

sei der Anstriche aus Metallen gedacht, die nach dem *Schoopschen* Spritzverfahren aufgebracht werden, vor allem Zink und Aluminium. Auch Überzüge verschiedener Metalle können ausgeführt werden, die unter Umständen den Bewuchs verhindern. Ich zitiere eine Beobachtung *Bärenfängers*: „Diese Platten halten sich im Seewasser schon recht gut, und durch geeignete Wahl der Metalle kann man hoffen, auch den Anwuchs zu verhindern oder zu verzögern. Ich habe dies an zwei Platten beobachtet, die beide gleich lang im Seewasser gehangen haben. Beide Platten haben wohl gleiche Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser; die eine ist aber bewachsen, die andere, die Kadmium enthält, ist fast frei von Anwuchs.“ Eine biologische oder chemische Erklärung dafür gibt es zunächst noch nicht. Auf diese wichtigen Beobachtungen sollte aber zum Schluß hingewiesen werden, da hier eine Zusammenarbeit von Chemiker und Biologen recht aussichtsreich zu sein scheint. Im Süßwasser wird der Bewuchs meist von Algen gebildet. Bei kleinen Wasserbecken (auch Bädern) kann zu einer Desinfektion der gesamten Wassermasse geschritten werden. Die Verhinderung oder Vernichtung des Bewuchses einzelner Gegenstände

(Schiffe) in größeren Binnengewässern ist mit denselben Mitteln wie im Meere versucht worden.

#### Literatur:

- Bärenfänger*, Einflüsse des Seewassers auf Anstriche (Vortrag), Ztschr. Ver. Dtsch. Ing., Bd. 74, Nr. 12 [1930].  
*Hentschel*, Ernst, Das Werden und Vergehen des Bewuchses an Schiffen, Mitteil. aus d. Zool. Staatsinstitut und Zool. Museum zu Hamburg 41 [1924].  
*Neu*, Wolfgang, Untersuchungen über den Schiffsbewuchs, Int. Revue d. ges. Hydrobiol. u. Hydrographie, Bd. 27 [1932].  
*Neu*, Wolfgang, Der Einfluß des Farbtons der Unterlage auf die Besiedlung mit *Balanus Da Costa* und *Spirorbis* Mont., ebenda [1933], im Druck.  
*Ostwald*, Wilhelm, Die Grundlage der messenden Farbenlehre, Leipzig 1921. (Sonderdruck aus Ztschr. techn. Physik 1920, Nr. 9 u. 12; 1921, Nr. 6.)  
*Ostwald*, Wilhelm, Physikalische Farbenlehre. 2. Auflage, Leipzig 1923.  
*Ragg*, Manfred, Die Schiffsboden- u. Rostschutzfarben, Berlin 1925.  
*Visscher*, J. Paul, und *Luce*, Robert H., Reactions of the cyprid larvae of barnacles to light, with special reference to spectral colors, Biol. Bull., Vol. 54, Woods Hole, Mass. 1928.  
*Visscher*, J. Paul, Nature and extent of fouling of ships' bottoms, 1928, Bull. of the Bureau of Fisheries, Vol. 43, Part. II, Washington 1930. [A. 11.]

## Versuche zur Zerlegung leichtsiedender Kohlenwasserstoffgemische in ihre Komponenten mit Hilfe von Kieselsäure-Gel.

Von Dr.-Ing. H. HOFMEIER, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig,  
und Dipl.-Ing. H. MEINER.

(Eingeg. 6. Februar 1933.)

Schon seit langer Zeit werden oberflächenaktive Kieselsäure und Kieselsäureverbindungen in Form von Bleicherden wie Floridaerde, Fullererde, Tonsil, oder neuerdings auch als Kieselsäuregel zur Raffination von Erdöldestillaten verwendet. Man weiß, daß dabei hochmolekulare, färbende Verunreinigungen sowie auch Schwefelverbindungen durch selektive Adsorption entfernt werden.

