Hygienisch-chemische Untersuchungen.

I. Luft.

Chemische Charakteristik.

Die Luft ist ein Gemenge (keine chemische Verbindung) von Stickstoff und Sauerstoff. Sie enthält in 100 Theilen etwa 20.9 bis 21 Theile Sauerstoff und 79 bis 79.1 Theile Stickstoff; also circa 4 Raumtheile Stickstoff und einen Raumtheil Sauerstoff. Da man durch zahlreiche, an den verschiedensten Orten ausgeführte Analysen gefunden hat, dass diese Zusammensetzung der Luft immer constant bleibt oder nur innerhalb sehr enger Grenzen schwankt, so wird es gestattet sein diejenige Luft als abnorm zu bezeichnen, welche bei der Analyse eine von dem oben angegebenen Verhältniss bedeutend abweichende Zusammensetzung aufweist. Die Luft besteht zwar, wie schon bemerkt, aus Stickstoff und Sauerstoff, doch sind ihr immer, wenn auch nur geringe Mengen von Kohlensäure (in 10000 Vol. Luft im Maximum 5.74 Vol., im Minimum 3.15 Vol., also im Mittel 4.1 Vol.), noch geringere und äusserst schwankende Mengen von Ammoniak, und endlich Wasserdampf beigemischt.

Die Luft kann jedoch Kohlensäure und Ammoniak in grossen und dann gesundheitsschädlichen Mengen, sowie andere schädliche gasförmige Beimengungen enthalten, die ihr Dasein bestimmten localen Verhältnissen zu verdanken haben. So bilden die Respiration und Transspiration vieler an einem Orte zusammengedrängter Menschen und Thiere, verwesende organische Stoffe, die Fabriken mit ihren gasförmigen Abfallsprodukten, gasförmige Ausströmungen aus der Erde u. s. w. die Quellen der Luftverderbniss.

Die vorzüglich häufig vorkommenden und wichtigen gasförmigen Verunreinigungen sind, ausser den schon früher genannten, welche nur in grosser Menge schädlich sind, (Kohlensäure und Ammoniak), das Kohlenoxyd, der Schwefelwasserstoff, das Leuchtgas und an gewissen Orten (in Bergwerken, in der Nähe von Petroleumquellen etc.) das Sumpfgas.

Die Verunreinigungen mit Staub, Russ etc., können wir hier nicht eingehender berücksichtigen.

Chemische Untersuchung.

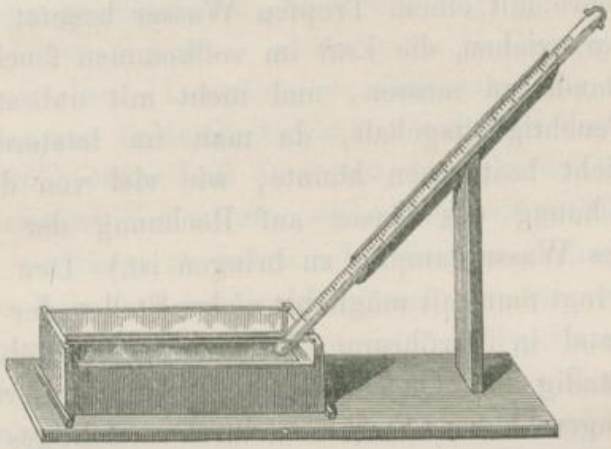
Bevor wir auf die Untersuchung der einzelnen Luftbestandtheile eingehen, sei vorausgeschickt, dass man auf den Geruch der Luft achte, da dieser in vielen Fällen ohne Weiteres über die Natur der vorhandenen Verunreinigung Aufschluss giebt.

