

Baumwolle ein), Kautschuk und Kupfer — vom Auslande unabhängig zu machen, ferner die Möglichkeit der Ausführung deutscher Industrieprodukte nach den Kolonien einheitlich zu behandeln ist Aufgabe des Technologen⁴). Es sollten daher in jeder technologischen Sammlung auch die Kolonien vertreten sein.

Auf dem verschlossenen Vorplatz sind in Schränken Bücher und Zeitschriften, Zeichnungen, Tabellen u. dgl. (ebenfalls vom Verf. geschenkt) aufgestellt.

Eine solche chemisch-technologische Sammlung läßt sich allerdings nicht vom Schreibtisch aus durch einige Briefe an Fabriken zusammenbringen, sondern nur durch langjährigen Verkehr mit Technikern und häufige längere Besuche von Fabriken. Sie muß ferner fortwährend ergänzt und erweitert werden, um ein möglichst getreues Bild von dem tatsächlichen Stande der Industrie zu geben, was nur ein erfahrener Fachmann kann. — Auf die große Bedeutung einer solchen Sammlung⁵) für Chemiker, Juristen⁶) und Lehramtskandidaten muß verwiesen werden.

Für die Beschaffung der erforderlichen Schränke wurden von der „Göttinger Vereinigung“ 600 M. von Hannoverschen Fabriken 330 M. geschenkt; das übrige habe ich geliefert, auch die ganze Arbeit.

Der Wert der Sammlung beträgt etwa 10 000 M.

Beitrag zur Bestimmung der Alkalien im Trinkwasser.

Mitteilung aus dem staatl. hygienischen Institut zu Hamburg. — Direktor Prof. Dr. Dunbar.

Von ERICH KOCH.

(Eingeg. d. 8./6. 1909)

Die geringen Mengen Alkalien, die ein gutes Trinkwasser gelöst enthält, sind in hygienischer Beziehung von keinem Interesse, es sei denn, daß sie an Kohlensäure gebunden das wirksame Prinzip der Säuerlinge darstellen. Deshalb sieht man meist von einer Einzelbestimmung der Alkalien ab. Wird dagegen der Gehalt an Natrium- und Kaliumchlorid durch besondere Bodenformation, durch Abfallstoffe des menschlichen Haushalts oder durch Fabrikabwässer erheblich erhöht, so sieht man sich vielfach veranlaßt, eine quantitative Trennung der Alkalien vorzunehmen.

Diese Bestimmungen sind nach den bekannten Methoden teils direkt, teils indirekt, mittels Berechnung ausführbar.

Die eine besteht darin, daß man die schwefelsauren Alkalien bestimmt und hierin die Schwefelsäure. Aus letzterer wird die vorhandene Menge

Kaliumsulfat und Natriumsulfat berechnet¹). Dieses Verfahren liefert aber nach den Versuchen von K r e t s c h y ²) nur befriedigende Resultate, wenn Na_2SO_4 in vorwiegender Menge vorliegt. Sind gleiche Teile vorhanden, oder wiegt K_2SO_4 vor, so sind die Ergebnisse ungenau und nicht brauchbar.

Anderer Art ist die Methode von E. Böhlig³):

Man verdampft 500 ccm Wasser auf 50 ccm, versetzt es mit konz. H_2SO_4 bis zur starksauren Reaktion und dampft es bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein. Dann spült man mit 150 ccm Wasser in ein Kölbchen, gibt aufgeschwemmtes kohlensaures Barium zu und leitet CO_2 bis zur Sättigung ein. Man filtriert, wäscht gut aus, dampft bei 130—140° ein und digeriert den Rückstand mit 50 ccm einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser, wodurch nur die Alkalicarbonate aufgenommen werden. Nach dem Filtrieren titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure und erfährt so den Gesamtgehalt an Chloralkalien. Die Trennung dieser findet nach der später angeführten Platinchloridmethode statt.