Vor einigen Jahren haben *Grimm* und *Wolff*<sup>1)</sup> und *Grimm*, *Raudenbusch* und *Wolff*<sup>2)</sup> zwei Abhandlungen veröffentlicht: Über die Zerlegung binärer Flüssigkeitsgemische mit Kieselgel. Die Verfasser berichten darin über Versuche zur Zerlegung von künstlich hergestellten binären Gemischen organischer Flüssigkeiten mit Hilfe von Kieselsäuregelen nach verschiedenen Methoden. Sie kommen unter anderem zu dem Ergebnis, daß die Trennung am besten nach der sogenannten Tropfmethode gelingt, bei der das zu trennende Gemisch durch das Gel hindurch filtriert wird, das sich in einem senkrecht stehenden Rohr befindet. Für die weiter unten beschriebenen Versuche wurde daher diese Methode gewählt. *D. Ch. Jones* und *L. Outbridge*<sup>3)</sup> haben die Adsorption durch Silicagel im System n-Butylalkohol-Benzol untersucht. Bei der Reinigung von Motorenbenzol mit Silicagel hat *R. C. Geddes*<sup>4)</sup> gefunden, daß lediglich Diolefine polymerisiert und entfernt werden, während die Olefine im gereinigten Produkt verbleiben. Unseres Wissens ist noch nichts bekannt über das Verhalten von Kieselsäuregelen gegen raffinierte Benzin-Kohlenwasserstoffgemische und insbesondere gegen die niedrigsiedenden Fraktionen. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Einwirkung von Kieselsäuregelen auf ein leichtsiedendes Benzin vom Siedeintervall 90–100° untersucht.

#### Die Ausgangsmaterialien.

Als Benzin fand eine aus dem Handel bezogene Gasolinfraktion amerikanischer Herkunft Verwendung. Die analytischen Daten wurden wie folgt bestimmt:

Spez. Gew. (18°): 0,734

Brechungsindex:  $n_D^{12} = 1,4136$

Chemische Analyse:

Olefine	nach Riesenfeld	0,2 %	} . . . . . 10,0 %
Aromaten	und Bandte	9,8 %	
Naphthene			33,9 %
Paraffine			56,1 %

Jodzahl (nach Hanus): . . . . . 0,15  
0,17  
0,12  
im Mittel 0,15

Der Gehalt an Olefinen ist so gering, daß der Wert von 0,2% in die Fehlergrenzen der Methode fällt. Bei den weiteren Analysen wurde daher stets nur die Summe (Olefine + Aromaten) bestimmt. Als Ersatz für die fehlenden Olefinwerte wurden die Jodzahlen herangezogen. Der Gehalt an Naphthenen wurde ermittelt durch Bestimmung des Anilinpunktes des von Olefinen und Aromaten befreiten Benzins. Er lag bei 58,7°. Durch Berechnung nach der Formel<sup>5)</sup>:

$$\text{Vol.-% Naphthene} = \frac{(70 - A) \cdot 100}{30}$$

ergibt sich ein Gehalt von 37,67% in dem von Olefinen und Aromaten befreiten Benzin. Hieraus ergibt sich durch Umrechnung der oben angegebene Wert.

Um ein geeignetes Kieselsäuregel zu finden, wurden fünf verschiedene Gele aus dem Handel bezogen und in einer Reihe von Versuchen auf ihre Eignung geprüft. Die Gele wurden mit I–V bezeichnet. Einige Angaben über die Gele, die z. T. von den Lieferfirmen stammen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Gele, die schon in aktivierter Form bezogen worden waren, wurden vorsorglich unmittelbar vor ihrer

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 98 [1928].

<sup>2)</sup> Ebenda 41, 104 [1928].

<sup>3)</sup> Chem. Ztrbl. 1931, I, 583.

<sup>4)</sup> Ebenda 1931, I, 1551.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu: *Schaarschmidt*, *Hofmeier* u. *Leist*: Anilinpunktsbestimmungen von leichtsiedenden Paraffin-Naphthen-Gemischen, Ztschr. angew. Chem. 43, 954 [1930].

Tabelle 1.