Die Erfordernisse für die im Folgenden angegebenen Luftanalysen sind:

1. Eine etwa 100 CCm. fassende ziemlich weithalsige Flasche (Medicinflasche), die zum Aufbewahren der zu untersuchenden Luft dient. Sie wird mit einem guten, luftdicht schliessenden Korkpfropfen versehen. Derselbe wird doppelt durchbohrt und in jedes Bohrloch ein passendes, unten und

oben über den Pfropf etwa zolllang hinausragendes Glasröhrchen gesteckt. Ueber die oberen (aus der Flasche ragenden) Enden beider Glasröhrchen schiebt man nun 1½ bis 2 Zoll lange Kautschukschläuche und in die oberen freien Enden dieser Schläuche wieder etwa zolllange Glasröhrchen, so aber, dass sich die beiden in einem Schlauche steckenden Glasröhrchen nicht berühren. Die Zwischenräume zwischen diesen beiden Glasröhrchen dienen dazu, die Communication zwischen ihnen durch das Zusammendrücken und Wiederöffnen der Kautschukschläuche mittelst

Fig. 8.



gut gearbeiteter Quetschhähne willkürlich unterbrechen und wieder herstellen zu können.

Das Füllen der Flasche mit der zu untersuchenden Luft geschieht entweder so, dass man sie mit Quecksilber füllt und an Ort und Stelle ausleert, oder so, dass man durch die Flasche so lange Luft durchsaugt, bis man sicher sein kann, alle frühere verdrängt zu haben.

2. Eine Quecksilberwanne mit Glaswänden wie sie für gasometrische Versuche gebräuchlich ist. (S. Fig. 8.)

3. Eine Absorbtionsröhre, das ist eine genau calibrirte, in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilte, oben zugeschmolzene unten offene etwa 70 Centimenter lange Messröhre mit einem Durchmesser von etwa 2 Centimenter. (S. Fig. 9.)

4. Eine gleichfalls in Millimetern eingetheilte Endiometerröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten von derselben Länge. (S. Fig. 8.)

5. Ein Barometer.

6. Ein Thermometer.

7. Eine elektrische Batterie (eine Leydner Flasche oder dergleichen).

Zur Ausführung des Versuchs wird die Absorbtionsröhre mit einem Tropfen Wasser benetzt. (Es ist vorzuziehen, die Luft im vollkommen feuchten Zustande zu messen, und nicht mit unbestimmtem Feuchtigkeitsgehalt, da man im letzteren Falle nicht bestimmen könnte, wie viel von der Ausdehnung des Gases auf Rechnung der Tension des Wasserdampfes zu bringen ist.) Den Tropfen bringt man mit möglichst vielen Stellen der Röhrenwand in Berührung, füllt dann die Röhre vollständig mit Quecksilber an [1]) und entfernt etwa eingeschlossene Luftblasen durch vorsichtiges Klopfen der Röhre (Anstossen gegen einen Tisch) oder durch Einsenken eines Holz- oder Fischbeinstäbchens an die Stelle, wo man ein Luftbläschen bemerkt. Hierauf wird die mit Quecksilber vollkommen angefüllte Absorbtionsröhre mit einer kleinen, gut aufgeschliffenen matten Glastafel verschlossen, unter

Fig. 9.

[1]) Diess geschieht am besten mit einer Röhre, die bis an den Boden der Absorbtionsröhre reicht, und die oben einen mittelst eines Stückchen Kautschukschlauchs angebrachten Trichter trägt.

Vermeidung eines Luftzutritts umgestürzt und in die früher bis zur nöthigen Höhe mit Quecksilber gefüllte Wanne gesenkt. Bei jeder solchen Quecksilberwanne befindet sich eine schiefe, auf einem Stativ angebrachte, gewöhnlich mit Tuch bekleidete Rinne, in welche die Absorbtionsröhre, mit der Vorsicht, dass ihr unteres Ende immer unter Quecksilber bleibe, gelegt werden kann.

