz ein, der mit Goldchloridwatte beschickt ist.

Dieser Aufsatz ist eine Glasröhre von 1 cm Weite, welche bis zu ihrem verjüngten Teil 5—6 cm lang ist. Zu unterst wird eine

13) Auch bei der Probe von Gutzzeit ist es daher stets vorteilhaft, statt der gewöhnlichen Watte mit Bleisalzlösung getränkte zu benutzen.

sehr kleine Menge (etwa 0,05 g) reine Watte gegeben, dann tränkt man etwa 0,1 g Watte mit Goldchloridlösung, indem man z. B. die Watte in einem sehr reinen Porzellanmörser mit dem Reiber knetet und die Goldchloridlösung hinzutropft; auf die angegebene Menge Watte genügen 3 Tropfen. Man kann die Watte auch durch Mangan mit einem etwas dickeren Glasstab auf einer Glasplatte mit der Goldchloridlösung tränken. Die Watte soll nämlich nur feucht und nicht triefend naß sein. Die getränkte Watte wird dann mit einem Glasstab in die Röhre geschoben und etwas angedrückt, bis sie an der Glaswand überall anliegt. Die Höhe des reinen Wattebausches betrage etwa 0,5, die der Goldchloridwatte 1 cm. In besonderen Fällen kann auch eine engere Röhre genommen werden, um die Empfindlichkeit der Probe noch weiterhin zu steigern.

Entwickelt sich Arsenwasserstoff, so gelangt das metallische Gold an der Berührungsfläche der Goldchloridwatte mit der reinen Watte zur Ausscheidung. Man wird beobachten können, daß z. B. in Gegenwart von 0,1 mg Arsentrioxyd nach etwa 10 Minuten sich ein dünner dunkelrötlich blauer Ring bildet, der an Breite allmählich zunimmt und zuletzt etwa 2 mm breit wird; in Gegenwart von 0,01 mg Arsentrioxyd entsteht nur in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ein faden-dünner Ring. Um während des Versuches einen sicheren Verschluß zu haben, stellt man die Vorrichtung in ein größeres Becherglas mit Wasser, wodurch auch das allenfalls Zustürmischwerden der Gasentwicklung verhindert wird, da sich der Kolbeninhalt nicht erwärmt; gegen Ende zu, wenn die Gasentwicklung zu träge geworden ist, kann man dagegen durch Nachfüllen von warmem Wasser die Gasentwicklung wieder anregen. Vor unmittelbarem Tageslicht ist die Goldchloridwatte zu schützen; besser führt man den Versuch bei künstlicher Beleuchtung aus, wodurch die Probe an Schärfe gewinnt, da die gelbliche Farbe der Goldchloridwatte bei künstlicher Beleuchtung fast ganz verschwindet. Man läßt die Gasentwicklung wenigstens eine Stunde im Gange; noch besser ist es zu warten, bis alles Zink gelöst ist, wozu einige Stunden erforderlich sind.

Da bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Goldchlorid arsenige Säure (und Arsensäure) gebildet wird, läßt sich das Arsen leicht nachweisen: Man entfernt den Aufsatz aus dem Stöpsel und tropft aus einer Tropfflasche Wasser in die Röhre; 30—40 Tropfen Wasser genügen. Die abtropfende, 1—2 ccm betragende gelbliche Flüssigkeit wird in einer Probierröhre aufgefangen, dann 0,2 g reines Eisenvitriol hinzugefügt. Die von fein verteiltem Gold dunkel gefärbte Flüssigkeit wird nach öfterem Zusammenschütteln nach $\frac{1}{4}$ Stunde durch einen sehr kleinen (etwa 1 ccm fassenden) Filter in eine andere Probierröhre geseiht; da aber die durchgeseihte Flüssigkeit anfänglich nicht klar ist, wird sie wiederholt (5—10 mal) auf das Filter zurückgegossen. Endlich meugt man die völlig klare, vom Ferriisen kaum merkbar gelblich gefärbte Flüssigkeit mit 5 Raumteilen Bettendorfscher Lösung¹⁴⁾ und erwärmt die farblose Flüssigkeit bis zum einmaligen Aufkochen. Es wird nun die in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde sich zeigende Braunfärbung beobachtet, womit der Arsennachweis einwandfrei erbracht ist. Es lassen sich 0,05 mg Arsentrioxyd noch sicher nachweisen. Zweckmäßig ist es, eine Gegenprobe auszuführen, indem man 2 ccm Wasser mit 3 Tropfen Goldchloridlösung und 0,2 g Eisenvitriol versetzt und die geseihte Flüssigkeit mit Bettendorfscher Lösung prüft. Man vergleicht dann die Farben der in den zwei Probierröhren befindlichen Flüssigkeiten¹⁵⁾.