Gel	Korndurchmesser mm	Schüttgewicht g/100 ccm	Sonstige Eigenschaften
I	1—3	64	Durch Eisenoxyd braun gefärbt
II	1—3	53	Gel für Adsorption von Gasen und Dämpfen
III	1—3	52	Gel für Filtration von Flüssigkeiten
IV	1—3	56	—
V	—	42	Voluminöses Pulver

Verwendung noch einmal dadurch aktiviert, daß sie in Mengen von 70–80 g im Ölbad 5 h auf 180° erhitzt wurden, während ein auf die gleiche Temperatur vorgewärmter Luftstrom das Gefäß passierte. Die Gewichtsverluste betrugen dabei etwa 4–7%.

Die Apparatur zur Prüfung der Gele auf ihre Eignung bestand im wesentlichen aus einem senkrecht stehenden Glasrohr von 13 mm lichter Weite, das mit 50 g des Gels gefüllt wurde. Oben war das Glasrohr durch einen einfach durchbohrten Korkstopfen luftdicht verschlossen, durch den das Ansatzrohr eines Tropftrichters führte. Das untere Ende des mit Gel gefüllten Rohres war zu einer offenen Spitze ausgezogen, durch die das Filtrat in das Auffangegefäß gelangte. Die Wirksamkeit der Gele wurde bei diesen Versuchen durch Kontrolle der Brechungsindices der Filtrate verfolgt. Es wurden dabei keine einzelnen Fraktionen untersucht, sondern nur das gesamte Filtrat. Die Resultate sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

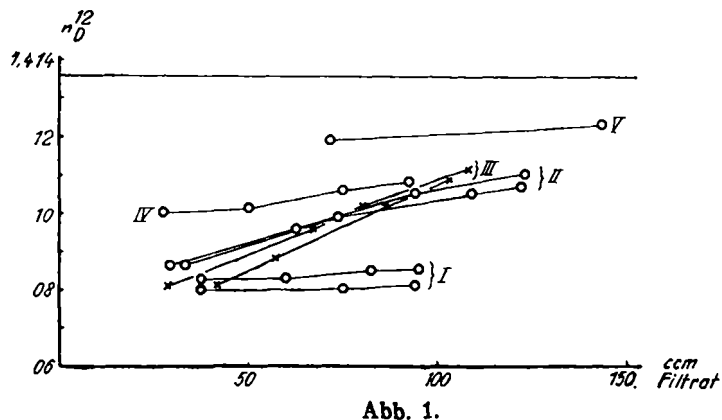


Abb. 1.

Die Gele IV und V schieden wegen ihrer geringen Wirkung von vornherein aus. Mit den Gelen I–III wurden zur Kontrolle je zwei Versuche durchgeführt. Aus ihnen geht hervor, daß Gel I die beste Wirkung hat. Es setzt nicht nur den Brechungsindex zu Anfang der Filtration stark herab, sondern es behält seine Wirksamkeit, wie der beinahe waagerechte Verlauf der Kurven zeigt, auch am längsten bei. Gel II und III wirken zwar anfangs ähnlich, aber sie erschöpfen sich dann rasch.

#### Die Filtration und die Filtrate.

Für die weiteren Versuche fand nur Gel I Verwendung. Es wurde jedoch bis zur Korngröße von etwa  $\frac{1}{2}$ –1 mm zerkleinert, um so eine dichtere Lagerung im Adsorptionsrohr zu erreichen. Hierdurch und durch tropfenweise Zugabe des Benzins ergab sich eine sehr geringe Filtrationsgeschwindigkeit, so daß die Sicherheit bestand, daß sich jeweils das Gleichgewicht eingestellt hatte. Gewöhnlich nahm einer dieser Filtrationsversuche, die mit 100 g des zerkleinerten Gels I durchgeführt wurden (im folgenden kurz als Gel I<sub>2</sub> bezeichnet), etwa ein bis zwei Tage in Anspruch, bis das Gel gesättigt war. Das für diese Versuche benutzte Rohr hatte einen lichten Durchmesser von 15 mm, um es bei der größeren Gel-

menge nicht zu lang und unhandlich werden zu lassen. Die Ergebnisse eines derartigen Versuches, wie sie zunächst an Hand des Brechungskoeffizienten erhalten wurden, sind in Abb. 2 zusammengestellt.

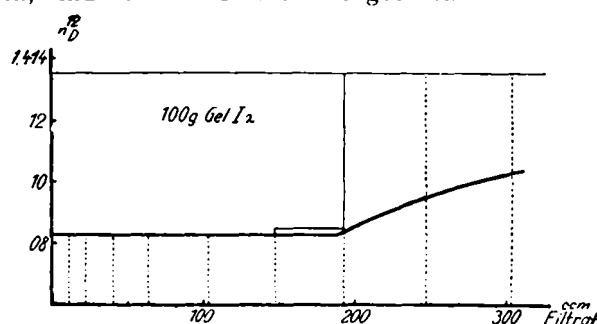


Abb. 2.

Die kräftig ausgezogene Kurve zeigt den Verlauf des Brechungsindex im Gesamtfiltrat. Die Kurve verläuft zunächst bei  $n_D^{12} = 1,4083$  waagrecht, um dann, nachdem etwa 190 cm<sup>3</sup> Filtrat aus dem Gel abgelaufen sind, anzusteigen. Der weitere Verlauf ist uninteressant, da sich die Kurve, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nach einfachen mathematischen Beziehungen asymptotisch dem Grenzwert  $n_D^{12} = 1,4136$  nähern muß, der in Abb. 2 durch eine waagerechte Gerade gekennzeichnet ist.

Die einzeln aufgefangenen Fraktionen (in Abb. 2 durch gestrichelte Linien angedeutet) haben bis zu einer Filtratmenge von 147 cm<sup>3</sup> den Brechungsindex 1,4083, der bei der nächsten Fraktion (148. bis 192. cm<sup>3</sup>) auf 1,4085 steigt, um dann sprunghaft den Wert des Ausgangsmaterials anzunehmen. Es ergibt sich daraus, daß von dem Gel zunächst Bestandteile des Benzins mit hohem Brechungsindex zurückgehalten werden, bis, bei etwa 190 cm<sup>3</sup> Filtrat, das Gel erschöpft ist und das Benzin unverändert hindurchfließt.

Es wurden nun einzelne Fraktionen der Analyse unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Fraktion	Jodzahl	Olefine + Aromaten Vol.-%	Naphthene Vol.-%	Paraffine Vol.-%	Anilinpunkt
1	0,00	—	—	—	—
3	0,07	5,1	32,2	62,7	59,8
5	0,05	5,6	34,1	60,3	59,2
6	—	—	—	—	—
Ausgangsmaterial	0,15	10,0	33,9	56,1	58,7

Die Zahlen zeigen, daß aus dem Benzin Olefine und Aromaten adsorbiert wurden. Aber auch zu Beginn der Versuche wurde von dem im Überschuß vorhandenen, frisch aktivierten Gel jeweils nur ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe adsorbiert, während ein anderer Teil im Filtrat blieb. Man muß aus diesem Verhalten schließen, daß dieser zweite Anteil nur in sehr geringen Mengen oder überhaupt nicht selektiv adsorbiert wird; denn der plötzliche Durchbruch des unveränderten Benzins deutet darauf hin, daß jede Gelschicht sich erst gänzlich sättigt, bevor sie adsorbierbare Kohlenwasserstoffe passieren läßt. Zumindest die ersten Filtrate müssen also in den unteren Filterschichten mit Gel in Berührung gekommen sein, das noch keine Aromaten adsorbiert hatte. Trotzdem ging die Hälfte der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ins Filtrat.