Das Beschicken der Absorbtionsröhre mit der fraglichen, in der früher beschriebenen Flasche aufbewahrten Luft geschieht nun auf folgende Weise:

Das eine der in dem Korke der Flasche befindlichen Röhrensysteme wird mittelst eines Stückchens Kautschukschlauchs mit einem Trichter, das andere auf dieselbe Weise mit einem gewöhnlichen, oben etwas gebogenen, unten in einen kleinen Schnabel auslaufenden Gasleitungsrohre (aus Glas) versehen. Den Trichter füllt man mit Quecksilber an, lüftet nun beide Quetschhähne und lässt durch das Gasleitungsrohr etwas Luft austreten, bis man annehmen kann, auch dieses mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, resp. die andere verdrängt zu haben. Ist diess geschehen, so bringt man den Schnabel des Gasleitungsrohres unter das in Quecksilber getauchte Ende der Absorbtionsröhre, lässt das Quecksilber bis auf etwa $^1/_3$ des früheren Volums durch die Luft verdrängen (füllt also die Röhre bis zu $^2/_3$ mit Luft), sperrt dann die Flasche wieder mit den Quetschhähnen ab und stellt sie für weitere Versuche beiseite.

NB. Werden Luftproben in einfach versiegelten Flaschen zur Untersuchung gebracht, so stürzt man dieselben mit der Mündung nach unten in Quecksilber, entfernt unter Quecksilber den früheren Verschluss und ersetzt ihn, gleichfalls unter Quecksilber, durch den oben beschriebenen, nachdem man die bewussten Glasröhrchen vorerst mit Quecksilber gefüllt hat.

Mit dem Anfüllen der Absorbtionsröhre mit Luft wären

nun die Vorbereitungen zur eigentlichen Analyse beendigt, man hat nur noch in der Nähe des Tisches ein Barometer und ein Thermometer anzubringen.

Bevor man zur Analyse schreitet, lässt man die ganze Vorrichtung eine Zeit lang stehen, damit dieselbe die Temperatur des umgebenden Mediums erlange.

Nun wird das Volum der angewandten Luft bestimmt. Zu diesem Zwecke wird die schief in der Rinne liegende Messröhre vollkommen senkrecht gestellt (was man durch Visiren gegen einen senkrecht herabhängenden Faden oder gegen ein Fensterkreuz leicht erreicht), die Höhe der Quecksilbersäule vom Spiegel des Quecksilbers in der Wanne bis zur Kuppe im Absorbtionsrohr, ferner die Anzahl der vorhandenen Cubikcentimeter Luft, der Barometerstand und die Temperatur des umgebenden Mediums abgelesen und notirt und mit Hilfe dieser Daten das Volum der zu untersuchenden Luft auf dasjenige bei 0° C. und Normalluftdruck, d. i. bei 760 Mm. Barometerstand, nach der gleich anzuführenden Formel reducirt. Hierauf wird die Röhre wieder schief gelegt.

Die Berechnung, wie viel das beobachtete Volum bei 0° und 760 Mm. Barometerstand beträgt, beruht auf folgenden Principien:

Jedes Gas dehnt sich beim Steigen der Temperatur für einen Grad Celsius um $\frac{1}{273}$ seines Volums aus. Steigt die Temperatur von 0° auf 10°, so beträgt die Ausdehnung, also die Volumszunahme $\frac{10}{273}$, steigt sie auf n Grad, $\frac{n}{273}$ des Volums bei 0°. Es ist daher begreiflich, dass von einem Gasvolum, welches z. B. bei 15° C. beobachtet wurde, $\frac{15}{273}$ abgezogen werden müssen, um das der Temperatur 0° entsprechende Volum zu erhalten.

2. Das Volum eines Gases ist dem auf ihm lastenden Drucke umgekehrt proportional, d. h. je grösser der Druck, desto geringer das Volum und umgekehrt. — Wird also ein Gasvolum bei 750 Mm. Quecksilberdruck (Barometerstand) abgelesen, so ist dessen Volum grösser als bei 760 Mm. Quecksilberdruck. Wird daher ein bei einem niedereren Barometerstand abgelesenes Gasvolum auf den normalen Barometerstand reducirt, so wird es in dem verkehrten Verhältnisse der beiden Barometerstände geringer.