XVIII. — Wurden alle Bestandteile in Wasser bestimmt, so empfiehlt es sich, die Richtigkeit der Analysenergebnisse im allgemeinen rechnerisch zu prüfen: Man teilt die gefundenen Mengen der Kationen und Anionen durch ihre Äquivalentgewichte, dann zählt man die Quotienten der Kationen für sich zusammen und die der Anionen ebenfalls. Die beiden Summen sollten eigentlich genau übereinstimmen, da aber auch die besten analytischen Ergebnisse mit unvermeidlichen Versuchfehlern behaftet sind, und diese Fehler sich beim Zusammenzählen nur teilweise ausgleichen, so muß ein kleiner Unterschied (1—2%) zwischen den beiden Endzahlen nachgesehen werden.

Wählen wir z. B. die Analyse eines schlechten Brunnenwassers. In folgenden Zahlenreihen sind die analytischen Ergebnisse, sodann

14) Vgl. Angew. Chem. 26, I, 143 [1913].

15) Die Goldchloridprobe könnte ihrer Einfachheit und Sicherheit halber nicht nur bei Wasseruntersuchungen, sondern auch in anderen entsprechenden Fällen, zum Nachweise und Schätzung des Arsens, vorteilhaft Verwendung finden.

die Äquivalentgewichte der in Frage kommenden Kationen und Anionen, endlich die Quotienten und deren Summen angegeben:

	In 1000 ccm Wasser	Aquiv.-Gew.	Quotienten.	
Calcium-Ion	119,8 mg	$\frac{1}{2}$ Ca ⁺⁺ = 20,0	5,99	
Magnesium-Ion	32,6 „	$\frac{1}{2}$ Mg ⁺⁺ = 12,2	2,67	
Natrium-Ion	42,5 „	Na ⁺ = 23,0	1,85	12,19
Kalium-Ion	65,6 „	K ⁺ = 39,1	1,68	
Hydrocarbonat-Ion. . .	468,5 mg	HCO ₃ ⁻ = 61,0	7,68	
Sulfat-Ion.	93,0 „	SO ₄ ²⁻ = 48,0	1,94	
Chlorid-Ion	40,2 „	Cl ⁻ = 35,5	1,13	12,28
Nitrat-Ion.	94,8 „	NO ₃ ⁻ = 62,0	1,53	

Ferro-, Mangano-, Ammonium- und Nitrit-Ion kommen nur dann in Betracht, wenn sie reichlicher zugängig sind. Kieselsäure ist zwar in jedem Wasser vorhanden, doch ist dies bei der Prüfung der Analysenergebnisse auf ihre Richtigkeit belanglos, da bei der Bestimmung der Alkalinität die Kieselsäure auf Methylorange wirkungslos ist; ebenso bleibt die im Wasser enthaltene freie Kohlensäure unberücksichtigt.

Zusammenfassung.

Um bei der Aufbewahrung stark alkalischer Lösungen das Einkitten des Glasstöpels zu verhindern, wird ein Glycerinzusatz empfohlen.

Die Benennungen Carbonathärte und Resthärte bzw. vorübergehende und bleibende Härte sind streng auseinander zu halten.

Es wurden für Wasseruntersuchungen dienende Verfahren angegeben, die den Nachweis und die Bestimmung geringerer Mengen von Brom, Jod und Arsen gestatten.

Hat man eine erschöpfende Wassernanalyse ausgeführt, so ist es im allgemeinen nützlich, das Ergebnis auf seine Richtigkeit rechnerisch zu prüfen. [A. 13.]

