

gehende Bleichung!) bedingt. Die Forderungen, die vom Handel an gutes Casein gestellt werden, sind: 1. es muß bei der Gewinnung gut gewaschen und rasch und gleichmäßig getrocknet sein; 2. es muß gleichmäßig in der Farbe sein und keine Verunreinigungen von Schimmel und Schmutz enthalten; desgleichen dürfen keinerlei fremde Zusätze (Lösungsmittel: Soda), auch keine Beimengungen von geringeren Caseinsorten vorhanden sein; 3. das lufttrockene Casein soll bei der Wasserbestimmung nicht mehr als 12% Wasser aufweisen<sup>19)</sup>.

In diesem Jahr hat seitens deutscher Molkereifachleute eine lebhafte Nachfrage eingesetzt, ob sich auch in Deutschland die Herstellung von Casein mehr als bisher lohnen könne. Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Fabrikation der Kondens- und Trockenmilch; während bei der jetzigen, allerdings sicher sehr steigerungsfähigen Milchproduktion der Anfall von Magermilch zur Herstellung von Käse, Speisequark sowie zur Aufzucht von Schweinen und Jungvieh Verwendung findet, ist zu Zeiten der „Milchschwemme“ immer ein Überschuß von Magermilch vorhanden; es würde sich dann im Saisonbetrieb im Interesse des Ausgleichs der deutschen Milchwirtschaft die Caseinfabrikation für größere Molkereien oder von Spezialfabriken für Milchprodukte, die in milchreichen Gegenden gelegen sein müssen, empfehlen. Selbstverständlich ist die Herstellung des Caseins in Deutschland eine von den Zollverhältnissen wesentlich beeinflusste Preisfrage: während seitens der Galalithwerke eine vollständige Aufhebung des Caseinzolls verlangt wird, der zurzeit 6,— M. für den Doppelzentner beträgt, fordern die allerdings nicht sehr zahlreichen deutschen Casein herstellenden Molkereien eine wesentliche Erhöhung des Einfuhrzolls.

Betreffs der Herstellung des Caseins seien an dieser Stelle nur die hauptsächlich in Betracht kommenden Momente angeführt, im übrigen auf die einschlägige Literatur verwiesen<sup>20)</sup>. Eine tägliche Anlieferung der Magermilch an die Casein verarbeitende Stelle hat den Vorteil, daß die bei der Caseinfabrikation abfallenden Molken im frischen Zustand eingedickt und zur Herstellung von Molkenkleie Verwendung finden können, die als ein wertvolles und billiges Futtermittel immer mehr Verwendung findet. (Vgl. hierüber das Kapitel: „Molken und Molkenverwertung“ im Buch des Verfassers: „Die neueren Milchindustrien“, S. 94.)

<sup>19)</sup> Butenschön, ebenda 34 [1928].

<sup>20)</sup> R. Scherer, „Das Casein.“ (A. Hartlebens Verlag, Wien u. Leipzig.) — C. Knoch, Handbuch d. neuzeitl. Milchverwertung. (Paul Parey, Berlin 1926.) — L. Eberlein, „Die neueren Milchindustrien.“ (Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1927.) — H. Butenschön, „Herstellung von Casein.“ Molkerei-Ztg. 34 [1928]. — G. Händel, „Caseinherstellung in Rumänien.“ Molkerei-Ztg. 59 [1928]; u. a.

Die Ausfällung wird am besten in doppelwandigen, mit Dampf von außen beheizten Käsekesseln vorgenommen, die mit Rührwerken versehen sind. Je nach der Art der Caseinverwendung wird mit Säure oder Lab gefällt; in letzterem Fall ist natürlich die günstigste Labungstemperatur (35—40°) zu beachten. In diesem Fall ist ein Nachwärmen bei 55—65° unter kräftigem Rühren von Vorteil.

Dem eigentlichen Trocknen des so gewonnenen Quarks oder Käsebrüches geht ein Vortrocknen voraus, das durch Zentrifugieren oder auch durch Quarkpressen bewirkt werden kann.