Nach einer indirekten Trennungsvorschrift⁴), deren Resultate nach L u n g e auf große Genauigkeit keinen Anspruch erheben, wird im Wasser Kalk und Magnesia, festgebundene Kohlensäure, Salpetersäure und Chlor bestimmt und dann die Menge der Alkalien berechnet, indem man die gefundenen Mengen der Basen und die der Säuren durch ihr Äquivalentgewicht dividiert, dann die Quotienten der Basen und die der Säuren für sich addiert. Enthält das Wasser Alkalien, so ist die Summe der Quotienten der Basen kleiner, als die derjenigen der Säuren. Multipliziert man die Differenz mit dem Äquivalentgewicht des Natrons, so erhält man die Menge der Alkalien in Natron ausgedrückt.

Die folgende Bestimmung⁵) ist die bekannteste, sie liefert sehr gute Resultate. Man fällt in der Wasserprobe die H_2SO_4 mit BaCl_2 , versetzt das Filtrat mit Bariumhydrat bis zur stark alkalischen Reaktion. Nachdem hierdurch Eisen, Aluminium und Magnesium ausgeschieden sind, fällt man Kalk, Baryt und einen Rest von Magnesia mit Ammoniumcarbonatlösung. Das Filtrat dampft man wiederholt mit einigen Tropfen Ammoniumoxalat ein, bis aller Kalk und Baryt entfernt ist, vertreibt durch mäßiges Erhitzen die Ammoniumsalze, nimmt wieder mit Wasser auf, filtriert, dampft unter Zusatz von wenig Salzsäure zur Trockne, glüht bei schwacher Rotglut und wägt die Gesamtalkalichlormetalle. Zur Trennung der Alkaliechloride löst man sie in wenig Wasser, setzt Platinchlorid zu und verdampft in einer Porzellanschale bis zur Sirupdicke, gibt 80%igen Alkohol zu, Na_2PtCl_6 geht in Lösung, K_2PtCl_6 scheidet sich ab und wird am besten in einem G o o c h s c h e n Tiegel mit Asbest abgesaugt. Man trocknet nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther bis zur Gewichtskonstanz,

¹) Classen, Handb. d. anal. Chem. 5, 107 [1900].

²) Kretschy, Z. f. anal. Chem. 15, 56.

³) E. Böhlig, Z. f. anal. Chem. 38, 431 bis 432.

⁴) Lunge, Chem. techn. Untersuchungsverfahren 1, 800 [1904].

⁵) Vgl. auch Tiemann-Gärtner, 4. Aufl. 1895, S. 108.

⁴) Vgl. Ferd. Fischer, Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. 2. Aufl. (Leipzig 1908).

⁵) Fischer, Technologie für Chemiker und Juristen an den preußischen Universitäten. (Leipzig 1903). S. 15.

⁶) Diese Z. 1908, 1909.

wägt, löst mit heißem Wasser K_2PtCl_6 heraus, trocknet, wägt wieder; die Differenz ergibt die Menge des K_2PtCl_6 , welches auf KCl umgerechnet wird. KCl von den Gesamtalkalichloriden subtrahiert, ergibt den Gehalt an NaCl.

Diese Trennung ist etwas umständlich und zeitraubend, man hat deshalb auf kürzerem Wege die einzelnen Alkalichloride durch Berechnung zu ermitteln versucht⁶⁾. Man verfährt bis zur Bestimmung der Gesamtalkalichloride in der oben geschilderten Weise, danach stellt man den Gehalt des Chlors titrimetrisch oder auch gewichtsanalytisch mit $AgNO_3$ fest. Bezeichnet man mit S die Summe von KCl und NaCl, mit C die gefundene Menge von Chlor, so ist:

$$x (KCl) = 4,6413 (S - 1,6502 C) \\ y (NaCl) = S - x.$$

Diese Zahlen erklären sich aus folgendem⁷⁾:

Nennt man die Summe der Chlormetalle = a, die Menge des Chlors = b, so ist, wenn man die Menge des Chlors ganz auf Chlorkalium berechnet, entsprechend den Molekulargewichten

$$35,5 : 74,6 = b : x.$$

Man erhält so die Zahl c, die größer ist, als das Gewicht der gewogenen Gesamtalkalichlormetalle, da das Molekulargewicht des Na kleiner ist als das des K. Der Unterschied $c - a$ steht zur Menge des Na in demselben Verhältnis, in dem 16, die Differenz zwischen den Molekulargewichten der Chlormetalle (74,5—58,5), zu dem Molekulargewicht des Chlornatriums steht. Nach der Proportion

$$16,1 : 58,5 = c - a : x,$$

ist x die Menge des NaCl in der Verbindung.

