

number of the centres of minimum and maximum activity. On the assumption of a quantum-mechanical leakage of an electron as the rate-determining step the experiments can be evaluated quantitatively in a satisfactory way.

### Eine Feldmethode zur Wasseruntersuchung mit Ionenaustauschern

Bekanntlich ermöglichen es die neuartigen Kunstharz-ionenaustauscher, Kationen in relativ hohen Konzentrationen quantitativ gegen H<sup>+</sup>-Ionen auszutauschen.

Es schien uns naheliegend, auf dieser Grundlage eine Feldmethode zur Bestimmung des Gesamtkationengehaltes von natürlichen Wässern aufzubauen. Im folgenden sei darüber berichtet.

Das Wasser wird nach  $p_H$ -Bestimmung und Messung der Temperatur mit 0,1 n HCl auf den  $p_H$ -Wert 5,1 eingestellt. (Mischindikator Bromkresolgrün-Methylrot<sup>1</sup>) Der hierbei gefundene Verbrauch in cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> Wasser entspricht der Alkalität des Wassers in mval/l.

Die so erhaltene Lösung läßt man durch eine mit H<sup>+</sup>-Ionen beladene Kunstharzsäule fließen; alle Kationen werden gegen H<sup>+</sup>-Ionen ausgetauscht; diese werden durch Rücktitration mit 0,1 n NaOH auf  $p_H$  5,1 erfaßt. Aus dem Verbrauch berechnet sich der Gesamtkationengehalt in mval/l.

Die drei so erhaltenen Werte  $p_H$ , Alkalität und Gesamtkationengehalt ermöglichen die Berechnung einer Anzahl weiterer Angaben.

Bei einer Feldbestimmung muß man darauf verzichten, die in der Säule verbliebene Menge H<sup>+</sup>-Ionen durch Auswaschen mit dest. Wasser zu gewinnen. Wir gehen so vor, daß wir die Säule mit 50 cm<sup>3</sup> der auf  $p_H$  5,1 eingestellten Lösung vorwaschen. Dann geben wir weitere 50 cm<sup>3</sup> auf und fangen sie gesondert zur Bestimmung auf.

In einer Versuchsreihe stellten wir fest, daß bei Salzkonzentrationen von natürlichen Wässern und einem Harzvolumen von 18 cm<sup>3</sup> schon nach Spülung mit 15 cm<sup>3</sup> sich die Säurekonzentration der ausfließenden Lösung nicht mehr ändert.

Die Kationenmenge, die durch das verwendete Harz Ionac-C-200<sup>2</sup> quantitativ gegen H<sup>+</sup>-Ionen ausgetauscht wird, beträgt unter unseren Versuchsbedingungen 24 mval/100 cm<sup>3</sup> Harz, das entspricht 60 Analysen von je 100 cm<sup>3</sup> Wasser mit 20 französischen Härtegraden.

100 cm<sup>3</sup> Harz können in vier Säulen zu 25 cm<sup>3</sup> untergebracht werden.

Wir konnten zeigen, daß der Bestimmungsfehler 1% nicht übersteigt.

#### Das Gerät zur Feldbestimmung

In ein Glasrohr (20 × 120 mm), das mit einem Glashahn verschließbar ist, werden ca. 25 cm<sup>3</sup> eines leistungsfähigen Kationenaustauschers eingefüllt. Das Harz wird nach bekanntem Verfahren mit H<sup>+</sup>-Ionen beladen und nach Gebrauch regeneriert.

Das Rohr trägt dicht eingepaßt einen Trichter von 60 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen. An seinem möglichst engen Ablaufrohr ist eine Marke angebracht.

In eine tragbare Kiste werden folgende Geräte und Reagenzien untergebracht:

- 4 Kunstharzsäulen (siehe oben), 1 Einfülltrichter mit Marke;
- 1 Meßzylinder 100 cm<sup>3</sup>, 2 Erlenmeyerkolben 250 cm<sup>3</sup>;
- 2 Büretten 10 cm<sup>3</sup>, unterteilt in 0,1 cm<sup>3</sup>;
- 1 Quellthermometer, Watte, 20 cm<sup>3</sup> Universalindikator oder Folienkolorimeter;
- 50 cm<sup>3</sup> Mischindikator, je 250 cm<sup>3</sup> 0,1 n HCl und NaOH.

