

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1860.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1860.

—
In Commission bei G. Franz.

482

jetzt genügend lösen zu können und fürchte deshalb, dass auch die heutigen Vorstellungen über die Zusammensetzungs- und Existenzweise der Elemente in chemischen Verbindungen das Schicksal ihrer unmittelbaren Vorgängerinnen theilen und über kurz oder lang andern Anschauungsarten Raum gemacht haben werden. In Betracht der Jugendlichkeit der Chemie als Wissenschaft und der Schwierigkeit ihrer Probleme hat man sich aber über diesen raschen Wechsel der Ansichten nicht zu verwundern; bezeugt derselbe doch augenfälligst das Bewusstsein der grossen Lückenhaftigkeit unseres theoretischen chemischen Wissens und ist eben dieses Bewusstsein kräftigster Sporn zur Forschung, erste Bedingung des Fortschrittes.

2) Herr Pettenkofer hielt einen Vortrag

a) „Ueber die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser.“

Nach gewöhnlicher Ansicht hat die freie Kohlensäure, der Brunnengeist der Alten, grossen Einfluss auf den Wohlgeschmack eines Trinkwassers. Wenn man zwischen mehreren Quellen wählen kann, so wird man immer der kohlensäurereicheren den Vorzug geben. Bei allen Trinkwasseranalysen wird deshalb eine Frage über den Kohlensäuregehalt gestellt. Die Beantwortung derselben hing bisher von ziemlich umständlichen und zeitraubenden Bestimmungen ab. Ich glaube deshalb einem Bedürfnisse zu entsprechen, wenn ich eine einfache und schnelle Methode der Bestimmung der sogenannten freien Kohlensäure im Wasser mittheile.

Von meiner bereits veröffentlichten Methode, die Kohlensäure der Luft zu bestimmen, ausgehend habe ich auch für den vorliegenden Zweck die Anwendung des Kalkwassers versucht. Es ist klar, dass sich eine Auflösung von Kohlensäure im Wasser mit der nämlichen Schärfe durch Kalkwasser bestimmen lassen muss, wie die Kohlensäure in der Luft, und ich veranlasste Herrn Heinrich Riemerschmid vor einiger Zeit, Bestimmungen auf diesem Wege zu versuchen. Der talentvolle junge Chemiker stellte eine Reihe von Versuchen an, welche in auffallender aber sehr bestimmter Weise erkennen liessen, dass auf Wässer, welche Bittererde und kohlensaure Alkalien (z. B. kohlensaures Natron) enthalten,

die Methode nicht geradezu anwendbar ist, und dass es auch sonst noch Umstände gibt, welche das Resultat sehr unsicher machen. Diese Thatsachen weiter verfolgend, habe ich zuletzt doch das gewünschte Ziel erreicht, und ich werde im folgenden die Cautelen angeben, von deren Beobachtung die Genauigkeit der Bestimmungen abhängt.