Der wichtige Trockenprozeß, der für die Qualität der Ware ausschlaggebend ist, geschieht in seiner einfachsten Form durch Ausbreiten in Trockenkammern. Am raschesten, und, falls es die geldlichen Verhältnisse gestatten, am vorteilhaftesten erfolgt die Trocknung im Vakuumtrockner. Sehr gut bewähren sich auch Kanaltrockner, bei denen das Casein in Hordenwagen eingefahren wird. Auf alle Fälle muß Krustenbildung vermieden werden, wodurch die Diffundierung des Wassers aus den Caseinkrümelchen gehemmt oder ganz gehindert würde; hierdurch würde späterhin ein Verderben des Caseins durch Bakterien- oder Schimmelpilzentwicklung gefördert. Beim Arbeiten im Gegenstromprinzip (z. B. beim T. A. G.-Kanal-trockner) kommt die auf 55° vorgetrocknete Luft mit relativ geringem Feuchtigkeitsgehalt in Berührung mit bereits vorgetrocknetem Gut; das Sättigungsdefizit ist also hier am größten; das Casein ist aber infolge der vorhergegangenen Trocknung am wenigsten empfindlich. Unbedingt muß jede Überhitzung bei der in kürzester Zeit durchzuführenden Trocknung vermieden werden, um ein helles Casein von gleichmäßiger Färbung zu erhalten.

Die Vermahlung des getrockneten Caseins wird wohl am besten mit einer Schlagkreuzmühle bewerkstelligt.

Eine Anlage, die gestattet, bei täglicher Fabrikation von etwa 160—180 kg Casein ungefähr 1000 kg pro Woche bester Qualität im Verfahren der Kanaltrocknung herzustellen, würde nach Butenschön ungefähr 2500 RM. kosten.

Erwähnt sei noch die Herstellung von löslichem Casein (für Nährzwecke usw.) auf dem Wege des Walzentrocknungsverfahrens, wobei nach dem Verfahren von Just in 115 Liter Wasser, die etwa 0,6% doppelkohlensaures Natron enthalten, 80 kg feuchter und 54 kg trockner Quark eingetragen werden, wobei Lösung erfolgt. Die Lösung wird von zwei in papierdünnem Abstand befindlichen, sich gegeneinander drehenden, mit Dampf beheizten Metallzylindern aufgenommen, und augenblicklich zur Trocknung gebracht, wobei das Casein in poröser, löslicher Form gewonnen wird. [A. 179.]

### Analytisch-technische Untersuchungen.

#### Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamthärte durch getrennte Bestimmung von Kalk- und Magnesiahärte.

Von Dr. Kurt v. Luck und Dipl.-Ing. Hans Justus Meyer.  
Flußwasseruntersuchungsamt zu Magdeburg (Leiter Dr. Ernst Nolte).

(Eingeg. 8. Juni 1928.)

Die bisherigen Verfahren zur schnellen Bestimmung der Gesamthärte beruhen auf der gemeinsamen Titration der Härtebildner mit Seifenlösung, mit einer Lösung von fettsauren Salzen oder mit einer Soda-Ätznatron-Lösung. Die bekanntesten Methoden dieser Art stammen von Clark, Boutron und Boudet, Wun-

der, Blacher, Zink und Holland und Wartha-Pfeiffer. In vielen Fällen mag es genügen, die Gesamthärte allein nach einer dieser Methoden zu ermitteln, oft jedoch ist eine getrennte Bestimmung von Kalk- und Magnesiahärte erforderlich. Hier bieten sich dem Analytiker verschiedene Möglichkeiten. Man geht meist

so vor, daß die Magnesiahärte als Differenz von Gesamt- und Kalkhärte errechnet wird. Dieses Verfahren leidet natürlich unter dem Mangel, daß bei der Abhängigkeit von zwei Bestimmungen zwei Fehlerquellen vorhanden sind. Aus diesem Grunde muß einer direkten Bestimmung der Magnesiahärte der Vorzug gegeben werden.