#### Die Bestimmung

1. *Wasserstoffionenkonzentration*. Die  $p_H$ -Messung erfolgt mit einer Lösung eines Universalindikators oder mit Hilfe eines Folienkolorimeters<sup>1</sup>.

2. *Alkalität*. In einer Mensur werden 100 cm<sup>3</sup> des Wassers (evtl. nach Filtrieren durch Watte) abgemessen. Man gießt sie in einen der Erlenmeyerkolben, versetzt mit 2 Tropfen des Mischindikators und titriert mit 0,1 n HCl bis zum bleibenden Umschlag (Schütteln!). Die ausgetrierte Lösung wird zur Bestimmung des Gesamtkationengehalts aufbewahrt. — Verbrauch in cm<sup>3</sup> =  $n_1$ .

3. *Gesamtkationengehalt*. Mit 45–50 cm<sup>3</sup> der austitrierten Lösung spült man Mensur und Säule. (Durchflußgeschwindigkeit 2 Tropfen/Sek.). Man stellt das Niveau der Lösung auf die Marke im Einfülltrichter ein. In der Mensur mißt man nun 50 +  $n_1/2$  cm<sup>3</sup> der austitrierten Lösung ab, gibt sie auf die Säule, läßt mit konstanter Geschwindigkeit durchfließen und fängt in einem Kolben auf. Man stellt das Niveau wieder auf die Marke ein. Die ausgetauschte Lösung wird mit 2 Tropfen Mischindikator versetzt und bis zum Umschlag titriert.

Verbrauch in cm<sup>3</sup> =  $n_2$ .

*Die Berechnung*. Aus  $n_1$  läßt sich berechnen:

$$\text{Alkalität} = n_1 \text{ mval}/\text{HCO}_3/\text{l}$$

$$\text{Bikarbonathärte } \} = 5 n_1 \text{ französische Härtegrade}$$

$$\text{Gebundenes CO}_2 = 22 n_1 \text{ mg/l}$$

Aus dem  $p_H$  und  $n_1$  läßt sich berechnen<sup>1</sup>:

$$\text{freies CO}_2 \text{ bei } p_H 8,3 = 0 \text{ mg/l}$$

$$7,5 = 2,2 n_1 \text{ mg/l}$$

$$7,0 = 7,3 n_1 \text{ mg/l}$$

$$6,5 = 22 n_1 \text{ mg/l}$$

$$6,0 = 66 n_1 \text{ mg/l}$$

$$5,7 = 130 n_1 \text{ mg/l}$$

Aus  $n_2$  läßt sich berechnen:

$$\text{Gesamtkationengehalt} = n_2 \text{ mval/l}$$

$$\text{Gesamthärte ca. } 5 n_2 \text{ französische Härtegrade}$$

Aus  $n_1$  und  $n_2$  lassen sich abschätzen:

$$\text{SO}_4^{\text{2-}} (+ \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-) \text{ ca. } n_2 - n_1 \text{ mval/l}$$

Permanente Härte ca. 5 ( $n_2 - n_1$ ) französische Härtegrade

$$\text{Trockensubstanz}^2 \text{ ca. } 49 n_1 + 67 (n_2 - n_1) \text{ mg/l}$$

Herrn Prof. Dr. H. ERLENMEYER danke ich für das Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte.

M. BLUMER

Anstalt für anorganische Chemie, Universität Basel, den 27. Mai 1948.

#### Summary

A procedure for rapid investigations of water is described. After measurement of the  $p_H$  and determination of the alkalinity the cations are exchanged for H-ions in a bed of a synthetic resin exchanger. These are determined by titration with NaOH. Further data may be calculated approximately.

<sup>1</sup> W. KORDATZKI, Taschenbuch der praktischen  $p_H$ -Messung (München 1938).

<sup>2</sup> Berechnet für ein durchschnittliches Ca/Mg-Verhältnis natürlicher Wässer mit geringem Alkaligehalt.

<sup>1</sup> I. M. KOLTHOFF und V. E. STENGER, Volumetric Analysis 2nd Ed. Vol. II. (New York, 1947).

<sup>2</sup> Das Kunstharz wurde uns von der Firma Zuberbühler & Co., Zürich, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken.