

Mittheilungen.

92. Ferd. Tiemann: Zur Beurtheilung der Methoden zur Wasseranalyse.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXVII.)

Bei Gelegenheit der Wiederherausgabe einer früher von W. Kubel veröffentlichten Broschüre (Anleitung zur Untersuchung von Wasser, welches zu gewerblichen und häuslichen Zwecken oder als Trinkwasser benützt werden soll) war ich gezwungen, die für die Bestimmung der gewöhnlichen Bestandtheile und der häufig vorkommenden Verunreinigungen eines natürlichen Wassers empfohlenen Methoden, deren Zahl in der letzten Zeit bedeutend angewachsen ist, einer erneuten, genauen Prüfung zu unterwerfen. Die vergleichenden Untersuchungen, bei denen mich verschiedene der im Berliner Universitäts-Laboratorium arbeitenden Herren haben freundlich unterstützt wollen, führten zu einigen Resultaten, welche, da sie bereits früher gemachte und später wieder bestrittene Beobachtungen entweder bestätigen oder genauer feststellen, für die Chemiker im Allgemeinen von Interesse sein dürften und welche ich daher der Gesellschaft vorzulegen mir erlaube.

Es sind die Bestimmungen der Härte, (des Magnesiums), der Schwefelsäure, salpetrigen Säure, Salpetersäure, des Ammoniak, Schwefelwasserstoffs und der organischen Substanzen, welche stets erneute Discussionen hervorgerufen haben und für welche eine Prüfung der empfohlenen Methoden wünschenswerth war.

Härtebestimmungen.

Diese den Gehalt eines Wassers an alkalischen Erden ausweisenden Bestimmungen werden stets mit Hilfe von Seifelösung ausgeführt; sie beruhen bekanntlich auf der Umsetzung des fettsauren Kaliums der Seife mit den im Wasser gelösten Salzen des Calciums und Magnesiums, wobei sich unlösliche Calcium- und Magnesiumverbindungen ausscheiden und durch Schütteln ein Schaum entsteht, sobald die Zersetzung vollständig geworden und ein geringer Ueberschuss von Seife in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Es haben sich im Laufe der Zeit drei wesentlich verschiedene Härtebestimmungen mittelst Seifelösung herausgebildet; es sind dies: die älteste, ursprünglich von Clark¹⁾ angegebene Methode, welche später mehrfach aber unwesentlich modificirt worden ist, die Methode von Boutron und Boudet²⁾ und das Verfahren von Wilson³⁾.

¹⁾ Repertory of Patent Inventions. 1841. Jahresbericht für Chemie. 1850, 608.

²⁾ Chem. Centralblatt 1855, 343. Hydrotimétrie par Boutron und Boudet. Libr. Masson, Paris.

³⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, CXIX, 318.

Alle drei erfordern das strenge Innehalten bestimmter Volumverhältnisse in Bezug auf das für die Untersuchung zu verwendende Wasserquantum, insofern es bei keiner dieser Methoden gleichgültig ist, ob man unter sonst unveränderten Bedingungen in 10, 50 oder 100 CC. Wasser etc. die Härte bestimmt; alle drei ermöglichen die Härtebestimmung nur innerhalb bestimmter Grenzen und machen bei einem harten Wasser die Verdünnung desselben mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum (Normalvolum) nothwendig.

Clark und diejenigen Chemiker, welche dessen Verfahren nur unwesentlich modificirt haben, benutzen als Maassflüssigkeit eine verdünnte Seifelösung und verwenden für jede Bestimmung ein Normalvolum, die einen von 100, die anderen von 50 CC. Wasser.

Da der Verbrauch an Seifelösung bei dieser Methode nicht in demselben Verhältnisse steigt, wie der Gehalt des Wassers an gelösten Salzen des Calciums und Magnesiums zunimmt, so wird die Aufstellung einer Tabelle nothwendig, für welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung experimentell ermittelt sind.

Derartige Tabellen sind für verschiedene Concentrationsverhältnisse von Clark ¹⁾, sowie von Faisst und Knauss ²⁾ aufgestellt und von anderen Chemikern ³⁾ für veränderte Bedingungen modificirt worden.