Diese indirekte Methode ist zwar theoretisch

richtig, sie liefert jedoch in praxi in den seltensten Fällen richtige Werte.

Angenommen man hat 400 mg Gesamtalkalien, bestehend aus 200 mg KCl und 200 mg NaCl, und man hätte genau die entsprechenden 216,4 mg Cl gefunden, so würde man nach obiger Berechnung richtig 200 mg NaCl finden und nach Subtraktion von 400 mg Gesamtalkalichloride 200 mg KCl.

Nun ist zu bedenken, daß man oft trotz mehrmaligen Eindampfens mit Ammoniumoxalat Spuren von $BaCl_2$ mit zur Wägung der Gesamtalkalien bringt oder andere kleine Differenzen erhält, die noch ganz in der Fehlergrenze liegen, z. B. statt 400 mg 402 mg wägt, in diesem Falle erhält man als Resultat 192,6 mg für NaCl, statt 200 mg und 209,4 mg KCl statt 200 mg.

Oder aber: Die Befunde der Gesamtchloralkalien seien richtig 400 mg, jedoch das gefundene Chlor z. B. 218,4 mg statt 216,4, so ist das Ergebnis dieser indirekten Bestimmung 215,3 mg, statt 200 mg NaCl und 184,7 mg statt 200 mg KCl. Derartige falsche Resultate veranlaßten mich, über die Brauchbarkeit dieser rechnerischen Trennung Versuche anzustellen.

Im folgenden soll nun an der Hand mehrerer Tabellen gezeigt werden, inwieweit die Resultate der indirekten Methode von denen der exakten Platinchloridtrennungsart verschieden sind. Ich benutzte zu diesen Analysen zunächst nur verschiedene Lösungen bekannten Gehalts von KCl und NaCl. Trotzdem wurde der oben angegebene Analysengang innegehalten, d. h. die salzsaure Lösung mit Bariumhydrat, Ammoniumcarbonat usw. behandelt. Das Chlor wurde sowohl gewichtsanalytisch wie titrimetrisch ermittelt. Die angewendeten Chemikalien waren chemisch rein.

Tabelle I.

	Gesamt-Alkalichloride	Kaliumchlorid	Natriumchlorid
Die künstliche Lösung enthielt in 500 cem: . . {	I. 400,6 mg II. 400,6 "	I. 199,6 mg II. 199,6 "	I. 201,0 mg II. 201,0 "
Gefunden (KCl aus K_2PtCl_6 berechnet): {	I. 403,5 mg II. 405,5 "	I. 201,4 mg II. 201,5 "	I. 202,1 mg II. 203,9 "
Gefunden (indirekte Methode): {	I. 403,5 mg II. 405,5 "	I. 271,0 mg II. 261,9 "	I. 132,4 mg II. 143,6 "

Die gewogenen Gesamtchloralkalien wurden gelöst zu 100 cem und in je 50 cem einmal die Trennung mit H_2PtCl_6 , das andere Mal mittels Berechnung aus dem gefundenen Chlor bewerkstelligt. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wurde bei der indirekten Methode 71,4 mg, bezüglich 62,3 mg KCl zuviel und 68,6 bzw. 57,4 mg NaCl zuwenig gefunden. Durch Multiplikation der kleinen Fehler mit einem hohen Faktor werden diese erheblichen Differenzen verursacht.

⁶⁾ Classen, 5. Aufl. 1900, Handb. d. quant. Analyse, S. 105.

⁷⁾ N. Menshutkin, Anal. Chem. 3. Aufl. 1892, S. 300; vgl. auch Muspratts Chemie, 5. Aufl. 1893, Bd. 4, S. 829.

