

Über die Reduktion von Diphenyl-tetraketon und von Benzoyl-formoin (Synthesen in der 1,4-Diphenyl-butan-reihe III). Mit *H. Dahn* und *P. Fries*, *Helv.* **29**, 302 (1946).

Zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-dione. 8. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone. Mit *J. Schmidlin*, *Helv.* **29**, 383 (1946).

Zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-dione. 9. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone. Mit *J. Schmidlin*, *Helv.* **29**, 396 (1946).

101. Komplexe VI. Neue einfache Titriermethoden zur Bestimmung der Wasserhärte

von *G. Schwarzenbach*, *W. Biedermann* und *F. Bangerter*.

(17. IV. 46.)

In früheren Abhandlungen¹⁾ ist bereits darauf hingewiesen worden, dass gewisse Derivate der Imino-diessigsäure, die wir „Komplexe“ nennen, auch zur Ermittlung der Wasserhärte geeignet sind. Wir wollen diese neuen Titriermethoden hier eingehender beschreiben und etwas über ihre Leistungsfähigkeit aussagen. Unter einfachen Methoden wollen wir dabei solche verstehen, zu deren Durchführung man keiner besondern Apparatur bedarf. Es sei aber darauf hingewiesen, dass man die Titrationsen mit Komplexen auch mit Hilfe von potentiometrischer oder konduktometrischer Endpunktindikation ausführen kann und dabei die Genauigkeit noch zu steigern vermag.

Als einfache Titriermethoden zur Bestimmung der Wasserhärte stehen heute das Verfahren von *Wartha-Pfeifer* und dasjenige von *Blacher* zur Verfügung. Bei der ersteren dieser Methoden werden die Härtebildner als Carbonate mit eingestellten Lösungen von $\{\text{Na}_2\text{CO}_3\}$ und $\{\text{NaOH}\}$ ausgefällt und nach Entfernen des Niederschlages mit Säure zurücktitriert. Die Methode ist deshalb zeitraubend, weil man zur vollständigen Abscheidung der Erdalkalicarbonate die Lösung entweder viele Stunden stehen lassen oder dann eindampfen muss. Zudem wird das Resultat als Differenz zweier verhältnismässig grosser Zahlen erhalten. Im Schrifttum wird der zu erwartende Fehler der Methode von *Wartha-Pfeifer* mit 0,5—1 franz. Härtegraden angegeben²⁾. Für die *Blacher*'sche Methode werden kleinere Fehler genannt³⁾. Man arbeitet dabei mit einer

¹⁾ Schw. Ch. Z. **28**, 181, 377 (1945); *Helv.* **28**, 828, 1133 (1945); **29**, 364 (1946). Prospekt über Komplexmethoden der Firma *vorm. B. Siegfried*, Zofingen.

²⁾ S. Literaturzusammenstellung bei *I. N. Kolthoff*, „Die Massanalyse“, Berlin 1928, S. 165, insbesondere *Grünhut*, *Z. anal. Chem.* **58**, 555 (1919), und *Kannhäuser*, *Ch. Z.* **47**, 57 (1933). Ferner: *Gussew*, *Z. anal. Ch.* **109**, 280 (1937) (Referat).

³⁾ *Kolthoff*, „Die Massanalyse“, 1928, S. 174, und ferner *Wesly*, *Z. anal. Ch.* **90**, 23—30 (1936), Sammelreferat *Z. anal. Ch.* **107**, 369 (1936), und *Nikiſorow* (Referat), *Z. anal. Ch.* **110**, 223 (1937).

alkalisch reagierenden Lösung von Kaliumpalmitat und benützt Phenolphthalein zum Anzeigen des raschen p_H -Anstieges, der in dem Moment eintritt, in welchem die letzten Mengen Erdalkalitionen aus der Lösung verschwinden. Die Fehler sollen hier maximal 0,5 franz. Grade betragen. Es ist dabei aber daran zu erinnern, dass bei der *Blacher'schen* Methode die Masslösung gegen eine Calciumsalzlösung von etwa derselben Verdünnung einzustellen ist, wie sie ein natürliches Wasser darstellt. Dem gegenüber kann die Methode von *Wartha-Pfeifer* eine „absolute“ Methode genannt werden, da hier nicht ein künstliches hartes Wasser als Standard dient. Man kann natürlich die Genauigkeit jeder Methode dadurch erhöhen, dass man sie durch Anwendung auf eine Lösung möglichst ähnlicher Zusammensetzung standardisiert.