Die Ursache der ungleichmässigen Zersetzung der Seifelösung ist vielleicht in der vorübergehenden Bildung löslicher Doppelverbindungen zu suchen, welche im Anfang bei dem Zusammentreffen des fettsauren Kaliums und der Erdalkalisalze in sehr verdünnter Lösung entstehen. Es kann dadurch die Bindung eines Ueberschusses von Seifelösung veranlast und letztere so der Fähigkeit, beim Schütteln Schaum zu bilden, beraubt werden. Die in einem Wasser von höheren Härtegraden durch die Zersetzung der Erdalkalisalze mittelst Seifelösung in grösserer Menge entstehenden Alkalisalze (Carbonate, Sulfate, Chloride) scheinen die Bildung derartiger Doppelverbindungen zu beeinträchtigen und schliesslich zu verhindern.

Die Thatsache, dass sehr verdünnte, neutrale Kalksalzlösungen, mit Seife versetzt, die Schaumbildung derselben verhindern, ohne damit sogleich einen Niederschlag zu geben, worauf zuerst Maumené ⁴⁾ aufmerksam gemacht hat, steht mit dieser Erklärungsweise im Einklang.

Boutron und Boudet vermeiden die obigen Unregelmässigkeiten durch Anwendung einer concentrirteren Seifelösung und eines Normalvolum von nur 40 CC. Wasser; sie führen dagegen, um ein genaueres Ablesen der concentrirten Maassflüssigkeit zu ermöglichen

¹⁾ Clark, On the examination of water for towns for its hardness. 1847.

²⁾ Chem. Centralblatt. 1852, 513.

³⁾ W. Thorp, Suttons Volumetric Analysis. p. 284.

⁴⁾ Compt. rend. XXXI, 271.

ein besonderes Messinstrument (Hydrotimeter) ein, dessen Eintheilung sich der allgemein üblichen in Cubikcentimeter oder Bruchtheile derselben nicht anpasst.

Wilson, welcher nahezu unter denselben Bedingungen wie Clark arbeitet, bewirkt die Regelmässigkeit der Zersetzungsreaction durch einen Zusatz von 4CC. gesättigter Sodalösung zu dem für die Untersuchung zu verwendenden Normalvolum von 100 CC. Wasser.

Bei Anwendung des Clark'schen Verfahrens hab' ich die von Faisst und Knaust angegebene Modification adoptirt; 45 CC. Seifelösung entsprechen dabei 12 Milligr. Kalk in 100 CC. Wasser.

Die Seifelösung für das Verfahren von Boutron und Boudet war so titrirt, dass die 23 Raumtheile oder Grade des Hydrotimeters ausfüllende Seifelösung geradeauf genügte, um in 40 CC. Wasser, in welchen das Aequivalent von 8.8 Milligr. Calciumcarbonat als neutrales Calciumsalz gelöst war, den bekannten dichten Schaum hervorzurufen. Nach Abzug von 1 Grad Seifelösung für die Schaumbildung, werden also 22 Grad für die Zersetzung von 8.8 Milligr. Calciumcarbonat in 40 CC. Wasser verwandt. 100 CC. desselben Wassers enthalten 22 Milligr. Calciumcarbonat; die Umsetzung als regelmässig angenommen, zeigt also 1 Grad Seifelösung 1 Milligr. Calciumcarbonat in 100CC. Wasser an. Multiplicirt man die verbrauchten Grade Seifelösung mit 0.56, so erhält man die entsprechenden Milligr. Kalk in 100 CC. Wasser.

Die Seifelösung für das Wilson'sche Verfahren war so gestellt, dass davon 36CC. 12 Milligr. Kalk in 100CC. Wasser, welche man mit 4CC. Sodalösung versetzt hatte, entsprachen. Bei gleichmässiger Umsetzung zeigen daher 3CC. Seifelösung 1 Milligr. Kalk in 100CC. Wasser an.

Es wurde zunächst die Härte einer Anzahl natürlicher Wasser nach den drei verschiedenen Methoden bestimmt; einige der dabei erhaltenen Resultate folgen weiter unten.

Bei diesen und den folgenden Versuchen sind unter Härtegraden deutsche Härtegrade, d. h. Einheiten Kalk in 100.000 Th. Wasser verstanden. Nur in einem Falle habe ich mich, um die Uebereinstimmung der auf verschiedene Weise erhaltenen Zahlen besser zeigen zu können, der französischen Härtegrade (Einheiten Calciumcarbonat in 100.000 Th. Wasser) bedient; dies ist jedoch speciell erwähnt worden.

Gesamthärte.

Wasser.	n. Clark.	n. B. u. B.	n. Wilson.
No. I	46.75	47.00	—
- II	6.16	6.90	6.20
- III	49.40	50.40	49.33
- IV	31.56	32.70	31.60

Bleibende Härte.

