

Beitrag zur Wasseranalyse.

Von JULIUS ZINK und FRIEDRICH HOLLANDT, Bremen.

(Eingeg. 21./1. 1925.)

Berechnung der Salze.

Bei der Wasseranalyse war es früher vielfach üblich, die ermittelten Säuren und Basen zu Salzen zusammenzustellen, da man annahm, daß sie auch als solche im Wasser gelöst vorhanden sind. Man verfuhr hierbei entweder nach dem Vorschlag Bunsens, der sich auf die Löslichkeitsverhältnisse der Salze stützte und fügte die Säuren und Basen so zu Salzen zusammen, wie sie sich

die für Brauereizwecke dienen sollten, in erster Linie darauf an, die vorhandenen CaCO_3 - und MgCO_3 -Mengen scharf zu fassen. Nach vielen Versuchen glaubte er auf folgendem Wege zum Ziele zu gelangen. Er setzte zu dem Wasser so viel Kalkhydrat, als zur Bindung der Bicarbonatkohlensäure notwendig war, kochte eine Minute auf, filtrierte vom ausgeschiedenen kohlensauen Kalk ab und bestimmte im Filtrat den Restkalk. Unter Berücksichtigung des im Filtrat stets vorhandenen kleinen Anteils an gelöstem kohlensauen Kalk, den er als konstant annahm, glaubte er auf diesem Wege mit ziemlicher Genauigkeit die an Kohlensäure gebundenen Calcium- und

Die Analyse des Weserwassers vom 22. 12. 1921 ergab im Liter:

Milligramm	Millival	Berechnung der Salze					
		1. Nach der alten Methode		2. Nach Windisch		3. Im Gleichgewichtszustand	
Mg 32,53	2,67	MgCO_3 107,5	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 186,5	MgCO_3 22,89	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 39,9	MgCO_3 19,95	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 34,59
Ca 81,15	4,05	CaCO_3 0		CaCO_3 100,4	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 162,6	CaCO_3 35,92	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 58,14
Na 176,18	7,66	MgSO_4 7,2		MgSO_4 45,03		Na_2CO_3 71,99	Na HCO_3 114,1
	14,38	CaSO_4 181,7		CaSO_4 139,1		MgSO_4 31,17	
		MgCl_2 0		MgCl_2 65,92		CaSO_4 53,47	
CO_3 76,5	2,55	CaCl_2 76,58		CaCl_2 0		Na_2SO_4 105,58	
SO_4 134,1	2,79	NaCl 447,8		NaCl 447,4		MgCl_2 79,9	
Cl 320,6	9,04					CaCl_2 141,16	
821,06	14,38		820,8		820,7	NaCl 281,5	
						820,64	

etwa bei der Verdunstung des Wassers zur Trockne ergeben würden, oder nach dem Vorschlag von Fresenius, der dahin ging, zunächst stets die nach den damaligen Begriffen stärkste Säure mit der stärksten Base usw. zu verbinden. Auffallenderweise hatte die letzte Bindungsart am meisten Anklang gefunden, namentlich in der Mineralwasseranalyse. So sind denn auch im deutschen Bäderbuch von 1914 die aus den Ionen ermittelten Salze nach dem Schema $\text{K}^+ \dots \text{NO}_3^-$, $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}^-$, $\text{Ca}^{++} \dots \text{SO}_4^{--}$, $\text{Mg}^{++} \dots \text{CO}_3^{--}$ zusammengestellt; häufig begann man auch die Rechnung mit dem Mg-Ion und band zunächst Mg^{++} mit CO_3^{--} , dann Ca^{++} mit SO_4^{--} , endlich Na

Magnesiummengen festgestellt zu haben; Magnesiumcarbonat, das in Lösung bleibt und die an Schwefelsäure und Chlor gebundenen Calcium- und Magnesiummengen konnten dann leicht rechnerisch ermittelt werden. Die groben Fehler, die sich aus der ganz willkürlichen Bindung des Magnesiums und der Kohlensäure nach der alten Methode ergaben, waren allerdings auf diese Weise ausgemerzt, trotzdem können die nach Windisch ermittelten Salze keineswegs als richtig gelten, denn das beim Kochen ausfallende Calciumcarbonat ist durchaus kein Maß für das ursprünglich im Wasser vorhanden gewesene Calciumhydrocarbonat. Mit Recht bemer-

Die Analyse des Weserwassers vom 20. 8. 1923 ergab im Liter:

Milligramm	Millival	Berechnung der Salze			
		1. Nach der alten Methode		2. Im Gleichgewichtszustand	
Mg 40,7	3,347	MgCO_3 118,04	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 204,7	MgCO_3 27,62	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 48,1
Ca 81,5	4,075	CaCO_3 0		CaCO_3 39,9	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 64,6
Na 158,2	6,879	MgSO_4 32,9		Na_2CO_3 71,38	NaHCO_3 113,1
	14,301	CaSO_4 165,1		MgSO_4 41,87	
				CaSO_4 57,6	
CO_3 84	2,8	MgCl_2 0		Na_2SO_4 101,58	
SO_4 142,8	2,973	CaCl_2 91,49		MgCl_2 95,02	
Cl 302,4	8,528	NaCl 402,1		CaCl_2 134,8	
809,6	14,301		809,6	NaCl 239,8	
				809,5	

mit Cl^- . Es ist klar, daß bei diesen Berechnungsarten Mg fast stets zum weitaus größten Teil als MgCO_3 und Ca hauptsächlich als CaSO_4 erscheinen mußten; Bittersalz (MgSO_4) wurde nur dann gefunden, wenn ganz besonders viele Mg-Ionen neben vielen SO_4 -Ionen vorhanden waren und CaCO_3 in größeren Mengen nur dann, wenn der Gehalt an CO_3 -Ionen den Mg-Ionen-Gehalt wesentlich überstieg.

Auf das Unzutreffende und Willkürliche dieser Berechnungsart wurde bereits von verschiedenen Seiten hingewiesen. In letzter Zeit hat auch Windisch¹⁾ dazu Stellung genommen. Ihm kam es bei seinen Wässern,

ken Hintz und Grünhut²⁾, daß jeder dynamische Eingriff, wie ihn auch das Wegkochen der Kohlensäure darstellt, das chemische Gleichgewicht derart verschiebt, daß aus dem Zustand nach dem Eingriff nicht mehr auf denjenigen vor demselben geschlossen werden darf. Windisch hat überhaupt der neueren physikalisch-chemischen Anschauung, wonach wir annehmen müssen, daß die Salze in wässriger Lösung zum größten Teil in ihre Bestandteile gespalten sind, nämlich in elektropositive Ionen (Kationen) und elektronegative Ionen (Anionen), keine Rechnung getragen. Er steht dieser Theorie merkwürdigerweise ablehnend gegenüber. Seine An-

¹⁾ Wochenschrift für Brauerei 1914, Nr. 6—10.

²⁾ Deutsches Bäderbuch, 1907, S. LI.

Um die Auswirkung dieses Vorschlages vor Augen zu führen, haben wir die Salze mehrerer Wasserproben auf Grund des Gleichgewichtszustandes zusammengestellt und daneben zum Vergleich die

nach der alten Methode und in einem Falle auch die nach Windisch berechneten Salze angeführt. Um die ganze Rechnung nicht unnötigerweise zu erschweren, haben wir sie auf nur 3 Kationen und 3 Anionen beschränkt und K und Na als Na zusammengefaßt, Kieselsäure und Ammonium dagegen wegen ihrer geringen Mengen ganz vernachlässigt. Es wurden also immer nur Mg, Ca, CO_3 , SO_4 und Cl bestimmt. Na wurde rechnerisch eingesetzt. Aus den 3 Kationen und 3 Anionen ergeben sich nach der Dissoziationstheorie neun mögliche Salze. Was die Berechnung der Salze anbelangt, so wurde folgendermaßen verfahren. Stehen z. B. die Milligrammäquivalente von Mg, Ca und Na, wie beim Weserwasser vom 20. 8. 23 im Verhältnis von 3,347 : 4,075 : 6,879, so werden sie in diesem Verhältnis auch die Milligrammäquivalente jedes der 3 Anionen zur Salzbildung beanspruchen müssen. Bindet also Mg von den Milligrammäquivalent-Zahlen jedes Anions 3,347 Teile, so wird demnach Ca 4,075 und Na 6,879 Teile binden. Wir müssen also alle 3 Anionen nach diesem Verhältnis teilen und die zugehörigen Teilwerte eines jeden Anions mit dem betreffenden Kation verbinden. Man kann natürlich auch umgekehrt von den Anionen ausgehen und die Milligrammäquivalente der Kationen in dem Verhältnis der Anionen teilen und die entsprechenden Teilwerte der Kationen mit jedem Anion verbinden; das Endresultat ist in beiden Fällen dasselbe. Wenn wir also die im Wasser in Frage kommenden möglichen Salze kennenlernen wollen, so kann unseres Erachtens nur die von uns angegebene Berechnungsart herangezogen werden. Grünhut³⁾ führt als Beispiel für die Unrichtigkeit der alten Berechnungsart die Analyse von ein und demselben Wasser an, das jedoch zu verschiedenen Zeiten geschöpft worden ist. Nach der alten Berechnungsart ergeben sich die Unterschiede im Salzgehalt, die auf eine Veränderung des Wassers hinweisen, während nach der Ionenberechnung beide Wässer als identisch zusammengesetzt angesehen werden müssen. Selbstverständlich würde das letztere Resultat auch nach der von uns angeregten Berechnung erhalten werden.

[A. 13.]

Gesetzliche Temperatur — gesetzliche Wärmemenge.

Von Dr. FRIEDRICH AUERBACH, Berlin.

(Eingeg. 21./I. 1925.)

Es ist in den Kreisen der Wissenschaft und Technik vielleicht nicht allgemein beachtet worden, daß wir seit einigen Monaten durch ein Reichsgesetz einen wichtigen Fortschritt auf dem Gebiete des Meßwesens erreicht haben, einen Fortschritt, der manchem unwesentlich erscheinen mag, dem aber eine nicht zu unterschätzende ökonomische, rechtliche, ja auch gesundheitliche Bedeutung zukommt, und der auch bei den Chemikern, mögen sie der reinen Wissenschaft oder ihren Anwendungen dienen, sorgfältige Beachtung verdient.

Schwer genug ist uns dieser Schritt gefallen! Wir schütteln manchmal den Kopf über die sonst so praktischen Engländer, weil sie sich noch immer nicht von ihren umständlichen und unübersichtlichen Maß-, Gewichts- und Münzverhältnissen zum Dezimalsystem durchgerungen haben. Aber ist es etwa vernünftiger, wenn zwei Deutsche sich über das Wetter des Tages nicht einigen können, weil der eine an seinem Fenster ein Réaumur-, der andere ein Celsiusthermometer hängen hat? Oder wenn das Kindermädchen beim Anrichten des Bades sich nicht zu helfen weiß, weil

das Badethermometer links andere Zahlen zeigt als rechts? Wenn die Mieter eines Hauses mit dem Vermieter streiten, weil sie im Mietvertrag die Erwärmung der Zimmer durch die Sammelheizung auf 17° und die des Warmwassers auf 55° ausbedungen haben und jede der beiden Parteien etwas anderes darunter versteht? Wenn die Fabrikanten und Händler zahlreiche Thermometersorten in dreierlei Ausführung — mit Teilung nach Réaumur, nach Celsius und nach beiden Skalen — beschaffen und auf Lager halten müssen? Wenn der Schulunterricht in der Wärmelehre damit anfängt, daß die Schüler lernen müssen, Grade Celsius, Réaumur und Fahrenheit ineinander umzurechnen? Jahrzehntlang hat man sich bemüht, durch Verwaltungsmaßnahmen diesen Unfug aus der Welt zu schaffen; aber wenn auch Réaumurthermometer längst nicht mehr amtlich geprüft werden und in Krankenhäusern und anderen öffentlichen Anstalten nicht benutzt werden dürfen, so erhielten sie sich doch hartnäckig im privaten Gebrauch und in manchen Gewerben, namentlich in den Brauereibetrieben und den zugehörigen Laboratorien. Erst die nach dem Niedbruch Deutschlands kräftig einsetzenden Normalisierungsbestrebungen — als Mittel zur Verbilligung und Vereinfachung der Produktion — gaben den entscheidenden Anstoß, indem der Normenausschuß der Deutschen Industrie (durch seinen Ausschuß für Druck- und Wärmemessung) gemeinsam mit dem Deutschen Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine bei der Reichsregierung unter eingehender Begründung eine gesetzliche Regelung dieser Frage beantragte. Auch jetzt noch waren manche Schwierigkeiten innerhalb der Behörden zu überwinden, und es vergingen noch drei Jahre, bis der Gesetzentwurf eine allen Instanzen zusagende Fassung erhalten hatte. Dafür konnte der Reichstag in wenigen Minuten das Gesetz verabschieden, das nun endlich für die Wärmelehre und Wärmewirtschaft den Zustand schafft, der für Mechanik und Elektrizität schon lange besteht. Sind doch seit mehr als einem halben Jahrhundert die Einheiten der Länge, der Fläche und des Raumes, der Masse und des Gewichts in Deutschland gesetzlich festgelegt, seit mehr als 20 Jahren auch die Einheiten der Stromstärke, der Spannung und der Energie.

Auf dem Gebiete der thermischen Messungen handelt es sich um zwei zu messende Größen, die Wärmemenge und die Temperatur, jene von der Dimension einer Energiemenge, diese deren Intensitätsfaktor. (Der andere, der Kapazitätsfaktor der thermischen Energie, die Entropie, spielt für unmittelbare Messungen keine Rolle).

Eine Einheit der Wärmemenge besonders festzusetzen, wäre eigentlich entbehrlich gewesen; denn, wie eben erwähnt, besitzen wir schon lange eine gesetzliche Einheit der Energie, die Wattstunde, und im Sinne des Gesetzes der Erhaltung der Energie ist es gleichgültig, ob die Energie in Form von mechanischer oder elektrischer Arbeit oder von Wärme gewonnen und gemessen wird. In der Tat ist auch diese Einheit oder vielmehr ihr tausendfacher Wert, die Kilowattstunde (kWh) im Gesetze als eine Einheit für die Messung von Wärmemengen aufgestellt. Aber da erfahrungsgemäß in weiten Kreisen der Technik mit „Watt“ immer nur ein elektrischer Begriff verknüpft wird (so daß es unendliche Mühe macht, bei der Bemessung mechanischer Leistungen die altmodische Pferdestärke durch das Kilowatt zu verdrängen) und da ferner in zahllosen und vielseitig benutzten Tabellenwerken Wärmemengen fast durchweg in der spezifischen thermischen Einheit, der Calorie ausgedrückt sind, so läßt auch das Gesetz neben der Kilowattstunde die Kilocalorie (kcal) als Einheit der Wärmemenge zu. Bekanntlich wird die Calorie in verschiedener Weise

³⁾ Grünhut, Nahrungsmittelchemie in Vorträgen, S. 498.