Man kann das Magnesium im Filtrat der Calciumoxalat-Fällung abscheiden und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung bringen. Maßanalytisch läßt es sich durch Titration mit Kaliumpalmitatlösung oder Natronlauge ermitteln. Die gewichtsanalytische Bestimmung leidet an dem Mangel, daß sie sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, während die Genauigkeit der bisher bekannten maßanalytischen Methoden bei kleinen Mengen zu wünschen übrigläßt.

Wir begrüßen es daher, daß eine Arbeit von R. Berg, Königsberg<sup>1)</sup>, uns auf eine neue Möglichkeit hinwies, das Magnesium und hiermit die Magnesiahärte mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Es handelt sich um die Fällung des Magnesiums mit o-Oxychinolin und nachfolgender jodometrischer Titration.

Die Verbindung der maßanalytischen Calciumbestimmung mit der Berg'schen maßanalytischen Bestimmung des Magnesiums im Filtrat der Oxalatfällung erschien uns als der zurzeit sicherste Weg zur Bestimmung der Gesamthärte. Dabei war besonders zu prüfen, ob der Gehalt des Filtrates an überschüssigem Oxalat nicht störend auf die Chinolinfällung wirken würde.

### 1. Maßanalytische Bestimmung der Kalkhärte mit Kaliumoxalat.

Abweichend von der üblichen maßanalytischen Calciumbestimmungsmethode, wobei das Calcium in ammoniakalischer, ammonsalzhaltiger Lösung mit Ammonoxalat gefällt wird, halten wir eine Fällung mit Kaliumoxalatlösung allein in neutraler Lösung für günstiger. Diese Methode wurde zuerst in der Flußüberwachungsstelle in Sondershausen, dann im Flußwasseruntersuchungsamt in Hildesheim und ebenso von uns mit bestem Erfolge benutzt. Eine Veröffentlichung dieses Verfahrens in der Literatur ist uns nicht bekannt.

R. Schmidt<sup>2)</sup> weist darauf hin, daß die Fällung mit Natrium- oder Kaliumoxalatlösung ungenau sei, weil sie etwas zu niedrige Werte liefere. Nach unseren Erfahrungen sind die Fehler aber so gering, daß sie für die Praxis vernachlässigt werden können.

Man verfährt so, daß 50 ccm des zu untersuchenden Wassers bis etwa 60° erhitzt und mit 1 ccm 20%iger Kaliumoxalatlösung versetzt werden. Sollte sich ausnahmsweise vor dem Zusatz mit Kaliumoxalat eine Trübung durch Ausfallen von Calciumcarbonat zeigen, so kann man nachher durch einviertelstündiges Kochen den ausgefallenen kohlensauen Kalk in Calciumoxalat umwandeln. Um den Niederschlag grobkörnig zu machen, erhitzt man zum Sieden und kocht einige Minuten. Sobald sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, wird abfiltriert. Das Becherglas wird nun gut ausgespült, wobei es nicht nötig ist, den Niederschlag quantitativ auf das Filter zu bringen. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion zeigt. In den meisten Fällen wird dies nach Verwendung von etwa 50 ccm Waschwasser erreicht sein. Das Filter wird in das Becherglas, in welchem die Fällung erfolgte, gebracht, 50 ccm heißes Wasser und 5 ccm Schwefelsäure (1 + 3) zugegeben und das Calciumoxalat in bekannter Weise mit  $n_{28}$ -Kaliumpermanganat titriert. Das Filter darf, wie in einer blinden Probe festzustellen ist, keinen Permanganatverbrauch verursachen.

<sup>1)</sup> Ztschr. analyt. Chem., Band 71, Heft 1/2, Seite 23.

<sup>2)</sup> Kleine Mitteilungen des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, 3. Jahrgang, Heft 1/3.