Die vier neuen Methoden, die wir hier für die Härtebestimmung vorschlagen, sind ebenfalls „absolute“ Methoden, da die Resultate auf Einwagen an Komplexsubstanzen basiert werden. Das muss bei der Beurteilung der angegebenen Fehler berücksichtigt werden. Diese Fehler sind bei der Methode B recht gross, können aber bedeutend verringert werden, wenn man die Masslösung auf ein künstlich erzeugtes hartes Wasser einstellt.

Wir haben die Methoden an Hand von Erdalkalichloridlösungen ausprobiert, welche $Ca^{..}$ und $Mg^{..}$ etwa in solchen Konzentrationen enthielten, wie es bei natürlichen Wässern der Fall ist. Der Gehalt dieser Lösungen wurde gravimetrisch durch Bestimmung von $Ca^{..}$ und $Mg^{..}$ sowie potentiometrisch durch Titration des Gegenions Cl' mit Silbernitrat ermittelt.

Methode A.

Das Purpureat-ion, das Anion des altbekannten Farbstoffes Murexid (Ammoniumpurpureat), erwies sich als ausgezeichneter Indikator für $Ca^{..}$ -Ionen. Besonders schön ist der Farbwechsel in alkalischer Lösung. Hier zeigt das Purpureat-ion eine blauviolette Farbe, die bei Zugabe von $Ca^{..}$ nach Rotviolett umschlägt. Von diesem Farbwechsel, mit dem wir uns in einer späteren Mitteilung eingehend beschäftigen wollen, ist bereits in einer alten Abhandlung eine Bemerkung vorhanden¹⁾. Später ist aber darüber nie wieder berichtet worden. Neben $Ca^{..}$ geben noch viele andere Metallkationen mit Murexid Farbumschläge, z. B. $Zn^{..}$, $Cd^{..}$, $Hg^{..}$, $Cu^{..}$ und andere. Das Magnesiumion ist jedoch ohne Wirkung, so dass man mit Hilfe von Purpureat $Ca^{..}$ neben $Mg^{..}$ titrieren kann.

Das Prinzip der Methode A besteht darin, dass das zu untersuchende Wasser stark alkalisch gemacht und dann mit einer Masslösung, welche Komplexon enthält, titriert wird, bis das Murexid die Farbe wechselt. Als Komplexon dient Äthylendiamin-tetraacetat.

¹⁾ *F. Beilstein*, A. 107, 186 (1858).

Man kann auch Uramil-diacetat verwenden. Hingegen ist Nitrilo-triacetat für diese Titrationsart ungeeignet.

Als Masslösung diene 0,1-m. Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetatlösung, die durch Auflösen von 37,21 g des Salzes $\{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ zu einem Liter Lösung zubereitet wurde. Das betreffende Salz wird von der Firma *Stegfried* in Zofingen unter dem Namen „Komplexon III“ in den Handel gebracht. 1 cm³ dieser Lösung entspricht 0,1 Milligrammion Ca^{..}. Als Indikatorlösung diene eine gesättigte Lösung von Murexid in destilliertem Wasser.

Zur Ausführung der Titration wurden 200 cm³ des zu untersuchenden Wassers mit 10 cm³ n. NaOH und mit 0,3 cm³ Indikatorlösung versetzt und sogleich titriert. Es ist ungünstig, die alkalisch gemachte Lösung vor der Titration längere Zeit stehen zu lassen, da dabei Calciumcarbonat auskristallisieren kann. Der Farbwechsel erfolgt innerhalb von 3 Tropfen. Man erhält die besten Resultate, wenn man nicht bis zum völligen Farbumschlag, sondern bis zu einer mittleren Farbstufe titriert.