Die Änderungen des deutschen Patentgesetzes nach den Erfahrungen des Weltkrieges.

Von Patentanwalt Dr. JULIUS EPHEAIM, Berlin.

(Fortsetzung statt Schling von S. 112.)

Auch die Patente auf Herstellung pharmazeutisch verwendbarer Stoffe können durch eine zu enge Auslegung des Schutzes auf die Erzeugnisse in Mitleidenschaft gezogen werden. Nach den Ankündigungen in Frankreich kann man erwarten, daß die Patente auf die Herstellung pharmazeutischer Produkte noch mehr eingeengt werden, wie dies schon unter dem geltenden Patentgesetze der Fall ist, und daß ein Konkurrenzkampf mit Deutschland auf pharmazeutischen Gebieten beabsichtigt ist. Durch die Wahl besonderer Arzneiformen kann dieser Kampf besonders geführt werden. Hierbei würde es sich um eine Vermischung des Verfahrensergebnisses mit anderen Stoffen handeln, so daß also im Sinne der Strafsemente des Reichsgerichts keine unmittelbaren Erzeugnisse vorliegen würden. Die Arzneiformen könnten also nach Deutschland eingeführt werden.

Der Schutz der Erzeugnisse hat noch nach anderer Richtung Bedeutung. Bereits jetzt hat die Industrie der künstlichen plastischen Massen wie Acetylcellulose, Galalith u. dgl. besondere Wichtigkeit. Im Kriege hat man sich im großen Umfange an die Benutzung von Ersatzstoffen für Naturprodukte gewöhnt, zu welchem Zwecke die plastischen Massen besonders Verwendung finden. Die Herstellung von Gegenständen aus den Massen erfolgt vielfach im Auslande, von wo aus die verarbeiteten Erzeugnisse, z. B. Kämme, die einen großen Handelsartikel bilden, nach Deutschland eingeführt werden. Hierdurch kann das Recht des deutschen Patentinhabers beeinträchtigt werden, falls das Material der Gegenstände, also die plastischen Massen, im Auslande unter Verletzung der Patentrechte hergestellt werden. Mit derartigen Möglichkeiten muß aber in Zukunft eben gerechnet werden. Dementsprechend ergibt sich die Notwendigkeit, der Bestimmung eine Fassung zu geben, welche die Fälle deckt, in denen die Bearbeitung zwar die brauchbare Form gibt, das Material aber doch dem Gegenstande den Stempel aufdrückt und die Verwendbarkeit, wenn nicht ausschließlich, doch wenigstens zum großen Teil, vielleicht sogar ausschlaggebend beeinflußt. Die Fassung wird Schwierigkeiten bereiten, doch können Bedenken, wie sie für die Reichstagskommission 1891 maßgebend waren, eine zu weite Ausdehnung des Schutzes zu verhindern, heute kaum noch in Betracht

kommen. Die Furcht, daß der Patentschutz zu großen Umfang erlangen würde, und die Freiheit des Verkehrs in Gefahr käme, dürfte sich allmählich verloren haben. Außerdem kommt in Betracht, daß auch der deutsche Patentinhaber zur deutschen Industrie gehört, und der ihm zuteilwerdende Schutz wiederum der gesamten deutschen Industrie zugute kommt. Die deutsche Industrie würde also auch durch die Stärkung der Stellung des deutschen Patentinhabers gefördert werden, selbst wenn ein anderer deutscher Mitbewerber Unbequemlichkeiten durch das Bestehen des Patentschutzes erleidet würde. Unter diesen Umständen kann man ohne Bedenken auf die Regierungsvorlage von 1891 zurückgreifen und den Schutz aus dem Verfahrenspatente allgemein auf die Erzeugnisse nach demselben erstrecken, indem man die Beschränkung auf die „unmittelbaren“ Erzeugnisse fallen läßt. Man käme dann beispielsweise zu der Fassung:

„Ist das Patent für ein Verfahren erteilt, so erstreckt sich die Wirkung auch auf die durch das Verfahren, gleichgültig ob dasselbe in einem Herstellen, Bearbeiten oder Verarbeiten besteht, erhaltenen Erzeugnisse.“