3. Erhebt sich in einer Absorbtionsröhre eine Quecksilbersäule über den Spiegel des Quecksilbers in der Wanne, so wirkt diese Säule dem Luftdruck entgegen. Ist daher der beobachtete Barometerstand z. B. 750 Mm., die Quecksilbersäule in der Absorbtionsröhre aber vom Spiegel bis zur Kuppe 50 Mm., so steht das Gas in der Absorbtionsröhre factisch nicht unter dem Drucke von 750 Mm. Quecksilber (d. i. dem zur Zeit vorhandenen Luftdruck), sondern unter einem Drucke von 750—50 Mm. Quecksilber. Wie ersichtlich muss also die Höhe der Quecksilbersäule im Absorbtionsrohr vom Barometerstand abgezogen werden, um den wahren Druck zu erfahren unter dem sich das Gas befindet.

4. Werden die Gase feucht gemessen, so muss noch die Tension des Wasserdampfs bei der beobachteten Temperatur vom Barometerstande in Abzug gebracht werden, da diese Tension dem Luftdruck gleichfalls entgegenwirkt. Die Tension des Wasserdampfs, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber, für verschiedene Temperaturen, ist in folgender Tabelle ersichtlich:

Temperatur in Graden Celsius	Tension in Millimetern Quecksilber	Temperatur in Graden Celsius	Tension in Millimetern Quecksilber
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Man kann nun die Rechnung so ausführen, dass man zuerst das beobachtete Gasvolum auf 0° C. reducirt, indem man es mit 273 dividirt, den Quotienten mit der Anzahl der abgelesenen Thermometergrade multiplicirt und dieses Produkt von dem beobachteten Gasvolum subtrahirt. Vom beobachteten Barometerstand wird die Höhe der Quecksilbersäule in der Absorbtionsröhre, sowie bei feuchten Gasen die

Tension des Wasserdampfs abgezogen und hierauf die Proportion gesetzt: Der Normalbarometerstand verhält sich zum beobachteten wie das Volum des auf 0° C. reducirten Gases zu X.

Hätten wir uns z. B. folgende Daten notirt:

Volum des feuchten Gases	= 80.5 CCm.
Temperatur	= 15° C.
Barometerstand	= 759 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre	= 4 Mm.

so würden wir die Rechnung folgendermassen führen:

I.

1. $80.5 : 273 = 0.294$
2. $0.294 \times 15 = 4.410$
3. $80.5 - 4.41 = 76.09$ = Volum des Gases bei 0° C.

II.

1. $759 - 4 = 755$ (Abzug der Quecksilbersäule in der Röhre)
2. $755 - 12.677 = 742.323$ (Abzug der Tension des Wasserdampfs bei 15° C.).

III.

$760 : 742.323 = 76.09 : x$

$$x = \frac{742.323 \times 76.09}{760} = 74.3$$ d. i. das Volum des Gases bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilber.

Statt auf diese Weise kann man die Gase auch kurz nach folgender zusammengezogenen Formel reduciren:

$$V_0 = \frac{V \,.\, 273 \,.\, (B - d - f)}{(273 + t) \,.\, 760}$$

in der V_0 gleich ist dem Volum des Gases bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilber; **V** dem abgelesenen Volum des Gases, **B** dem beobachteten Barometerstand, **d** der Höhe der Quecksilbersäule im Absorbtionsrohr, **f** der Tension des Wasserdampfs und **t** der beobachteten Temperatur. Stellen wir

in diese Formel unsere früher gebrauchten Zahlen ein, so bekommen wir:

$$V_0 = \frac{(80.5 \times 273) . (759 - 4 - 12 . 677)}{(273 + 15) . 760} = 74.5$$

Es ist klar, dass **d** oder **f**, oder beide wegbleiben, wenn in der Absorbtionsröhre keine Quecksilbersäule, oder das Gas trocken, oder wenn beides der Fall ist.