Bei diesen drei Analysen fällt zunächst der etwas hohe Befund der Gesamtalkalien auf, der wohl durch Verunreinigung von Spuren des hochmolekularen $BaCl_2$ zu erklären ist oder aber durch die Art des Glühens der Chloride. Einige Analytiker schreiben ein Erhitzen bis zur schwachen Rotglut vor, andere bis zum beginnenden Schmelzen des Salzes, letztere Handhabung liefert meist bessere Resultate.

Bei diesen Analysen enthielt die Lösung 3,3mal soviel NaCl als KCl, die Resultate der indirekten Methode sind falsch.

Diese drei Lösungen enthielten die 3,3fache Menge KCl im Verhältnis zu NaCl. Die Resultate sind ebenfalls unbrauchbar, wenngleich sie besser sind als diejenigen der Tabelle II.

Tabelle II.

	Gesamt-Alkalichloride	Kaliumchlorid	Natriumchlorid
Die künstliche Lösung enthielt in 500 ccm: . . . {	I. } II. } 130,0 mg III. }	I. } II. } 30 mg III. }	I. } II. } 100 mg III. }
Gefunden (KCl aus K_2PtCl_6 berechnet): . . . {	I. 135,0 mg II. 133,0 " III. 134,0 "	I. 28,99 mg II. 26,2 " III. 27,5 "	I. 106,0 mg II. 106,8 " III. 106,5 "
Gefunden (Indirekte Methode): {	I. 135,0 mg II. 133,0 " III. 134,0 "	I. 78,81 mg II. 55,2 " III. 57,3 "	I. 56,19 mg II. 77,8 " III. 76,7 "

Tabelle III.

	Gesamt-Alkalichloride	Kaliumchlorid	Natriumchlorid
Die künstliche Lösung enthielt in 500 ccm: . . . {	I. } II. } 130 mg III. }	I. } II. } 100 mg III. }	I. } II. } 30 mg III. }
Gefunden (KCl aus K_2PtCl_6 berechnet): {	I. 134,8 mg II. 134,4 " III. 134,6 "	I. 100,6 mg II. 99,13 " III. 99,8 "	I. 34,2 mg II. 35,2 " III. 34,8 "
Gefunden (Indirekte Methode): {	I. 134,8 mg II. 134,4 " III. 134,6 "	I. 126,8 mg II. 116,5 " III. 120,4 "	I. 8,0 mg II. 17,9 " III. 14,2 "

Tabelle IV zeigt die Ergebnisse der Alkalichloridanalyse in einem künstlichen Wasser, das aus KCl, NaCl, $MgCl_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$ hergestellt wurde. 1000 ccm enthielten:

170 mg Alkalichloride (50 mg KCl + 120 mg NaCl),
58,5 „ CaO ,
57,3 „ MgO ,
88,0 „ SO_3 ,
133,9 „ Cl .

Zuerst wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit $BaCl_2$ ausgefällt, filtriert und

mit Bariumhydrat, Ammoniumcarbonat usw. in bekannter Weise weiterbehandelt. Die Gegenwart anderer Salze beeinflusste die Isolierung der Chloralkalien nicht, wie die guten Resultate der Platinchloridmethode beweisen, die indirekte Methode verursachte Differenzen von 5,9—21,8.

Bei solchen durchaus fehlerhaften Ergebnissen der rechnerischen Trennung von Kalium- und Natriumchlorid kann diese für die quantitative Analyse nicht benutzt werden, am geeignetsten erscheint dafür die chemische Bestimmung mit Platinchlorid.

Tabelle IV.

	Gesamt-Alkalichloride	Kaliumchlorid	Natriumchlorid
Die künstliche Lösung enthielt im Liter: . . . {	I. } II. } 170 mg III. }	I. } II. } 50 mg III. }	I. } II. } 120 mg III. }
Gefunden (KCl aus K_2PtCl_6 berechnet): {	I. 173,4 mg II. 171,1 " III. 172,3 "	I. 50,5 mg II. 51,3 " III. 53,0 "	I. 122,9 mg II. 119,8 " III. 119,3 "
Gefunden (Indirekte Methode): {	I. 173,4 mg II. 171,1 " III. 172,3 "	I. 44,1 mg II. 36,3 " III. 30,5 "	I. 129,3 mg II. 134,8 " III. 141,8 "