Die Werte für Naphthene und Paraffine gestatten keine zuverlässigen Schlüsse. Wenn diese Kohlenwasser-

stoffe nicht adsorbiert würden — oder aber im Verhältnis ihrer Konzentrationen —, dürfte sich der Anilinpunkt naturgemäß nicht ändern. Um hier Klarheit zu schaffen, wurde ein besonderer Versuch mit einem Naphthen-Paraffin-Gemisch durchgeführt. Als solches wurde eine im Handel unter dem Namen „Heptan aus Petroleum“ erhältliche Erdölfraktion verwendet<sup>6)</sup>. Die Fraktion hatte den Brechungsindex 1,4084 und den Anilinpunkt 60,8° (entsprechend 30,6% Naphthenen). Nach der Behandlung mit Gel I waren beide Werte unverändert. Eine selektive Adsorption konnte also nicht festgestellt werden.

#### Die Destillate.

Mit diesem Namen sollen zum Unterschied von den bisher behandelten Filtraten die durch Anwendung erhöhter Temperaturen aus dem gesättigten Gel ausgetriebenen Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß ein großer Teil dieser Destillate aus Umwandlungsprodukten der adsorbierten Kohlenwasserstoffe besteht.

Nach beendeter Filtration, d. h. nachdem der Brechungsindex des Filtrates den Wert des Ausgangsmaterials angenommen hatte, wurde das gesättigte Gel unter möglichster Vermeidung von Verdunstungsverlusten in einen Jenaer Destillierkolben gebracht und zur Austreibung der Kohlenwasserstoffe unter langsamem Hindurchleiten von Stickstoff erhitzt. Die entweichenden Dämpfe wurden in einem gut wirkenden Kühler zur Kondensation gebracht. Das Erhitzen geschah bis 220° im Ölbad, wurde dann im Sandbad fortgesetzt und schließlich über freier Flamme zu Ende geführt. Die Vorlagen wurden bei 180°, 220° und vor Beginn des Erhitzens über freier Flamme gewechselt. Die Destillate wurden dementsprechend mit Nr. 1—4 bezeichnet. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Brechungsindizes bei den einzelnen Destillaten.

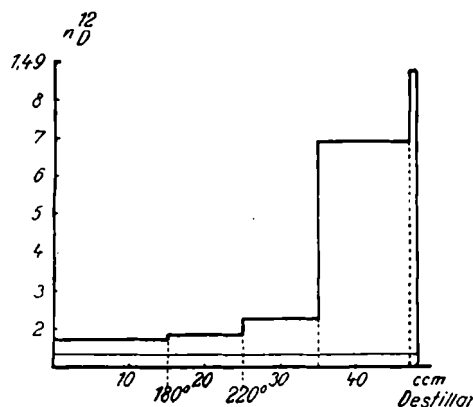


Abb. 3.

Brechungsindex des Ausgangsmaterials (in der Abbildung durch eine waagerechte Grade eingezeichnet). Fraktion 3 hat schon einen beträchtlich höheren Index, der dann bei Fraktion 4 weiter stark angestiegen ist. Bei dem in Abb. 3 dargestellten Versuch wurde zum Schluß noch etwa 1 cm<sup>3</sup> getrennt aufgefangen und gemessen. Der Wert lag bei 1,4873, kommt also in die Größenordnung der Werte der Aromaten. Für die Analyse wurde diese fünfte Fraktion, da eine getrennte Untersuchung wegen der zu geringen Menge nicht in Frage kam, mit der Fraktion 4 vereinigt. Die Analysen der einzelnen Fraktionen sind in Abb. 4 graphisch dargestellt.

Zum Vergleich ist rechts daneben die Analyse des Ausgangsmaterials in der gleichen Darstellung wieder-

<sup>6)</sup> Die Bezeichnung Hexan, Heptan usw. aus Petroleum gibt oft zu der Annahme Veranlassung, daß es sich hierbei um Paraffinkohlenwasserstoffe mit gerader Kette handle. Wie man mit Hilfe des Anilinpunktes leicht nachweisen kann, liegen keinesfalls reine, normale Kohlenwasserstoffe vor, sondern stets Gemische, die nach unseren Erfahrungen gewöhnlich etwa 30 Vol.-% Naphthene enthalten.