Wasser.	n. Clark.	n. B. u. B.	n. Wilson.
No. I	21.52	21.90	—
- II	1.90	2.40	—

Die Tabelle von Faisst und Knauss hab' ich bei dieser Gelegenheit einer erneuten Prüfung unterworfen; sie wird durch meine Versuche durchaus bestätigt.

Das Verfahren von Boutron und Boudet giebt, wie dies auch aus den angeführten Versuchen ersichtlich ist, fast immer etwas höhere Zahlen als die beiden anderen Methoden. Eine grössere Anzahl von Versuchen hat gezeigt, dass diese Zahlen in der That, wenn auch meist nur unbedeutend, zu hoch sind. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass die Unregelmässigkeiten in der Zersetzung der Seiflösung unter den, bei dem Verfahren von Boutron und Boudet vorgeschriebenen Bedingungen zwar sehr bedeutend vermindert, aber nicht vollständig beseitigt sind, und dass ein geringes Zuviel bei Anwendung einer concentrirten Maassflüssigkeit einen grösseren Fehler zur Folge hat, als dies bei Benutzung einer verdünnten der Fall ist. Dies gilt namentlich da, wo ein Wasser von hohen Härtegraden für die Untersuchung durch geeignetes Verdünnen auf niedere Härtegrade gebracht werden muss, wobei also jeder bei der Beobachtung gemachte Fehler multiplicirt wird.

Dies erhellt auch aus folgendem Versuche:

Es wurde durch Abwägen von reinem Kalkspath, Behandlung desselben mit Salzsäure etc., eine neutrale Chlorcalciumlösung dargestellt, deren Härte genau 36° betrug, welche Härtegrade durch die Clark'sche und Wilson'sche Methode controlirt und als richtig befunden wurden.

Verwandte man 10 CC. dieser Lösung, mit destillirtem Wasser zu 40 CC. verdünnt, zu einem Versuche für das Verfahren von Boutron und Boudet, so ergab sich eine Härte von 36.3° , benutzte man dagegen unter sonst gleichen Verhältnissen nur 5 CC., so resultirte eine Härte von 37.2° .

Das Hydrotimeter von Boutron und Boudet, wie es Trommsdorf¹⁾ empfohlen hat, ist allerdings ein sehr handliches Instrument, um damit die Härte eines Wassers ausserhalb des Laboratoriums an der Quelle zu prüfen, aber diese Fälle kommen, da die Bestimmung der Härte allein sehr selten für die zu irgend einem Zwecke geforderte Beurtheilung eines Wassers genügt, nur sehr vereinzelt vor.

Die besondere Form und besondere Graduierung dieses Messinstruments können die allgemeine Anwendung des Verfahrens von Boutron und Boudet nur erschweren.

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie. 1869, 332.

Da ein Grad des Hydrotimeters nahezu 0.1 CC., genau 0.1043 CC. ist, da ferner bei dem Gebrauche dieses Instrumentes durch die geringste Unachtsamkeit der Verlust einer unbedeutenden, bei der Bestimmung aber ins Gewicht fallenden Menge Seifelösung leicht möglich ist, so liegt die Frage nahe, ob man das Hydrotimeter für die Zwecke des Laboratoriums nicht besser durch eine Ausflussbürette ersetzen und die Seifelösung so titiren könne, dass 2.2 CC. derselben zur Zersetzung von 8.8 Milligr. Calciumcarbonat in 40 CC. Wasser und 0.1 CC. zur Bildung eines Schaumes in derselben Wassermenge genügen.

Die gewöhnlichen Ausflussbüretten sind für diesen Zweck zu weit und gestatten kein genügend genaues Ablesen, bedient man sich aber einer bis zu 0.05 oder 0.02 CC. graduirten Bürette, so erhält man mit Hilfe einer, wie oben angegeben, titirten Seifelösung genau dieselben Resultate wie mit dem Hydrotimeter.

Gesammthärte in französischen Graden.

1° = 1 Th. Calciumcarbonat in 100.000 Th. Wasser.

Wasser.	Hydrotimeter.	Ausflussbürette.
No. II	12°	12°
- III	90°	90°
- IV	58.4°	58°

Leider nimmt die freiwillige Zersetzbarkeit der Seifelösung, selbst bei sehr gering gesteigerter Concentration, nicht unbeträchtlich zu; dieser Umstand tritt der Abänderung der Methode von Boutron und Boudet nach der soeben erwähnten Richtung hin hindernd entgegen.

Bei der Prüfung des Verfahrens von Wilson zeigte sich zunächst, dass der Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat die Zersetzung der Seifelösung durch neutrale Kalksalze zu einer vollständig regelmässigen macht.