3. Der Schutz von Verfahren zur Herstellung neuer Stoffe.

Um die Beweislast für die behauptete Verletzung von Patenten auf die Herstellung neuer Stoffe zu erleichtern, ist bestimmt, daß bis zum Beweise des Gegenteils jeder Stoff gleicher Beschaffenheit als nach dem patentierten Verfahren hergestellt gilt (Patentgesetz 1891, § 35 Absatz 2, Vorentwurf § 47 Absatz 3). Diese Bestimmung über die Beweisvermutung ist im Gesetze bei der Behandlung der Schadensersatzpflicht angeführt und bezieht sich also nur auf die Zivilverfolgung von Patentverletzungen. Da die Strafandrohung keine derartige Bestimmung über die Beweisführung enthält, gilt im Strafverfahren nicht die angeführte Beweiserleichterung. Das Strafverfahren wegen Patentverletzungen ist hiernach naamentlich bei chemischen Erfindungen, für welche die Beweiserleichterung in erster Linie bestimmt ist und besondere Bedeutung hat, wesentlich schwieriger als bei der Zivilklage. Soweit es sich um Verletzungen handelt, bei denen ausschließlich Deutsche beteiligt sind, führt dies im allgemeinen zu keinen wesentlichen Übelständen, denn im allgemeinen kommt man auch durch die Zivilklage zum Ziel. Anders ist aber die Sachlage, wenn das patentierte Verfahren im Auslande ausgeführt wird, und die patentverletzende Handlung dadurch begangen wird, daß die Erzeugnisse in Deutschland vertrieben werden. Die Mittelperson, welche die Einführung in Deutschland und den Verkauf besorgt, ist meist mittellos, so daß man mit einer Schadensersatzklage nichts erreicht. Auch wenn die Unterlassungsklage zum Siege führt, nutzt dies im allgemeinen wenig, denn es übernimmt dann eine andere Person den Vertrieb. In derartigen Fällen bleibt tatsächlich nur die Strafverfolgung übrig, wie auch die seltenen Fälle der Verurteilung zu Gefängnis wegen Patentverletzung ein derartiges Vorkommnis betreffen. Die Strafverfolgung ist aber dadurch erschwert und meist sogar unmöglich gemacht, daß der Beweis über die tatsächliche Anwendung des patentierten Verfahrens nicht geführt werden kann, weil ja die Ausführung im Auslande geschieht. Das einzige Hilfsmittel, um die Durchführung des Strafverfahrens und die Ahndung der Patentverletzung zu erreichen, besteht in der Ausdehnung der Beweisvermutung von der Zivilklage auf die Strafverfolgung. Die Gesetzesfassung kann keine Schwierigkeiten bieten, sobald man sich über die grundsätzliche Frage geeinigt hat.

Das einzige Bedenken, das gegen die Übernahme der Beweisvermutung in die Strafbestimmungen geltend gemacht werden kann, besteht darin, daß eine ähnliche Beweisvermutung dem Strafgesetze und dem Strafverfahren fremd ist. Diese Erwägungen können aber nicht gegen die Anwendung einer Bestimmung sprechen, wenn nur dieses eine Mittel zur Rechtsdurchsetzung geeignet ist. Die Patentverletzung nimmt unter den Delikten überhaupt eine Sonderstellung ein, so daß auch mit Rücksicht hierauf eine besondere Bestimmung zur Ermöglichung der Bestrafung nicht abgelehnt werden kann. Der Angeklagte ist auch durch die Annahme der Beweisvermutung durchaus nicht in seiner Verteidigung übermäßig beschränkt. Er kann sich der Beweisvermutung einfach dadurch entziehen, daß er das zur Herstellung des neuen Stoffes tatsächlich benutzte Verfahren bekannt gibt und den Nachweis über den Nichteingriff desselben in das patentierte Verfahren führt. Man kann auch nicht den Einwand erheben, daß der Importeur und der Agent oder der Kommissionär das Herstellungsverfahren nicht kennen. Gerade dieser Einwand soll durch die Beweisvermutung getroffen werden. (Schluß folgt.)