gegeben. Die beiden ersten Destillate weichen vom Ausgangsmaterial wesentlich nur durch den etwas höheren Gehalt an Olefinen + Aromaten ab, der auf Grund der an den Filtraten beobachteten Adsorptionerscheinungen zu erwarten ist. Eine Fortsetzung des Trennungseffektes, von der Grimm und Wolff<sup>7)</sup> berichten, konnten wir nicht beobachten. Eine starke Änderung tritt bei Fraktion 3 ein. Der Gehalt an Olefinen + Aromaten steigt auf rund

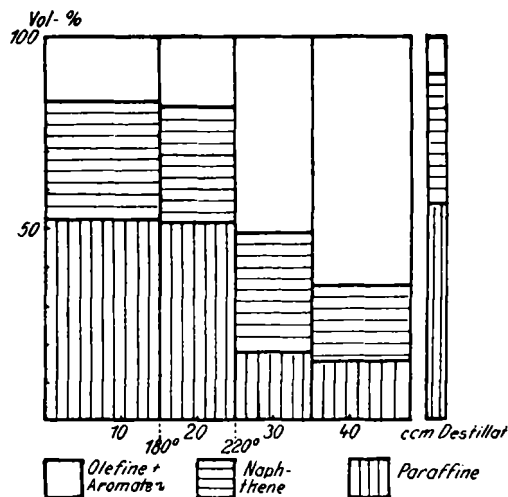


Abb. 4.

50%, und zwar auf Kosten der Paraffine, während der Naphthengehalt unverändert bleibt. Erst in der 4. Fraktion macht sich ein Absinken der Naphthene bemerkbar; die Olefine + Aromaten steigen auf 66%. Der Paraffingehalt nimmt nur noch wenig ab.

Wenn man die Veränderung der Brechungsindizes mit der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen vergleicht, so zeigt sich, daß der Gehalt an Olefinen + Aromaten in Fraktion 3 auf etwa das Dreifache gegenüber Fraktion 2 gestiegen ist. Trotzdem ist der Unterschied der Brechungskoeffizienten dieser beiden Fraktionen nur gering. Diese Erscheinung ist nur so zu erklären, daß sich hier zunächst auf Kosten der Paraffine Olefine gebildet haben, deren Brechungsindizes gegenüber denen der Paraffine nicht viel höher liegen. Anders werden die Verhältnisse erst, sobald sich bei den höchsten angewandten Temperaturen bei Fraktion 4 Aromaten bilden. Die Summe Olefine + Aromaten wird nur noch wenig größer (von 50 auf 65%), der Brechungsindex steigt aber von 1,432 auf 1,470, eine Folge der hohen Brechungsindizes der Aromaten, die jetzt offensichtlich vorherrschen, wie auch der Brechungsindex der getrennt aufgefangenen 5. Fraktion zeigte.

Das adsorbierte Benzin wird also trotz seines niedrigen Siedepunktes vom Gel so festgehalten, daß es unter gewöhnlichem Druck erst bei Temperaturen ausgetrieben wird, bei denen es sich schon zersetzt. Das vom Benzin befreite Gel war stets durch Kohle schwarz gefärbt und mußte, bevor es wieder Verwendung finden konnte, durch Erhitzen im Luftstrom davon befreit werden. Gleiche Erfahrungen machten Grimm und Mitarbeiter bei ihren Versuchen.

Für die Filtration durch 100 g Gel I<sub>2</sub> wurden im Durchschnitt mehrerer Versuche 325 cm<sup>3</sup> Benzin bis zur Sättigung des Gels gebraucht. Davon wurden 190 cm<sup>3</sup> als Filtrate und 48 cm<sup>3</sup> als Destillate wiedergewonnen. Der Rest von 87 cm<sup>3</sup> oder 27% ist als Verlust zu betrachten, der durch Bildung von Kohle und von Gasen bei der Destillation entstanden ist. Die Verdunstungsverluste beim Umfüllen des gesättigten Gels dürften nur ganz gering gewesen sein.

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 98 [1928].