Diese Art der Calciumfällung hat vor der heute üblichen Fällung mit Ammonoxalat und Ammoniumchlorid den Vorzug, daß der Calciumoxalatniederschlag bei den in Trink- und Flußwässern vorkommenden Mengenverhältnissen niemals Magnesiumsalze in praktisch ins Gewicht fallenden Mengen einschließt, ganz gleich, ob Magnesium- oder Kalksalze im Überschuß vorhanden sind. Hinzu kommt, daß ein Zusatz von größeren Mengen Ammoniumsalzen bei der Fällung des Magnesiums mittels o-Oxychinolin unverwünscht ist. Außerdem läßt sich der mit Kaliumoxalat erzeugte Niederschlag von Calciumoxalat mit weniger Wasser chlorfrei waschen, so daß sich die Analyse in kürzerer Zeit durchführen läßt. Der durch die Löslichkeit des Calciumoxalates bedingte Fehler wird dadurch wesentlich geringer.

### 2. Bestimmung der Magnesiahärte nach Berg.

Nachdem wir zunächst die von Berg zur Bestimmung des Magnesiums angegebene Chinolinmethode mit einer reinen Magnesiumsalzlösung bekannten Gehaltes nachgeprüft und die vorzüglichen Resultate, die Berg angibt, bestätigt erhalten hatten, gingen wir dazu über, ihre Anwendbarkeit in der Wasseranalyse auszuprobieren. Berg schreibt folgenden Analysengang vor:

Die zu untersuchende Lösung wird in Gegenwart einer genügenden Menge Ammoniumchlorid oder Ammoniumacetat, um die Ausfällung des Hydroxydes zu verhindern, mit einigen cem konzentrierten Ammoniaks versetzt; nach dem Erwärmen auf 60–70° wird das Magnesium unter allmählichem Steigern der Temperatur bis zum beginnenden Sieden mit einer 2%igen alkoholischen Oxychinolinlösung in geringem Überschuß gefällt. Der Überschuß an Oxychinolin ist an der gelben Färbung der überstehenden Lösung, bewirkt durch die Bildung des intensiv gefärbten Ammoniumoxychinolates, leicht erkennbar. Berg schreibt dann weiter: „Die Methode beruht darauf, daß sich das o-Oxychinolin in seiner Eigenschaft als Phenol bromieren läßt. Hierbei entsteht glatt ohne Bildung von Nebenprodukten das 5,7-Dibromoxychinolin gemäß folgender Gleichung:  $C_9H_7 \cdot ON + 4Br = C_9H_5Br_2ON + 2HBr$ “

Das Ende der Bromierung des o-Oxychinolins läßt sich mit Hilfe des Indigocarmins als Indikator, das durch überschüssiges Brom entfärbt wird, bei einiger Übung gut erkennen; zweckmäßiger wird der Bromüberschuß jodometrisch zurückgemessen.

Der gefällte und isolierte Magnesium-Oxychinolin-Niederschlag wird mit heißem schwach ammoniakalischen Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrates gewaschen und darauf in 8 bis 10%iger Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit einigen Tropfen einer 1%igen wässrigen Indigocarminlösung versetzt. Hierauf wird so lange eine Bromatbromidlösung in der Kälte zugetropft, bis der anfangs blaue, dann grüne Farbmischton der blauen Indikatorfärbung mit der gelben des entstandenen Dibromoxychinolins in eine rein gelbe Farbe übergegangen ist. Da der Umschlag von grün nach gelb für ein ungeübtes Auge schwer zu erkennen ist, so empfiehlt es sich, noch einen geringen Überschuß an Bromatlösung (1–5 cem, je nach Konzentration derselben) zuzusetzen und diesen nach Zusatz einiger Kubikzentimeter 20%iger Jodkaliumlösung mit Thiosulfat zurückzumessen. Das freiwerdende Jod gibt mit dem Dibromoxychinolin ein schwerlösliches Jodanlagerungsprodukt, das jedoch mit Thiosulfat normal reagiert, d. h. ähnlich dem Jodjodkalium. Die Thiosulfatlösung wird so lange zugetropft, bis das suspendierte Jodadditionsprodukt in Lösung gegangen ist. Darauf wird gegen Stärke als Indikator zu Ende titriert.“

Je nach Menge des Magnesiums verwendete Berg  $n_{15}$ ,  $n_{10}$  oder  $n_{20}$ -Bromatbromidlösungen.