1. Titration von reinen Calciumchloridlösungen von einer Konzentration von $c = 2,025 \times 10^{-3}$ Mol/Liter. 200 cm³ dieser Lösung verbrauchten in 7 einzelnen Titrationen bis zum völligen Farbwechsel durchschnittlich:

Verbrauch = 4,10 cm³ entsprechend 20,50 franz. Härtegraden

Sollwert = 4,05 cm³ entsprechend 20,25 franz. Härtegraden

Bei der Titration bis zu einer mittleren Farbnuance wurden durchschnittlich 1—2 Tropfen weniger gebraucht. Der durchschnittliche Verbrauch war dabei der folgende:

Verbrauch = 4,05 cm³ entsprechend 20,25 franz. Härtegraden

Sollwert = 4,05 cm³ entsprechend 20,25 franz. Härtegraden

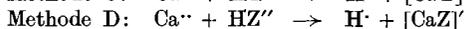
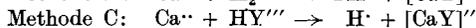
2. Titration von Ca^{..} in Gegenwart von Mg^{..}. Es wurde eine Lösung verwendet, welche dieselbe Menge Calciumchlorid enthielt wie vorhin, neben etwas Magnesiumchlorid. Konzentration des $\{\text{CaCl}_2\} = 2,025 \times 10^{-3}$ Mol/Liter, Konzentration des $\{\text{MgCl}_2\} = 0,40 \times 10^{-3}$ Mol/Liter. 200 cm³ dieser Lösung wurden mit 10 cm³ n. NaOH und 0,3 cm³ Murexidlösung versetzt und mit der Komplexonlösung auf eine mittlere Farbnuance titriert:

Durchschnittlicher Verbrauch = 4,07 cm³ entsprechend 20,35 franz. Härtegraden

Sollwert = 4,05 cm³ entsprechend 20,25 franz. Härtegraden

Der Magnesiumionzusatz bewirkt also vielleicht eine kleine Verzögerung des Umschlages. Der dadurch bewirkte Fehler dürfte aber auch in ungünstigen Fällen 0,2 Härtegrade nicht übersteigen.

Das Prinzip der drei weiteren Methoden besteht darin, dass die zu bestimmenden Erdalkalitionen mit Hydrogensalzen der Komplexe umgesetzt werden, nämlich bei Methode B mit Dialkali-äthylendiamin-tetraacetat $\text{H}_2\text{Y}''$, bei Methode C mit Trialkali-äthylendiamin-tetraacetat HY''' und bei Methode D mit Dialkali-uramil-diacetat HZ'' . Dabei entstehen nach den folgenden Reaktionen pro Erdalkali ein oder zwei Protonen, welche alkalimetrisch titriert werden können:



Der Buchstabe Y steht dabei für das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure $[(\text{OOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COO})_2]'''$, und der Buchstabe Z für das Anion der Uramil-diessigsäure¹⁾

¹⁾ Helv. 29, 364 (1946).

$[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]'''$. Wie es die Gleichungen angeben, ist pro Grammatom Erdalkalium mindestens 1 Mol Komplexonsalz zuzugeben. In den folgenden Beispielen, die an Wässern mit einer Härte von etwa 20 franz. Graden durchgeführt wurden, betrug die zugesetzte Komplexonmenge 2—3 Mole pro Erdalkalium.

Methode B.