## Zusammenfassung.

1. Nach der bereits von *Grimm* und Mitarbeitern angewandten Tropfmethode wurden 5 Kieselsäuregele des Handels auf ihre Brauchbarkeit für die Zerlegung eines Leichtbenzins untersucht. Nur das als Gel I bezeichnete Produkt zeigte sich von genügend starker und dauernder Wirksamkeit.

2. In weiteren Versuchen mit dem zerkleinerten Gel I gelang es, die Hälfte von den vorhandenen 10% Aromaten durch selektive Adsorption zu entfernen.

3. Das Gel war erschöpft, wenn etwa das 1,5fache seines eigenen Gewichts an Benzin hindurchfiltriert war.

Der Durchbruch des unveränderten Benzins erfolgte dann plötzlich und ohne Übergang.

4. Zum Austreiben des adsorbierten Anteils aus dem Gel war die Anwendung erhöhter Temperaturen bis zur beginnenden Rotglut erforderlich. Es trat unter Neubildung von Olefinen und Aromaten eine starke Zersetzung ein. Die Verluste in Form von Kohle und Gasen betrugen durchschnittlich 27%.

5. Ein Gemisch von Naphthenen und Paraffinen ließ sich durch Behandlung mit Gel I in seiner Zusammensetzung nicht ändern, wie an Hand des Brechungsindex und des Anilinpunktes gezeigt werden konnte. [A. 16.]

## Analytische Untersuchungen

## Bestimmung und Auswertung der Alkalität des Wassers im Dampfkesselbetrieb.

Von J. LEICK, Duisburg-Mündelheim.

(Eingeg. 26. Januar 1933.)

Die laufende Untersuchung der Wasser im Dampfkesselbetrieb beschränkt sich vornehmlich auf die Alkalitäts- und Härtebestimmung. Aus diesen Prüfungsergebnissen läßt sich erkennen, ob die Reinigungsanlage zufriedenstellend arbeitet oder nicht. Wegen der Bedeutung der Alkalitätsbestimmung bei dieser Betriebskontrolle soll sie im folgenden eingehend behandelt, ihre Fehlerquellen und -grenzen sollen festgelegt und Vorschläge für eine eindeutige Bezeichnung der verschiedenen Alkalitätsstufen gemacht werden.

Als Maßeinheit wurde „Millival“ (= mval) gewählt, da diese Bezeichnungsweise der Analysenergebnisse bei der Wasseruntersuchung sehr zu empfehlen ist (1). 1 mval = mg/l : Grammäquivalent =  $\text{cm}^3 \text{ n}/_{10}$  Reagens/100  $\text{cm}^3$  Wasser.

Wir haben in den Betriebswässern (Rohwasser, Reinwasser und Kesselwasser) mit Ätzalkalien (Ätznatron und Ätzkalk), Carbonaten (Soda, Calcium- und Magnesiumcarbonat) und Bicarbonaten (Natrium-, Calcium- und Magnesiumbicarbonat) zu rechnen. Da keine Bicarbonate neben Ätzalkalien bestehen können, lassen sich diese drei Gruppen bei der Titration mit Salzsäure leicht unter Verwendung von Phenolphthalein und Methylorange getrennt erfassen. Man erhält dabei bekanntlich die Werte p (= Phenolphthaleinwert) und m (= Methylorangewert). Die Titration kann in einer Probe ausgeführt werden, wobei nur zu beachten ist, daß der p-Wert in dem m-Wert enthalten sein muß. Aus dem Verhältnis der beiden Größen zueinander lassen sich dann die anwesenden Salze qualitativ und quantitativ bestimmen (vgl. Tabelle 1).

Die von *Winkler* ausgearbeitete Methode zur direkten Bestimmung des Ätzalkaligehaltes, bei der durch Zusatz von Bariumchlorid die Soda ausgefällt wird, wird ebenfalls häufig angewandt, doch bietet sie gegenüber der üblichen p- und m-Bestimmung keine nennenswerten Vorteile, benötigt dagegen mehr Zeit, da die gesamte Alkalitätsbestimmung in zwei Proben vorgenommen werden muß. Diese Arbeitsweise sei daher hier nicht weiter behandelt, sondern nur noch kurz gesagt, daß die von *Partridge* und *Schröder* (2) gegen die Methode ausgesprochene Befürchtung, daß das Bariumcarbonat sich mit den Sulfaten umsetzen würde, mindestens bei genügendem Überschuß an Bariumchlorid nicht stichhaltig ist. Diese Bestimmung ist vielmehr ebenso genau wie die im nachstehenden näher zu erörternde p- und m-Titration.