Wenn man in destillirtem Wasser gelöste Kohlensäure mit Kalkwasser von bekanntem Gehalte in Berührung bringt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Titirt man die Mischung sofort mit verdünnter Oxalsäurelösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, so staunt man über die unverhältnissmässig geringe Abnahme der alkalischen Reaktion des zugesetzten Kalkwassers. Titirt man eine ganz gleiche Mischung von kohlensäurehaltigem Wasser und Kalkwasser aber eine halbe Stunde später, so ist die Abnahme der alkalischen Reaktion schon viel merklicher, und erst nach 8 bis 10 Stunden langem Stehen zeigt die Reaktion einen constanten Punkt, bei dem sie verschwindet. — Erwärmt man die frische Mischung sofort auf 70 bis 80° C. und titirt nach dem Erkalten, so verschwindet die alkalische Reaktion beim Zusatz der gleichen Menge Oxalsäure, wie bei einer Mischung die man einen halben Tag lang der Ruhe überlassen hat. Schon der Augenschein zeigt, dass hierbei das krystallinisch werden des kohlensauren Kalkes eine wesentliche Rolle spielt: anfangs ist der Niederschlag sehr voluminös, nach und nach fällt er zusammen, beim Erwärmen sehr schnell, beim ruhigen Stehen langsamer. In letzterem Falle krystallisirt er an den Wandungen des Glases fest, eine durchscheinende Kruste bildend. Anfangs bildet sich amorpher kohlensaurer Kalk, der beim Erwärmen rasch, beim ruhigen Stehen langsam in den krystallinischen Zustand übergeht. Der amorphe kohlensaure Kalk ist im Wasser sehr merklich löslich und reagirt in dieser Lösung alkalisch, wie das kohlensaure Natron und das kohlensaure Kali. Bringt man kohlensaures Wasser tropfenweise und unter Umschütteln in klares Kalkwasser, so kann man desshalb lange zugiessen, bis sich das Kalkwasser trübt. Ebenso kann man auch lange kohlensäurehaltige Luft durch Kalkwasser leiten, ehe sich eine Trübung zeigt. Bringt man in eine nicht zu verdünnte ganz neutral reagirende Chlorcalciumlösung eine nicht zu verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali, und zwar nur in einem Verhältnisse, welches bei weitem nicht ausreichend ist, alles Chlorcalcium in kohlensauren Kalk zu verwandeln, d. i. einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali zu belassen, so entsteht sofort ein Niederschlag,

aber die Flüssigkeit reagirt noch sehr deutlich alkalisch; filtrirt setzt sie nach einiger Zeit krystallinischen kohlensauren Kalk ab, beim Kochen trübt sie sich sofort und reagirt dann neutral. —

Da der amorphe kohlensaure Kalk in Wasser löslich ist, und diese Lösung alkalisch reagirt, so muss mit dem Titriren so lange gewartet werden, bis aller kohlensaure Kalk krystallinisch und unlöslich geworden ist¹.

Wenn in einem kohlensäurehaltigen Wasser kohlensaures Natron oder Kali enthalten ist, oder überhaupt Alkalisalze, deren Säuren (z. B. Phosphorsäure) mit Kalk unlösliche Verbindungen bilden, so tritt der Aetzkalk des Kalkwassers in die Säure und fällt mit dieser als unlösliches Salz nieder, dafür findet sich aber in der Lösung ein Aequivalent Aetzkali oder Natron. Man sollte nun denken, dass es für das Verschwinden der alkalischen Reaktion ganz gleichgiltig sein müsste, ob man ein Aequivalent Calciumoxid oder Natriumoxid etc. mit Oxalsäure neutralisirt; aber man täuscht sich. Der Vorgang ist folgender: In der Flüssigkeit befinden sich z. B. kohlensaurer Kalk suspendirt, und Aetznatron in Lösung. Neutralisirt man das Aetznatron mit Oxalsäure, so kommen oxalsaures Natron und kohlensaurer Kalk mit einander in Berührung, diese zersetzen sich gegenseitig zu oxalsaurem Kalk und kohlensaurem Natron, welches wieder alkalisch reagirt. Neutralisirt man wieder mit Oxalsäure, so folgt der gleiche Prozess der Umsetzung wieder, man hat in kurzer Zeit wieder alkalische Reaktion durch neugebildetes Natroncarbonat u. s. w. So kam es, dass z. B. im Selterswasser durch Kalkwasser gar keine Kohlensäure angezeigt wurde, als man unter zeitweisem gelindem Erwärmen so lange fort titrirt, bis sich auch nach einigem Stehen keine alkalische Reaktion mehr in der Flüssigkeit einstellte. Das ging natürlich so lange fort, bis alle Kohlensäure

(1) Diese Regel muss auch bei den Bestimmungen der Kohlensäure in der Luft beachtet werden. — Ich war Anfangs der Ansicht, das langsame Abnehmen der alkalischen Reaktion des mit Luft geschüttelten Kalkwassers rührte von einer verhältnissmässig langsamen Absorption der Kohlensäure her, ich sehe nun aber ein, dass diess vielmehr von dem nur allmählichen Uebergange des kohlensauren Kalkes aus dem löslichen (amorphen) Zustande in den unlöslichen (krystallinischen) herrührt. Man thut gut, das Kalkwasser, welches der Luft ihre Kohlensäure entzogen hat, erst nach 12stündigem Stehen zu titriren, um völlig sicher zu sein.