Da Wilson selbst dies früher für Gypslösung nachgewiesen hat, so experimentirte ich mit einer neutralen Chlorcalciumlösung und erhielt dabei folgende Zahlen:

Angewandtes Wasser.	Lösung von Natriumcarbonat.	Künstliche Härte.	Verbrauchte CC. Seifelösung.
100 CC.	4 CC.	12°	36 CC.
-	-	9°	27 -
-	-	6°	18.1 -
-	-	3°	9.2 -
-	-	2°	6.1 -
-	-	3°	3.3 -
-	-	0.5°	1.9 -
-	-	—	0.6 -

Weniger günstig gestalteten sich die Verhältnisse als das Calciumsalz durch Magnesiumsulfat ersetzt wurde.

Es mag erlaubt sein, hier im Allgemeinen das eigenthümliche Verhalten der Seifelösung gegen Magnesiumverbindungen, wie sich dasselbe auch durch meine Versuche herausgestellt hat, nochmals kurz zu erwähnen.

Es ist bekannt¹⁾, dass die Seifelösung ungleich schnell auf die Verbindungen der verschiedenen Erdalkalimetalle und des Magnesiums einwirkt, so zwar, dass dadurch neutrale Bariumsalze früher und in kürzerer Zeit als Calciumsalze, diese früher und schneller als Magnesiumsalze gefällt werden. Trommsdorf²⁾ hat erst neuerdings auf dieses Verhalten wieder aufmerksam gemacht.

Aequivalente Mengen von Calcium- und Magnesiumverbindungen erfordern zu ihrer Zersetzung allerdings genau gleiche Quantitäten derselben Seifelösung, allein die Einwirkung der letzteren auf Magnesiumsalze ist nicht nur eine viel langsamere, sondern es bilden sich dabei, sobald man nicht mit sehr verdünnten Lösungen arbeitet, auch Krusten und Häutchen, welche die weitere Zersetzung der Seife durch die noch vorhandenen Magnesiumverbindungen beeinträchtigen.

In diesen Uebelständen sieht man mit Recht einen natürlichen Fehler aller mittelst Seifelösung ausgeführten Härtebestimmungen; dieselben treten bei der Methode von Clark, sowie derjenigen von Boutron und Boudet, so lange man für eine genügende Verdünnung bei dem anzuwendenden Normalvolum Wasser Sorge trägt und stets nur geringe Mengen der Seifelösung auf einmal hinzufügt, nicht sehr hervor, werden aber bei dem Wilson'schen Verfahren durch den Zusatz von Sodalösung bedeutend vermehrt.

Der nach vollständiger Ausfällung der Calciumsalze trotz noch vorhandener Magnesiumverbindungen hierbei sofort erscheinende Schaum verschwindet, namentlich gegen Ende der Reaction, so langsam, dass man zweifelhaft sein kann, ob man mit dem Zusatz der Seifelösung fortfahren soll oder nicht. Man findet daher die Härte eines Wassers, welches reich an Magnesiumsalzen ist, nach dem Wilson'schen Verfahren leicht zu niedrig, wie folgende Zahlen zeigen:

Es wurden drei Lösungen bereitet, deren künstliche Härte bei No. I 20°, bei No. II 6.5° und bei No. III 12° betrug. Die Härte war bei No. I nur durch Magnesia, bei No. II 4.5° durch Kalk und 2° durch Magnesia, bei No. III 9° durch Kalk und 3° durch Magnesia veranlasst.

¹⁾ Knapps Technologie Bd. I, S. 56.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1870, 159.

Lösung.	Clark.	B. und B.	Wilson.
No. I	19.75	21.28	18.33
II	6.45	6.86	5.66
III	11.88	12.54	10.80.

Es muss hervorgehoben werden, dass bei den Bestimmungen nach Wilson der Schaum nach längerer Zeit (15 bis 20 Minuten) nochmals verschwand, ohne durch Schütteln wieder zu erscheinen, wozu das Hinzusetzen neuer Mengen von Seifelösung nothwendig wurde; eine Methode hört aber auf, eine sichere Bestimmung zu ermöglichen, wenn die Endreaction derselben derartig verzögert wird.

Es fiel mir auf, dass die Härtebestimmungen von Wassern, welche reichliche Mengen von Magnesiumsalzen enthielten, bei Anwendung des Verfahrens von Boutron und Boudet zuweilen durchaus richtige Resultate ergaben, während ich in allen übrigen Fällen etwas zu hohe Zahlen erhielt. Wie ich später fand, war der Grund einfach der, dass ein bei dem Arbeiten mit stark verdünntem Normalvolum durch Hinzusetzen eines geringen Ueberschusses von Seifelösung gemachter Beobachtungsfehler einen durch vorhandene Magnesiumverbindungen auch bei dieser Methode hervorgerufenen Irrthum aufgehoben hatte.