Die Äthylendiamin-tetraessigsäure H_4Y ist eine vierprotonige Säure. Die Figur 1 zeigt ihre Neutralisationskurve, aus welcher hervorgeht, dass zwei Protonen der vier Carboxylgruppen schon unterhalb $\text{p}_\text{H} = 4$ abgegeben werden, während das dritte Proton ein Puffergebiet bei $\text{p}_\text{H} = 6,5$ und das vierte ein solches bei $\text{p}_\text{H} = 10,4$ aufweist. Der Mittelpunkt des ersten kleinen Sprunges der Neutralisationskurve bei $a = 2$ entspricht einer Lösung des Dialkalisalzes der Säure mit dem Ion $\text{H}_2\text{Y}''$. Diese Lösung besitzt einen p_H -Wert von 5,0. Wenn zu einer solchen Lösung vom p_H -Wert 5 eine kleine Menge eines Calciumsalzes einer starken Säure zugegeben wird, so fällt das p_H um etwa eine Einheit und verändert sich beim Zugeben von Alkalihydroxyd gemäss Figur 2. Bei dieser bedeuten die Abszissenwerte Mole Alkalihydroxyd pro Grammion $\text{Ca}^{..}$, und man erkennt, dass beim Abszissenwert 2 ein p_H -Sprung auftritt mit einem Mittelpunkt von $\text{p}_\text{H} = 5,3$. Dieser etwas kleine p_H -Sprung wird bei der Methode B ausgewertet. Man geht dabei folgendermassen vor:

Die Lösung, in welcher $\text{Ca}^{..}$ bestimmt werden soll, wird auf $\text{p}_\text{H} = 5$ gebracht und ein Überschuss einer Lösung von Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat, ebenfalls vom p_H -Wert 5, zugegeben. Das sauer gewordene Gemisch wird nun mit Standardalkalihydroxyd auf $\text{p}_\text{H} = 5$ zurücktitriert, wobei pro $\text{Ca}^{..}$ zwei Äquivalente Base verbraucht werden. Eigentlich sollte auf $\text{p}_\text{H} = 5,3$ titriert werden. Es ist aber praktischer, bei der Titration auf denselben Wert zurückzukommen, von dem man ausgegangen ist, was jedoch einen Fehler bedingt und die Resultate etwas zu klein werden lässt.

Lösungen: 1. 0,1-m. Komplexonlösung, die durch Auflösen von 37,21 g des Salzes $\{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}$ (Komplexon III von *Siegfried*) zu einem Liter zu gewinnen ist. 2. 0,1-n. NaOH, ebenfalls mit Komplexon III eingestellt. 37,21 g des Komplexonsalzes verbrauchen nämlich nach Zugabe eines Überschusses an neutraler Calciumchloridlösung 2 Äquivalente Alkalihydroxyd bis zum Methylrotumschlag. 3. Als Indikator für das Anzeigen von $\text{p}_\text{H} = 5$ eignet sich ein Gemisch von Methylrot und Bromkresolgrün im Verhältnis von 2:3 und einer Konzentration von 0,2% in Alkohol¹⁾.

1. Titration von reiner Calciumchloridlösung von der Konzentration $c = 2,025 \times 10^{-3}$ Mol/Liter. 200 cm^3 dieser Lösung wurden mit 15 Tropfen Indikator versetzt und mit sehr verdünnter HCl auf die Umschlagsfarbe gebracht. Als Vergleich für die Farbnuance diente ein Gemisch von 190 cm^3 dest. Wasser mit 10 cm^3 Komplexonlösung und ebenfalls 15 Tropfen Indikator. Nun wurde zur Calciumlösung ebenfalls

¹⁾ s. *Kolthoff*, „Die Massanalyse“, Berlin 1928.

10 cm³ Komplexon zugegeben und darauf mit 0,1-n. NaOH auf die Vergleichsfarbe titriert. Folgende Zahlen sind das durchschnittliche Ergebnis von 7 Titrationen:

Verbrauch = 7,85 cm³ entsprechend 19,63 franz. Härtegraden
 Sollwert = 8,10 cm³ entsprechend 20,25 franz. Härtegraden