„Bei größeren Magnesiummengen wurde ein aliquoter Teil der salzsauren Magnesium-Oxychinolinlösung titriert. 1 cem  $n_{10}$ -Kaliumbromatbromidlösung entspricht 0,000304 g Mg.“

Bei den Titrationen mit  $n_{20}$ -Bromatlösung muß eine geringe Korrektur für den Indikatorverbrauch angebracht werden.“

Wir fanden bei der Nachprüfung, daß bei Mengen herab bis zu etwa 1 mg Magnesium die Originalmethode einwandfreie Resultate ergab, unterhalb dieser Menge wurde sie unsicher. Schon Berg empfiehlt, bei Mengen unter 1 mg die Lösung nach der Fällung des Chinolats erkalten zu lassen. Auch wir beobachteten, daß bei sofortigem Filtrieren die Resultate zu niedrig ausfielen und erst nach sehr langem Stehenlassen in der Kälte richtige Werte erhalten wurden.

Das stellte natürlich die Anwendbarkeit als Schnellmethode für die Wasseruntersuchung in Frage. Durch umfangreiche qualitative Untersuchungen stellten wir zunächst die günstigsten Bedingungen der Ausfällung fest. Wir konnten beobachten, daß bei Anwendung von kleinen Mengen Magnesium die Zugabe des Fällungsmittels in der Wärme eine ganz unzureichende Fällung hervorrief. Eine etwas günstigere Wirkung wurde erzielt, sobald die zugesetzte Menge an Ammoniak und Ammoniumchlorid verringert wurde. Ein voller Erfolg wurde erst dann erreicht, als wir das Oxychinolin in der Kälte, und zwar in der Weise zugaben, daß die alkoholische Lösung des Fällungsmittels vorsichtig über das zu untersuchende Wasser geschichtet wurde. An der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bildeten sich dann schnell die ersten Kristalle aus. Beim nachfolgenden Erhitzen ballte sich der Niederschlag gut zusammen, und die Fällung erwies sich als quantitativ. Die Verzögerung der Kristallisationsgeschwindigkeit des Magnesium-Oxychinolates beim Füllen in der Hitze beruht offenbar auf Übersättigungserscheinungen, die bei der Fällung in der Kälte gleichsam durch Animpfen mit den zwischen den Flüssigkeiten sich bildenden zahlreichen kleinen Kristallen vermieden werden. Unter dem Mikroskop konnten wir feststellen, daß in der heißen Lösung nur wenige große Kristalle vorhanden waren, die ganz langsam wuchsen. In der kalten Lösung dagegen wurde das Magnesiumchinolat in unzähligen kleinen Kristallen beobachtet.

Nach diesen Vorversuchen prüften wir quantitativ die günstigsten Arbeitsbedingungen und den Einfluß der im Analysengang zugesetzten Reagenzien nach. Kleine Zeitersparnisse wurden schon dadurch erzielt, daß wir eine konzentrierte Ammoniaklösung mit Ammoniumchlorid sättigten, so daß wir diese beiden Reagenzien in einer Handhabung zugeben konnten, was bei mehreren Analysen zeitlich immerhin von Bedeutung ist. Zeit ersparten wir weiterhin dadurch, daß wir das Chinolin nicht tropfenweise, wie Berg es vorschreibt, sondern möglichst in einer Portion zugaben, nachdem wir festgestellt hatten, daß die Resultate hierdurch nicht ungünstig beeinflusst wurden.

Die nachstehende Tabelle gibt ein Bild der Chinolin-fällung in heißer und kalter Lösung unter Zusatz von Kaliumoxalatlösung, um die im Analysengang herrschenden Verhältnisse nachzuahmen.

Tabelle 1.

Fällung unter Zusatz von 5 ccm Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung und von 1 ccm 20%iger Kaliumoxalatlösung in heißer und kalter Lösung. Untersucht 50 ccm.