1. Bestimmung der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

Die Feststellung der relativen Menge der genannten drei Gase in einem bestimmten Volum atmosphärischer Luft ist die Hauptaufgabe der chemischen Untersuchung derselben, zu hygienischen Zwecken. Man bestimmt zuerst die Kohlensäure durch Absorbtion mit Aetzkali auf folgende Weise:

1. Ein genügend langer und dicker, mit einem kleinen Oehr versehener Platindraht, wird senkrecht in den durch Ausfeilen erweiterten Eingusscanal einer gewöhnlichen eisernen Kugelform gestellt, die man hierauf mit geschmolzenem Aetzkali anfüllt. Ist das Kali erstarrt, so erwärmt man die Form ein wenig an einer Spirituslampe, öffnet dann die Kugelform und führt die auf diese Weise an den Draht befestigte Kalikugel in die Absorbtionsröhre über das Quecksilber in den mit Luft gefüllten Raum. Die Kalikugel absorbirt nun die Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kali. — Ist keine weitere Volumsabnahme zu bemerken, so zieht man die Kugel heraus, spült sie mit destillirtem Wasser oberflächlich ab, um die gebildete Kruste von kohlensaurem Kali die eine weitere Absorbtion von Kohlensäure hindern könnte, zu entfernen, bringt sie hierauf abermals in die Absorbtionsröhre, lässt sie eine Zeit lang liegen, entfernt sie dann und bestimmt das restirende Gasvolum auf dieselbe Weise wie das früher am Anfang des

Versuchs geschehen ist. — Die Rechnung unterscheidet sich von der vorigen nur darin, dass die Tension des Wasserdampfs hier nicht in Rechnung kommt, da das Gas durch die Kalikugel getrocknet wurde. Die Differenz zwischen dem Volum des Gases vor und nach dem Aufenthalt der Kalikugel in demselben, gibt das Volum der Kohlensäure.

Nehmen wir nun um die Ausführung einer solchen Berechnung zu demonstriren, die Zahlen die zu dem früheren Beispiel gedient hatten:

Das Volumen der kohlensäurehaltigen feuchten Luft betrug = 80.5 CC. bei 15° C. und 759 Mm. Barometerstand. Die Höhe des Quecksilbers in der Röhre 4 Mm. Auf 0° und 760 Mm. Quecksilberdruck reducirt war das Volum = 74.5 CCm.

Das Volumen der Luft nach dem Aufenthalte der Kalikugel in derselben, also trocken und kohlensäurefrei = 74.3 CCm. bei derselben Temperatur und demselben Barometerstande, nach Abzug der Quecksilbersäure in der Röhre. Das Volum der Luft nach Absorbtion der Kohlensäure war also = 69.9 CCm. bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilber. Das Volum der Kohlensäure also = 74.5 — 69.9 = 4.6 CCm. Auf Procente berechnet:

$$74.5 : 4.6 = 100 : x$$

$$x = \frac{4.6 \times 100}{74.5} = 6.1 \text{ Volumprocent Kohlensäure.}$$

Nach der Absortion der Kohlensäure durch die Kalikugel wird der Sauerstoff auf folgende Weise bestimmt:

2. Eine Kugel aus Papiermaché oder einem andern festeren Papier geformt, wird an einem Draht befestigt und dann mit einer syrupdicken, frisch bereiteten Lösung von pyrogallussaurem Kali (bereitet durch Versetzen von Pyrogallussäure mit einem Ueberschuss starker Kalilauge) getränkt. Die Wirksamkeit des pyrogallussauren Kali's beruht darauf, dass es durch den Sauerstoff der Luft sehr energisch oxydirt wird.

Die also präparirte Kugel wird in die wieder schief gelegte Röhre, in den mit Luft gefüllten Raum geschoben und einige Zeit dort gelassen. Um sicher zu sein, allen Sauerstoff entfernt zu haben, thut man gut die Kugel zu entfernen und sie durch eine neue, gleichfalls mit pyrogallussaurem Kali getränkte, zu ersetzen. Ist keine weitere Volumsabnahme des Gases zu bemerken, so ist der Versuch beendigt. —

Man entfernt nun die Kugel, notirt nach einiger Zeit das restirende Gasvolum und reducirt es auf die früher angegebene Weise auf 0° C. und 760 Mm. Quecksilber ohne die Tension des Wasserdampfs in Rechnung zu bringen.