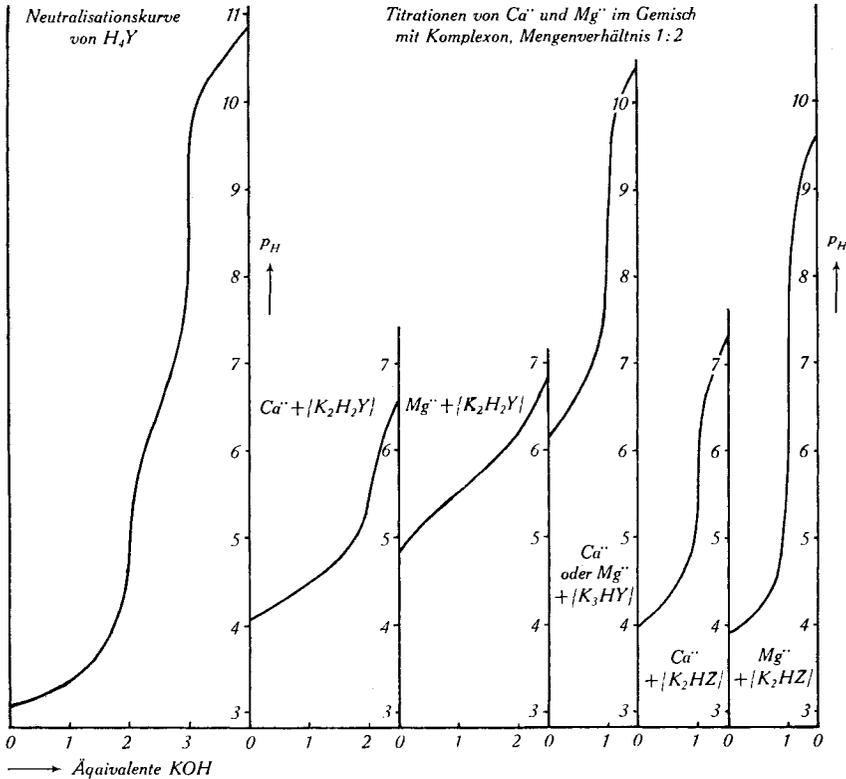


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Der Fehler beträgt also durchschnittlich 0,6 franz. Grade, und zwar wird ein zu niedriger Wert gefunden, was ja auch an Hand der Fig. 2 vorauszusehen war, da nicht auf p_H 5,3, sondern auf 5 titriert wird. Wie schon eingehend erwähnt, kann man diesen systematischen Fehler zum Verschwinden bringen, wenn man die alkalische Masslösung auf Kalkwasser einstellt. Der Farbumschlag beim Endpunkt ist ziemlich schleppend, da der dort vorhandene p_H-Sprung gering ist. Trotzdem kann man bei einiger Übung gut übereinstimmende Resultate erzielen. Der eine von uns (F. B.) hat an natürlichen Wässern des Zürichseegebietes mit dieser Methode gute Ergebnisse erzielt. Die Methode B hat den Vorteil, dass man die temporäre und die Kalkhärte gleich hintereinander bestimmen kann. Die temporäre Härte wird ja dadurch gewonnen, dass man das Wasser am Anfang auf p_H 5 titriert und das CO₂ austreibt. In die austitrierte Lösung gibt man nun Komplexon und titriert gleich wieder auf p_H 5 zurück. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, zunächst wieder einen kleinen Überschuss an alkalischer Masslösung zuzugeben und diesen mit Säure zurückzunehmen, da man dabei den richtigen Farbton in beiden Fällen von der alkalischen Seite erreicht.

2. Titration in Gegenwart von Magnesiumion. Wird die Lösung des Salzes $\{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\}$ vom p_{H} 5 im Überschuss zu einer Magnesiumchloridlösung gegeben, so sinkt der p_{H} -Wert nur auf 4,5. Bei der Titration des Gemisches an der Wasserstoffelektrode wurde die Kurve der Fig. 3 erhalten, aus der hervorgeht, dass man Mg^{++} nicht nach Methode B titrieren kann. Die Anwesenheit von Mg^{++} stört aber auch die Titration von Ca^{++} . Das geht auch aus den folgenden Versuchsdaten hervor:

Bei der Anwendung der Methode auf eine Lösung, welche $2,025 \times 10^{-3}$ Grammion Ca^{++} und $4,0 \times 10^{-4}$ Grammion Mg^{++} im Liter enthielt, wurden durchschnittlich folgende Mengen Masslösung verbraucht:

Verbrauch	=	8,50 cm ³ entsprechend einer Härte von 21,25°
Sollwert für Ca^{++}	=	8,10 cm ³ entsprechend einer Kalkhärte von 20,25°
Sollwert für $\text{Mg}^{++} + \text{Ca}^{++}$	=	9,70 cm ³ entsprechend einer Gesamthärte von 24,25°

Das Mg^{++} wird also bei dieser Titrationsart nur zum kleinen Teil erfasst¹⁾. Etwas besser steht es damit, wenn die Masslösung auf Kalkwasser eingestellt wird. Nicht nur die Lage des Endpunktes wird aber durch Mg^{++} verschoben, sondern der Farbumschlag wird auch schleppender und bei grösseren Mengen Mg^{++} schliesslich ganz undeutlich.

Methode C.

Hier kommt eine Lösung des Trialkalisalzes der Äthylendiamintetraessigsäure $\{\text{Na}_3\text{HY}\}$ zur Verwendung. Wie aus der Titrationskurve Figur 1 zu ersehen ist, besitzt eine solche Lösung einen p_{H} -Wert von 8,45. Gibt man zu einer solchen Lösung eine geringe Menge Ca - oder Mg -Salz, beide haben genau denselben Einfluss, so sinkt das p_{H} auf etwa 6 ab und die Zugabe von Alkalihydroxyd zu diesem Gemisch liefert die Kurve der Figur 4. Der p_{H} -Sprung, der nach Zugabe von 1 Äquivalent Alkalihydroxyd pro Erdalkaliion auftritt, ist hier steil und von erheblicher Länge. Der Mittelpunkt des Steilgebietes liegt wieder bei $p_{\text{H}} = 8,5$. Daraus ergibt sich folgendes Vorgehen zur Bestimmung der Summe von Mg^{++} und Ca^{++} :

Die Lösung, in welcher die Erdalkaliionen bestimmt werden sollen, wird auf $p_{\text{H}} = 8,5$ gebracht und dann ein Überschuss an Komplexonlösung, die ebenfalls den p_{H} -Wert 8,5 hat, zugegeben. Das acider gewordene Gemisch wird dann mit alkalischer Masslösung auf $p_{\text{H}} = 8,5$ zurücktitriert. Dabei werden pro Mg^{++} und pro Ca^{++} je 1 Äquivalent Base gebraucht.

Lösungen: 1. 0,1-m. Komplexonlösung, gewonnen durch Einwage von 37,21 g des Salzes $\{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (Komplexon III *Siegfried*), Zugabe von genau 0,1 Mol $\{\text{NaOH}\}$ (z. B. 100 cm³ n. NaOH) und Auffüllen auf 1 Liter. 2. 0,1-n. NaOH, eingestellt mit Komplexon. 3. Phenolphthalein 0,1% in Alkohol als Indikator.

Ausführung: 200 cm³ ausgekochtes, destilliertes Wasser werden mit 10 cm³ Komplexonlösung und 10 Tropfen Indikator versetzt und auf bleibend Rosa titriert, Verbrauch = a cm³. 200 cm³ der Lösung, in der die Erdalkalien zu bestimmen sind, werden schwach angesäuert, CO₂ ausgetrieben, 10 Tropfen Indikator zugegeben und mit NaOH auf dasselbe Rosa gebracht. Nun werden 10 cm³ Komplexonlösung zugefügt und wieder mit 0,1-n. NaOH auf Rosa titriert. Vom tatsächlichen Verbrauch wird die kleine Zahl a abgezogen. Die folgende Zusammenstellung enthält wieder Durchschnittswerte:

¹⁾ Die Angaben auf der Etikette der Flasche für „Komplexon III“ von *Siegfried* sind entsprechend zu berichtigen.