Heiß gefällt			Kalt gefällt		
Gefunden mg Mg	Gegeben mg Mg	Differenz mg Mg	Gefunden mg Mg	Gegeben mg Mg	Differenz mg Mg
3,00	2,99	+ 0,01	—	—	—
3,06	2,99	+ 0,07	—	—	—
1,56	1,50	+ 0,06	—	—	—
1,30	1,50	- 0,20 (1)	1,20	1,20	± 0,0
0,77	0,75	+ 0,02	0,98	0,97	+ 0,01
0,67	0,75	- 0,08	0,63	0,60	+ 0,03
0,14	0,375	- 0,235 (1)	0,32	0,30	+ 0,02

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, befriedigen die durch Fällung in heißer Lösung gefundenen Werte nicht so wie die in kalter Lösung erzielten. Die gefällten Niederschläge wurden sämtlich nach einstündigem Stehenlassen in der Kälte abfiltriert. Der Zusatz von Kaliumoxalat macht sich in der vorstehenden Konzentration nicht störend bemerkbar.

Tabelle 2.

Fällung unter Zusatz von 5 bzw. 2 ccm Ammoniak-Ammoniumchloridlösung und von 1 ccm 20%iger Kaliumoxalatlösung in heißer und kalter Lösung. Untersucht 50 ccm. Angewandte Flüssigkeitsmenge 50 ccm.

Zusatz ccm NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl- Lösung	Heiß gefällt			Kalt gefällt		
	Gefunden mg Mg	Gegeben mg Mg	Differenz mg Mg	Gefunden mg Mg	Gegeben mg Mg	Differenz mg Mg
5 ccm	0,14	0,375	- 0,235	0,32	0,30	+ 0,02
2 ccm	0,37	0,375	- 0,005	0,31	0,30	+ 0,01

Tabelle 2 zeigt, daß der mehr oder weniger große Zusatz von Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung bei der Fällung in kalter Lösung keine Rolle spielt, während die Resultate bei der Fällung in heißer Lösung bei kleinen Mengen eine starke Abhängigkeit davon zeigen. Da also bei Fällung in kalter Lösung eine größere Sicherheit besteht und eine Abhängigkeit von der Menge der zugestzten Reagenzien nicht nachgewiesen werden konnte, zogen wir diese Arbeitsweise der von Berg vorgeschlagenen vor.

Diese vorstehend gebrachten Versuchsergebnisse stellen nur einen kleinen Ausschnitt unseres gesamten Materials dar.

Auf Grund dieses Materials ergibt sich folgender Arbeitsgang:

Nachdem in der oben geschilderten Art der Kalk gefällt und der Calciumniederschlag auf das Filter gebracht worden ist, wird einmal mit heißem Wasser nachgewaschen und das Filtrat beiseite gestellt. Der Calciumoxalatniederschlag wird nun fertig ausgewaschen und das Calcium maßanalytisch mit einer  $\frac{n}{20}$ -Kaliumpermanganatlösung bestimmt (s. o.). Inzwischen ist das Filtrat so weit abgekühlt, daß man das Magnesium ausfällen kann. Man geht hierbei folgendermaßen vor:

Zwei Kubikzentimeter der 2%igen alkoholischen Oxychinolinlösung werden vorsichtig über das zu untersuchende Filtrat geschichtet, indem die Pipette an die Wand des Becherglases angelegt wird. Nach fünf Minuten erhitzt man zum Sieden. Verschwindet hierbei die gelbe Färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit, so gibt man möglichst auf einmal mehr Oxychinolinlösung hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich die gelbe Farbe behält. Nach ganz kurzem Aufkochen läßt man erkalten, und etwa nach einer Stunde wird der Niederschlag abfiltriert. Das Becherglas wird mit 2½%igem Ammoniakwasser gut ausgespült, wobei es nicht nötig ist, die letzten Reste des Niederschlages zu entfernen. Der Niederschlag wird nach dreimaligem Auswaschen mit Ammoniakwasser auf dem Filter mit kalter 8- bis 10%iger Salzsäure gelöst und auch das Becherglas hiermit gut ausgespült, um die letzten Reste des Niederschlages zu erfassen. Die salzsaure Lösung wird in einem Erlenmeyer-Kolben, der mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen ist, aufgefangen und mit einer 1%igen wäßrigen Indigokarminlösung versetzt. Bei kleinen Mengen Magnesium genügen ein, bei größeren zwei bis drei Tropfen, für die eine entsprechende Korrektur anzubringen ist. Man titriert die blaue Flüssigkeit mit Bromatbromidlösung bis zur Gelb-