unter Vermittlung des Natrons vom Kalk wieder entfernt, dieser in oxalsauren Kalk verwandelt und bis zuletzt auch das kohlen-saure Natron in oxalsaures umgewandelt, und somit alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit eliminirt war. Das Gelingen der Methode erheischt somit gebieterisch, dafür zu sorgen, dass der einmal gebildete kohlen-saure Kalk nicht durch in Wasser lösliche oxalsaure Salze zersetzt werden könne.

Den Alkalien ähnlich wirkt die Bittererde. Bei Untersuchung der Luft auf Kohlensäure mittels Kalkwasser konnten diese Erfahrungen natürlich nicht gemacht werden, weil dort nur Kalk, Kohlensäure und Oxalsäure mit einander in Berührung kommen. Man hat vor dem Titriren krystallinischen kohlen-sauren Kalk als Niederschlag und Aetzkalk in Lösung. Neutralisirt man den überschüssigen Aetzkalk mit Oxalsäure, so treten nur frischgefällter oxalsaurer Kalk und kohlen-saurer Kalk in Berührung, die keine Aktion auf einander auszuüben vermögen. Erzeugt man hingegen neutrale oxalsaure Bittererde, Natron etc. und bringt sie mit krystallinischem kohlen-saurem Kalke im Wasser suspendirt zusammen, so entsteht sofort eine Flüssigkeit, welche deutlich alkalische Reaktion zeigt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen Curcumapapier² legt.

Um diese Zersetzung des kohlen-sauren Kalks durch in Wasser lösliche oxalsaure Salze zu verhindern, genügt es, dem Kalkwasser neutrales Chlorcalcium beizumischen. In diesem Falle setzen sich beim Titriren die oxalsauren Alkalien sofort mit dem gelösten Chlorcalcium zu oxalsaurem Kalke und den entsprechenden Chlormetallen um, die nicht alkalisch wie die kohlen-sauren Salze, sondern neutral reagiren.

Die Gegenwart von Bittererde in unsern Trinkwassern erfordert eine weitere Rücksicht. Mischt man Kalkwasser mit einem bittersalzhaltigen Wasser, so entsteht bekanntlich ein Niederschlag von Bittererdehydrat, welches in überschüssigem Kalkwasser so gut wie unlöslich ist. Erst wenn der Kalk beim Titriren neutralisirt ist, fängt das Bittererdehydrat sich langsam zu lösen an. Es ist sehr schwierig und zeitraubend, die

(2) Zur Bereitung eines guten empfindlichen Curcumapapiers muss man ein Flusspapier verwenden, welches in seiner Asche keinen kohlen-sauren Kalk hinterlässt — am besten gutes sog. schwedisches Filtrirpapier. Dieses Curcumapapier hat eine viel lichtere Farbe, als das mit kalkhaltigem Filtrirpapier bereitete.

im Niederschlage vorhandene Bittererde mit Oxalsäure genau zu neutralisiren. Um diesen Niederschlag von Bittererdehydrat durch Kalkwasser zu verhindern, genügt es, dem zu prüfenden Wasser eine sehr geringe Menge eines Ammoniaksalzes, am besten Salmiak, zuzusetzen. Aus diesem Grunde darf man aber in dem Gemenge von kohlensäurehaltigem Wasser und Kalkwasser den Uebergang des kohlensauren Kalkes aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil ein Verlust an Ammoniak zu besorgen wäre, sondern man muss denselben der Zeit überlassen.