Betrachten wir zunächst den Fall, daß Ätzalkalien und Carbonate anwesend sind. Nach der Tabelle ist dann  $p < m < 2p$ , der Ätzalkaligehalt =  $2p - m$  und der Car-

bonatgehalt =  $2(m - p)$ . Wie oben bereits gesagt, rührt die Ätzalkalität in erster Linie von Ätznatron oder Ätzkalk, die Carbonatalkalität von Natrium-, Calcium- oder Magnesiumcarbonat her. Eine Trennung zwischen diesen Alkali- und Erdalkalisalzen ist in den meisten Fällen unmöglich. Zeigt z. B. ein mit Kalk-Soda gereinigtes Wasser einen p-Wert von 1,5 mval und einen m-Wert von 2,5 mval, so kann nicht gesagt werden, daß der p-Wert aus Soda und Ätzkalk gebildet wird, da der Ätzkalk sich mit der Soda umgesetzt und Ätznatron gebildet haben kann. Desgleichen kann der  $2(m - p)$ -Wert, der eigentlich als Soda anzusprechen ist, neben dieser noch durch gelöstes Calcium- oder Magnesiumcarbonat gebildet werden, welches im Reiniger bei der Sodareaktion angefallen ist. Nach der Theorie liegen bei diesen geringen Konzentrationen die Verhältnisse so, daß in der Lösung die sämtlichen Salze fast vollkommen in ihre Ionen aufgespalten sind, eine Kombination derselben daher auch nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechen würde. Praktisch ist es zudem gleichgültig, ob Ätznatron oder Ätzkalk in Lösung ist, da die Reaktion beider Salze mit den Härtebildnern die gleiche ist. Wohl sollte man eine nähere Bezeichnung der Ätzalkalität neben der Carbonatalkalität (z. B. mit „Ätzkalk“ bei der Kalk-Soda-Reinigung) wegen der Unkorrektheit unterlassen. Man ist bereits aus dieser Erwägung heraus dazu übergegangen, sie mit dem Buchstaben „A“ zu bezeichnen (3):  $A = 2p - m$ . Führt man außerdem für den Wert  $2(m - p)$  den Buchstaben „C“ (= Carbonatgehalt) ein, so ist dieser eindeutig und korrekt bezeichnet, da „Carbonatgehalt“ sowohl die Soda wie die Härtebildnercarbonate einschließt. Es ist also  $C = 2(m - p)$ .

Ist  $2p < m$ , so liegen in Lösung Carbonate und Bicarbonat vor, und zwar Natrium-, Calcium-, Magnesium- oder Eisenbicarbonat neben den Carbonaten der drei ersten Elemente. Diese vier Bicarbonate sind bis zu einem gewissen Grade nebeneinander beständig und durch keine Methode voneinander zu trennen (4). Eisenbicarbonat ist zwar nur selten in größeren Mengen im Wasser zu finden und könnte dann durch eine besondere Eisenbestimmung erfaßt werden. Der Eisengehalt, der gewöhnlich im Wasser als Bicarbonat vorliegt, muß dann von dem m-Wert in Abzug gebracht werden.

Unvollkommen vorgereinigte Wässer mit einer gewissen Carbonat- und Sulfathärte enthalten häufig Natriumbicarbonat. In der Literatur findet man angegeben, daß für den Fall, bei dem kein oder nur ein geringer p-Wert neben einem hohen m-Wert und einer Härte kleiner als m vorliegt, die Härtebildnerbicarbonate (Carbonathärte) gleich der Gesamthärte seien. Die Nicht-