färbung, setzt zwei bis drei Kubikzentimeter einer 20%igen Jodkaliumlösung hinzu und mißt den Überschuß der Bromatlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator mit Thiosulfatlösung zurück. Im Verlauf der Titration hält man den Erlenmeyer-Kolben möglichst verschlossen, um ein Verdampfen von Brom oder Jod zu vermeiden. Am einfachsten ist die Benutzung einer  $\frac{1}{10}$ -Kaliumbromatbromidlösung. Bei Anwendung von 50 ccm des zu untersuchenden Wassers gibt in diesem Falle die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter direkt die Magnesia Härte an. Zum Zurücktitrieren verwendet man am besten eine  $\frac{1}{100}$ -Thiosulfatlösung.

Nach dieser Analysenvorschrift haben wir einige Lösungen mit bekannter Kalk- und Magnesia Härte nachgeprüft (Tabelle 3). Die Konzentrationen der Lösungen Nr. 1—4 wurden so gewählt, daß sie der normalen Zusammensetzung des Unstrut-, Saale- und Elbewassers entsprachen. Weiter wurde untersucht, ob auch bei Anwesenheit von viel Kalk- und wenig Magnesia Härte (Nr. 5) und umgekehrt von viel Magnesia- und wenig Kalk Härte (Nr. 6) die Methode einwandfreie Werte liefert.

Tabelle 3.  
Angewandte Flüssigkeitsmenge 50 ccm.

Lösung Nr.	Kalkbestimmung			Kalkhärte		
	Gefunden mg CaO	Gegeben mg CaO	Differenz mg CaO	Gefunden Kalkhärte D. Grade	Gegeben Kalkhärte D. Grade	Differenz Kalkhärte D. Grade
1	21,85	21,75	+ 0,10	43,70	43,50	+ 0,2
2	10,85	10,88	— 0,03	21,70	21,75	— 0,05
3	5,35	5,44	— 0,09	10,70	10,88	— 0,18
4	2,70	2,72	— 0,02	5,40	5,44	— 0,04
5	26,2	26,1	+ 0,1	52,4	52,2	+ 0,2
6	2,55	2,61	— 0,06	5,1	5,22	— 0,12

  

Lösung Nr.	Magnesiumbestimmung			Magnesia Härte		
	Gefunden mg Mg	Gegeben mg Mg	Differenz mg Mg	Gefunden Mg-Härte D. Grade	Gegeben Mg-Härte D. Grade	Differenz Mg-Härte D. Grade
1	3,08	2,99	+ 0,09	14,20	13,80	+ 0,40
2	1,53	1,50	+ 0,03	7,05	6,90	+ 0,15
3	0,78	0,75	+ 0,03	3,58	3,45	+ 0,13
4	0,38	0,37	+ 0,01	1,75	1,72	+ 0,03
5	1,18	1,20	— 0,02	5,47	5,52	— 0,05
6	11,90	11,97	— 0,07	54,82	55,17	— 0,35

Die Zahlen der Tabelle 3 zeigen, daß unter allen von uns berücksichtigten Verhältnissen stets gut brauchbare Resultate erzielt wurden. Bei der Umrechnung der gefundenen Magnesiumwerte auf Härte ist zu bedenken, daß eine ganz geringe Differenz vom theoretischen Wert durch die Multiplikation mit dem Faktor 4,61 bedeutend anwächst. Die Magnesia Härte kann jedoch nach dieser Schnellmethode mit einer Genauigkeit erfaßt werden, wie sie wohl kaum auf andere Weise in derselben Zeit erreicht wird. Wir haben bei unseren Arbeiten durchschnittlich in einer und einer halben Stunde sechs Kalk- und sechs Magnesia Härten zusammen bestimmen können. Bei längerer Übung wird man diese Zahl gut auf das Doppelte steigern können. Durch Addition der beiden Härten läßt sich die Gesamthärte errechnen, die auf diesem Wege schnell und sehr genau bestimmt wird.