Ich verfare gewöhnlich so:

In einen Glaskolben, dessen Oeffnung mit einem Pfropfe gut verschliessbar ist, werden mit einer Pipette 100 Kubik Centimeter Brunnenwasser gemessen. Diesem füge ich 3 Kub. Cent. einer neutralen nahezu gesättigten Chlorcalcium- und 2 Kub. Cent. einer gesättigten Salmiaklösung bei. Sodann werden 45 Kubik-Cent. Kalkwasser von bekanntem Gehalte hinzugebracht, der Kolben mit einem guten Kautschukpfropfe verschlossen, umgeschüttelt, und 12 Stunden der Ruhe überlassen. — Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 Kubikcentimeter. Von diesen nehme ich mit einer Pipette 50 Kubikcentimeter heraus (die Flüssigkeit ist stets vollkommen klar), und titire sie mit der Normal-Oxalsäure (1 Kubikcentimeter-Lösung = 1 Milligramm Kohlensäure). Zur Titrirung der ganzen Menge braucht man natürlich 3mal so viel Oxalsäure, als für 50 Kub. Cent. Am besten untersucht man zweimal 50 Kub. Cent. Der erste Versuch kann nie ganz scharf ausfallen, weil man den Gehalt selbst nicht beiläufig kennt, und in der Regel aus Ungeduld über den Punkt der Neutralität hinaus kommt. Titirt man aber nur Kubikcentimeterweise vorwärts, so erhält man den Gehalt beim ersten Versuche jedenfalls auf 1 Milligramm Kohlensäure genau. Untersucht man nun neuerdings 50 Kubikcentimeter, so kann man sich gleich der gefundenen Grenze nähern und mit Hilfe eines Erdmann'schen Schwimmers auf $\frac{1}{10}$ Milligramm Kohlensäure genau titiren. Das zweite Resultat, was entschieden das schärfere ist, legt man der Rechnung für die ganze Mischung zu Grunde.

Beispiel.

100 Kub. Cent. Brunnenwasser mit 3 Kub. Cent. Chlorcalcium- und 2 Kub. Cent. Salmiaklösung,

45 Kub. Cent. Kalkwasser, welches 42,3 Kub. Cent. Normal-Oxal-säurelösung zur Sättigung erfordert.

50 Kub. Cent. der Mischung erfordern nach 12stündigem Stehen 9,1 Kub. Cent. zur Sättigung, 150 hätten somit 27,3 Kub. Cent. erfordert.

Es waren somit (42,3 minus 27,3) 15 Milligramme Kohlensäure an das zugesetzte Kalkwasser getreten. 100 Kub. Cent. Wasser enthalten somit 15 Milligramme (= $7\frac{1}{2}$ Kub. Cent.) freie Kohlensäure.

Ich finde hier Gelegenheit mich darüber auszusprechen, was man bei Wasseranalysen gewöhnlich als freie Kohlensäure aufführt. Man rechnet gewöhnlich von der gefundenen Gesamtmenge Kohlensäure so viel als freie, als die gefundenen einfach-kohlensauren Salze nicht enthalten, manchmal rechnet man auch diejenige Menge als freie Kohlensäure, welche aus dem Wasser durch längeres Kochen entbunden werden kann. Meine Methode liefert Resultate im ersteren Sinne. Dabei ist jedoch nicht zu vergessen, dass ein Theil dieser freien Kohlensäure doch eigentlich gebundene Kohlensäure ist in der Form doppelt kohlensaurer Salze. Streng genommen sollte man nur diejenige Menge als freie Kohlensäure rechnen, welche mit keiner metallischen Basis in Beziehung steht, welche nur vom Wasser absorbirt ist. Das Kalkwasser gibt uns ein Mittel ab, auch noch diese Unterscheidung — wenigstens sehr annähernd zu machen. Ein Beispiel wird das Nähere erläutern. Ich habe ein destillirtes Wasser, welchem ich soviel Kohlensäure beigelegt habe, dass es in 100 Kub. Centimetern 15 Milligramme enthält. Auf der andern Seite habe ich ein Brunnenwasser (z. B. aus kalkhaltigem Boden), welches nach der eben beschriebenen Methode gleichfalls in 100 Kub. Cent. 15 Milligramme Kohlensäure zeigt. Das erstere (das destillirte) Wasser enthält ohne Widerrede die Kohlensäure im freien Zustande, das zweite Wasser kann aber möglicher Weise gar keine freie Kohlensäure im strengeren Sinne enthalten, es kann die gefundene Menge lediglich doppelt kohlensauren Salzen (z. B. doppelt kohlensaurem Kalke) angehören. Das Kalkwasser lässt dieses auch finden. Die doppelt kohlensauren Salze in wässriger Lösung reagiren vollkommen neutral. Zeigen sie alkalische Reaktion, so rührt das von einem Verluste an Kohlensäure, von einer Beimengung von einfach, oder anderthalb kohlensaurem Salze her. Jedenfalls reagirt der im Wasser gelöste doppelt kohlensaure Kalk nicht sauer, wie die Kohlensäure, sondern vollkommen neutral. Zu 100 Kub. Cent. des eben erwähnten kohlensäurehaltigen