1. Titration einer reinen Calciumchloridlösung von $c = 2,025 \times 10^{-3}$ Mol/Liter.

Verbrauch = 4,08 cm³ entsprechend 20,40 franz. Härtegraden

Sollwert = 4,05 cm³ entsprechend 20,25 franz. Härtegraden

2. Titration von Ca^{··}- und Mg^{··}-Gemischen. Bei einer Lösung, welche $2,025 \times 10^{-3}$ Grammion Ca und $1,0 \times 10^{-4}$ Grammion Mg enthält, wurde erhalten:

Verbrauch = 4,28 cm³ entsprechend 21,40 franz. Härtegraden

Sollwert für Summe Mg^{··}+Ca^{··} = 4,25 cm³ entsprechend 21,25 franz. Härtegraden

Bei einer Lösung mit $2,025 \times 10^{-3}$ Grammion Ca^{··} und $4,0 \times 10^{-4}$ Grammion Mg^{··} im Liter fanden wir folgende Durchschnittswerte:

Verbrauch = 4,88 cm³ entsprechend 24,40 franz. Härtegraden

Sollwert für Mg^{··}+Ca^{··} = 4,85 cm³ entsprechend 24,25 franz. Härtegraden

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass die Methode C die Summe von Mg^{··} und Ca^{··} genau zu erfassen erlaubt. Das Verfahren ist deshalb gut geeignet zur Bestimmung der Gesamthärte. Es ist dabei etwas angenehmer zu titrieren, wenn, wie es oben angegeben ist, das CO₂ entfernt wird. Unbedingt notwendig ist diese Operation aber nicht. Man kann direkt natürliches Wasser auf den Indikatorumschlag bringen, Komplexon zugeben und titrieren. Da dabei aber freies CO₂ zu titrieren ist, erfolgt die Neutralisation nicht momentan, so dass die Lösung bei Zugabe jeden Tropfens der Masslösung rot wird und dann wieder ausbleicht. Es ist dann soweit zu titrieren, bis die Farbe stehen bleibt¹⁾.

Methode D.

Hier dient als Komplexon Uramil-diessigsäure, deren Eigenschaften in der Abhandlung Komplexone III²⁾ beschrieben sind. Aus der dort dargestellten Neutralisationskurve geht hervor, dass man die Lösung des Dialkalisalzes einfach dadurch gewinnen kann, dass man die Säure bis $p_H = 6$ neutralisiert. Die Kurve verläuft von 5,5 bis 8 fast vollkommen senkrecht. Gibt man zu einer solchen Lösung wenig Ca-Salz, so sinkt der p_H -Wert auf 4 ab und die Neutralisation des Gemisches liefert an der Wasserstoffelektrode die Kurve der Fig. 5, die ein Steilgebiet zwischen den p_H -Werten 5,2 und 6 aufweist. Das Abschwenken der Kurve oberhalb 6 ist darauf zurückzuführen, dass sich hier höhere Komplexe bilden. Günstiger ist es bei Magnesium, welches die Kurve der Fig. 6 liefert, die zwischen 5,2 und 7,2 praktisch senkrecht ist. Der Unterschied zwischen Ca^{··} und Mg^{··} ist darauf zurückzuführen, dass letzteres weniger stabile höhere Komplexe liefert. Nach den Kurven der Fig. 5 und 6 ist folgendermassen zu verfahren, wenn die Summe von Ca^{··} und Mg^{··} bestimmt werden soll:

Die Lösung der Erdalkalien wird auf $p_H = 5,5$ gebracht, eine Lösung von HZ'' von demselben p_H -Wert zugegeben und mit alkalischer Masslösung auf $p_H = 5,5$ zurücktitriert. Pro Erdalkalium wird dabei 1 Äquivalent Base gebraucht.