#### Erforderliche Lösungen.

##### 1. Zur Bestimmung der Kalkhärte:

- 20%ige Kaliumoxalatlösung.
- Schwefelsäure 1+3 zum Lösen des Calciumoxalalniederschlags. 1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure + 3 Vol. Wasser.
- $\frac{1}{20}$ -Kaliumpermanganatlösung, 1 ccm = 1 mg CaO, hergestellt aus  $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung durch Verdünnen und eingestellt gegen eine  $\frac{1}{10}$ -Natriumoxalatlösung (10 ccm  $\frac{1}{10}$  Natriumoxalat = 28,04 ccm  $\frac{1}{20}$ -Kaliumpermanganatlösung).

##### 2. Zur Bestimmung der Magnesia Härte:

- 2%ige alkoholische o-Oxychinolinlösung.
- Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung, hergestellt durch Lösen von etwa 25 g Ammoniumchlorid in 100 ccm 25%igem Ammoniak.
- 8—10%ige Salzsäure.
- 1%ige wäßrige Indigokarminlösung.
- $\frac{1}{10}$ -Bromatbromidlösung, hergestellt durch Lösen von 1,986 g reinstem, bei 110° getrocknetem Kaliumbromat, sowie 42,45 g Kaliumbromid in destilliertem Wasser auf 1 Liter.
- $\frac{1}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung, hergestellt aus  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung durch Verdünnen und eingestellt gegen  $\frac{1}{10}$ -Bromatbromidlösung. [A. 165.]

## Über die Bestimmung der Reibungsempfindlichkeit von Zündstoffen.

Von Dr.-Ing. H. RATHSBURG, Fürth i. B.

(Chemisches Laboratorium der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G., Nürnberg.

(Eingeg. 15. August 1928.)

Zur zahlenmäßigen Festlegung der Reibungsempfindlichkeit von Zündstoffen und Zündsätzen ist bis heute noch keine verlässliche Methode bekannt geworden. Die entsprechende Prüfung von Sprengstoffen, wie z. B. Knallquecksilber, geschah bisher durch Reiben im Porzellanmörser, ist aber zu individuell und läßt keinen zahlenmäßigen Anhalt für die Empfindlichkeit der geprüften Stoffe gegenüber Reibung erkennen. Die von R. Förg\*) angegebene Methode der Ermittlung von Reibungsempfindlichkeiten auf Grund der Schlagempfindlichkeiten von Gemischen mit 10% Quarzpulver im Fallhammer ist nur als Kompromiß anzusehen, wie er selbst sagt.

Der Verfasser hat sich nun bemüht, eine Methode zu schaffen, welche das zahlenmäßige Festhalten der Reibungsempfindlichkeiten gestattet, ohne daß der zu prüfende Zündstoff infolge zu großer Oberfläche ver-

schmiert wird, wie es mehr oder weniger im Porzellanmörser oder auch zwischen Metallplatten der Fall ist. Man verwendet hierzu den sogenannten Kastschen Stempelapparat (für Fallhammerzwecke), dessen oberer Stempel unter veränderlicher Belastung, am besten mit Bleigewichten, mechanisch rotierend bewegt wird. Eine gleichzeitige Rotation des unteren Stempels in entgegengesetzter Richtung bringt keinen weiteren Vorteil mit sich als eine Verringerung der jeweiligen Belastung. Ein nach diesem Prinzip eingerichteter Prüfapparat kann in verschiedener Weise technisch ausgeführt werden, z. B. kann der obere Stempel mit Schneckenradübertragung versehen und mit dieser ein Motor direkt gekuppelt werden. Der untere Stempel kann größere Fläche besitzen und wird am besten so geordnet, daß er mittels Schraubenübertragung vorsichtig anhebbar ist. Ein Tourenzähler vervollständigt vorteilhaft die beschriebene Einrichtung.

\*) Mitt. üb. Gegenst. des Art. u. Gen.-Wesens 47, 331 [1916].