destillirten Wassers kann ich noch 6 bis $6\frac{1}{2}$ Kub. Cent. Kalkwassers setzen, ehe ein herausgenommener Tropfen auf empfindlichem Curcupapier sofort einen deutlichen braunen Ring zeigt, während sich dieser bei dem Brunnenwasser, welches doch die gleiche Menge sogenannter freier Kohlensäure enthält, schon nach Zusatz von 1 Kub. Cent. Kalkwasser zeigen kann. Im letztern Falle ist die Kohlensäure mit einem kohlen-sauren Salze zu doppelt kohlen-saurem Salze (z. B. doppelt kohlen-saurem Kalke) vereinigt. Ein Wasser, welches wirklich freie Kohlensäure enthält, muss einen proportionalen Zusatz von Kalkwasser vertragen, ehe es eine alkalische Reaktion zeigt. Letztere wird eintreten, sobald so viel Kalkwasser zugesetzt ist, dass die Kohlensäure nicht mehr ausreicht, doppelt kohlen-sauren Kalk zu bilden; denn der frischentstandene kohlen-saure Kalk ist in Wasser löslich und reagirt deutlich alkalisch. Die Menge Kalkwasser, die man bis zur alkalischen Reaktion zusetzen muss, auf doppelt kohlen-sauren Kalk berechnet, gibt den Masstab für die freie Kohlensäure im strengeren Sinne. Diese Bestimmungen fallen allerdings nicht mit der grossen Schärfe aus, wie die der Gesamtmenge der freien Kohlensäure im gewöhnlichen Sinne, aber ich kenne doch keine schärfere. Die Reaktion leidet nämlich an dem Mangel, dass ein Tropfen einer Lösung von neutralem doppelt kohlen-saurem Kalke auf Curcupapier verdunstet, Kohlensäure entweichen lässt, und anfangs amorphen kohlen-sauren Kalk theilweise absetzt, so dass nach kurzer Zeit ein schwacher bräunlicher Ring sichtbar wird. Einige Uebung lässt aber bald diese Reaktion, von der momentan auftretenden des gelösten einfach kohlen-sauren oder gar des Aetzkalkes mit hinlänglicher Bestimmtheit unterscheiden.

Hat man sehr kohlen-säurereiche Wässer (Säuerlinge) zu untersuchen, so droht durch das Perlen derselben nicht nur Verlust an Kohlensäure, sondern sie lassen sich auch nicht gut mit Pipetten messen, da die Luftblasen nicht aus ihnen zu entfernen sind. In solchen Fällen verdünnt man das kohlen-säurereiche Wasser mit ausgekochtem destillirtem Wasser, bis es nicht mehr perlt, und mit Pipetten gemessen werden kann. Bei Selterswasser z. B. wählt man einen Kolben, der bis zu einer Marke am Halse 300 Kub. Cent. fasst, misst in den Kolben 200 Kub. Cent. kohlen-säurefreies destillirtes Wasser und lässt durch eine Glasröhre, die auf dem Boden des Kolbens mündet, so viel von dem Säuerlinge fließen, bis das Ganze 300 Kub. Cent. beträgt. Diese Mischung, die also nur $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure des zu untersuchenden Wassers hat, verwendet man dann zu den Titirungen.