Aus den im Vorstehenden gemachten Erörterungen und angeführten Versuchen geht hervor, dass die ältere Methode von Clark, in Bezug auf Genauigkeit die beiden anderen übertrifft und daher noch immer der allgemeinsten Anwendung fähig ist.

Magnesiumbestimmung. Die Menge der in einem Wasser als Salz gelösten Magnesia lässt sich annähernd aus der Differenz zwischen der Gesamthärte und dem Resultate der mit Hülfe des Mohr'schen Verfahrens (Titriren mit Oxalsäure und Permanganatlösung, Restmethode) leicht und genau ausführbaren Kalkbestimmung erschliessen, indem man den sich dabei direct ergebenden Werth durch Multiplication mit $\frac{4}{3}$ auf die äquivalente Menge Magnesia reducirt. Es wird hierbei der Fehler vernachlässigt, welchen die freie Kohlensäure, die ebenfalls zersetzend auf die Seifelösung einwirkt, veranlasst; derselbe ist meinen Versuchen nach jedoch meist sehr gering.

Nach dem früher erläuterten Verhalten der neutralen Magnesiumsalze gegen Seife erschien die ¹⁾ Magnesiumbestimmung mittelst Seifelösung in dem ausgekochten Wasser, nach der Entfernung der Calciumverbindungen durch Ammoniumoxalat, nicht länger als eine allgemein anwendbare Methode.

Dieselbe wurde trotzdem in dem hiesigen Laboratorium wiederholt ausgeführt, zuweilen ergaben sich dadurch auch Resultate, welche mit denen der Gewichtsanalyse genau übereinstimmten; die in anderen

¹⁾ Trommsdorf Zeitschr. f. analyt. Chemie 1869, 338. 1870, 160.

Fällen erhaltenen Zahlen waren jedoch, obschon die Bestimmungen wiederholt und die vorgeschriebenen Bedingungen genau inne gehalten wurden, durchaus abweichende.

Die Methode arbeitet sehr langsam und ist, da doch der Fall denkbar ist, dass Kalk und Magnesia beide als Bicarbonate gelöst sind, und daher auch beide durch Kochen gefällt werden, und da ferner nach meinen bisherigen Beobachtungen grössere Mengen von Ammoniaksalzen nicht ganz ohne Einwirkung auf Seiflösung zu sein scheinen, mit bedeutenden Unsicherheiten behaftet. Diese Verhältnisse zusammen mussten mich bestimmen, bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen auf die Anwendung dieser Methode gänzlich zu verzichten.

Da, wo es auf genauere Zahlen ankommt als diejenigen sind, welche sich aus der zuerst angeführten Differenz ergeben, bleibt daher nichts übrig als auf die bekannte gewichtsanalytische Bestimmung des Magnesiums zurück zu greifen.

93. C. Osterland und P. Wagner: Beitrag zur Kenntniss der Vesuvasche.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium. CXXVIII.)

Bekanntlich ist von Hrn. A. Scacchi¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die vulkanischen Aschen dadurch entstehen, dass die in die flüssige Lava eingebetteten festen Theilchen (Leucit bei der Vesuflava) durch heftige Dampfströme herausgerissen und in die Luft entführt werden. Dem gegenüber hat Hr. Rammelsberg²⁾ durch die Analyse einer Vesuvasche gezeigt, dass deren Zusammensetzung nicht mit derjenigen der krystallinischen Einschlüsse, sondern mit der Zusammensetzung der Lava selbst übereinstimmt und daraus den Schluss gezogen, dass die vulcanische Asche verstäubte Lava ist.

Ein ähnliches Ergebniss hat uns die Analyse einer Vesuvasche geliefert, welche Hr. D. C. Splitgerber am 18. April 1872 bei vollkommener Windstille in Neapel gesammelt hat und deren Untersuchung wir auf Anregung des Hrn. Prof. Hofmann ausgeführt haben.

Die Asche war von grauer Farbe, sehr feinkörnig und löste sich durch das Mikroskop betrachtet in durchsichtige weisse und durchscheinende dunkle Theilchen auf. Zwei Analysen lieferten folgende Zahlen:

¹⁾ Scacchi, Zeitschr. d. Deutsch. geolog. Ges. 1873, S. 545 (im Ausz.).

²⁾ Rammelsberg, Loc. cit. 549.