¹⁾ Wie mir Herr Dr. Meyer (Firma Geigy, Basel) mitteilt, hat er die Titrationsmethode C, lediglich angeregt durch die Angaben im Artikel Schw. Ch. Z. **28**, 181 (1945), sonst aber unabhängig von uns, selbst ausgearbeitet und damit sehr gute Resultate erzielt.

²⁾ Helv. **29**, 364 (1946).

Lösungen: 0,1-n. Komplexonlösung wurde durch Einwage von 27,71 g reiner Uramil-diessigsäure, Neutralisation gegenüber Methylrot mit NaOH und Auffüllen auf 1 Liter, gewonnen. 2. 0,1-n. NaOH, eingestellt mit Komplexon III. 3. Als Indikator diente dasselbe Gemisch von Methylrot und Bromkresolgrün wie bei Methode B.

Ausführung: Eine Mischung von 200 cm³ dest. Wasser, 14 cm³ n. Natriumacetat, 2 cm³ n. Essigsäure und 10 Tropfen Indikator diente als Vergleichslösung für die Farbe vom p_H-Wert 5,5. 200 cm³ der zu bestimmenden Erdalkalisalzlösung wurden ebenfalls mit 10 Tropfen Indikator versetzt und mit HCl oder NaOH auf die Vergleichsfarbe eingestellt. Nun wurden 10 cm³ Komplexonlösung zugefügt und mit 0,1-n. NaOH auf denselben Farbton titriert. Die folgenden Zahlen bedeuten Durchschnittswerte:

1. Titration von reinen Calciumchloridlösungen vom Gehalt $2,00 \times 10^{-3}$ Mol/Liter.

Verbrauch = 3,98 cm³ entsprechend 19,90 franz. Härtegraden

Sollwert = 4,00 cm³ entsprechend 20,00 franz. Härtegraden

Durch Variation der zugegebenen Menge Komplexon wird an diesem Ergebnis kaum etwas geändert. Bei Zugabe von 5 cm³ Komplexon haben wir etwas kleinere und bei Zugabe von 20 cm³ etwas grössere Werte gefunden. Die Unterschiede sind aber so klein, dass sie vielleicht zufällig sind.

2. Titration von Mg··-Ca··-Gemischen. Eine Lösung mit $2,00 \times 10^{-3}$ Grammion Ca·· und $1,0 \times 10^{-4}$ Grammion Mg·· ergab durchschnittlich:

Verbrauch = 4,17 cm³ entsprechend 20,85 franz. Härtegraden

Sollwert = 4,20 cm³ entsprechend 21,00 Graden Gesamthärte

Eine Lösung mit $2,00 \times 10^{-3}$ Ca·· und $4,0 \times 10^{-4}$ Mg·· ergab:

Verbrauch = 4,75 cm³ entsprechend 23,75 franz. Härtegraden

Sollwert = 4,80 cm³ entsprechend 24,00 Graden Gesamthärte

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass auch die Methode D gut geeignet ist zur Bestimmung der Gesamthärte. Vor der Methode C hat man den Vorteil, dass die Kohlensäure keinen Einfluss ausübt, da man während der ganzen Bestimmung im sauren p_H-Gebiet bleibt. Leider ist aber die Uramil-diessigsäure im Handel nicht erhältlich.

Zusammenfassung.

Es werden vier neue Methoden zur Bestimmung der Wasserhärte beschrieben. Besonders empfehlenswert sind die Methoden A und C, von denen die eine die Kalkhärte und die andere die Gesamthärte liefert. Diese beiden Methoden sind einfacher als diejenigen von *Wartha-Pfeifer* und *Blacher*, liefern genauere Resultate und beanspruchen für die Durchführung weniger Zeit. Die Methode B ist etwas weniger genau und nur anwendbar, wenn kein Magnesiumion vorliegt. Für die vierte Methode D, die ebenfalls gute Resultate liefert, ist das notwendige Komplexon im Handel nicht erhältlich¹⁾.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

Chem. Fabrik Uetikon am Zürichsee.

¹⁾ Die Komplexonsubstanzen sind von der Firma *Siegfried* in Zofingen beziehbar.