Die Differenz zwischen dem Volum vor und nach der Absorbtion durch pyrogallussaures Kali, gibt direct die im untersuchten Luftvolum vorhandene Menge von Sauerstoff, die dann auf Procente berechnet wird, ganz so wie das früher bei der Kohlensäure angegeben wurde.

Dasjenige Gas, welches nach der Absorbtion des Sauerstoffs zurückbleibt, ist Stickstoff, dessen Menge sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und dem von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Luftvolum, oder auch durch directe Rechnung (Reduction des restirenden Gasvolums auf 0° C. und 760 Mm. Quecksilber) ergiebt.

Zur Erläuterung nehmen wir die schon zu den früheren Beispielen verwendeten Zahlen:

Das ursprüngliche reducirte Luftvolum betrug = 74.5 CCm.
Nach Absorbtion der Kohlensäure (reducirt) = 69.9 „
„ „ des Sauerstoffs (reducirt) = 59.5 „
Daher die Menge der Kohlensäure = 74.5 — 69.9 = 4.6 CCm. = 6%
„ „ „ des Sauerstoffs = 69.9 — 59.5 = 10.4 „ = 15%
Die Menge des Stickstoffs = 74.5 — (4.6 + 10.4) = 59.5 = 79%

Daher in 100 Volumen Luft = 6 — Kohlensäure
= 15 — Sauerstoff.
= 79 — Stickstoff.
100

Aus den gefundenen Volumprocenten kann man auch die Gewichtsprocente berechnen, wenn man der Berechnung folgende Daten zu Grunde legt:

	1 Liter (1000 Cubikcentimeter) Gas bei 0° und 760 Mm. Luftdruck wiegt Gramm
Atmosphärische Luft	1.29366
Kohlensäure	1.97146
Sauerstoff	1.43379
Stickstoff	1.25456

Der Ansatz für die gefundene Menge Kohlensäure im vorigen Beispiel müsste also wie folgt gemacht werden:

1000 CCm. Kohlensäure wiegen 1.97146 Gramm, daher

$$6 \text{ CCm. } x \text{ Gramm } x = \frac{1.97146 \times 6}{1000}$$

Wie ersichtlich wäre diese eine höchst verdorbene Luft, da eine normale wie schon früher bemerkt im Maximum nicht mehr als 0.057 — 0.06 Procent Kohlensäure enthalten darf und die Sauerstoffmenge statt 21 nur 15 Volumprocente beträgt.

2. Nachweis und Bestimmung des Kohlenoxydgases in der Luft.

Die Bestimmung des Kohlenoxydgases wird gleichfalls wie diejenige von Kohlensäure und Sauerstoff in der Absorbtionsröhre vorgenommen. — Man bestimmt zuerst die Kohlensäure mit der Kalikugel, nachher entfernt man den Sauerstoff mittelst pyrogallussaurem Kali, wie das früher angegeben wurde. Sind die genannten Gase entfernt, so tränkt man eine Papiermachékugel, die an einem Drahte befestigt ist, mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür und führt sie in die Absorbtionsröhre. Das Kupferchlorür absorbirt nun das Kohlenoxydgas. Findet keine weitere Abnahme

des Gasvolums statt, so entfernt man die Kugel und führt eine Kalikugel ein, um die vom sauren Kupferchlorür herrührenden Chlorwasserstoffdämpfe zu entfernen. Der Versuch ist dann beendigt. Es versteht sich von selbst, dass man wie bei früheren Bestimmungen, die Gasvolumina sowohl im Anfang als auch nach jeder Absorbtion, sowie die Temperaturen, Barometerstände und die Höhen der Quecksilbersäulen in der Absorbtionsröhre notirt und mit Hilfe dieser Daten die Gasvolumina auf 0° C. und Normalbarometerstand reducirt. Bei den Reductionen hat man die Tension des Wasserdampfs nur beim ursprünglichen Luftvolum in Rechnung zu bringen.

Die Berechnungen werden ganz so wie früher bei Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, durch Subtraction der restirenden Gasvolumina von den früheren ausgeführt. Z. B.

reduc. Volumina			
Ursprüngliches Luftvolum	= 100 CCm.	100 — 98 = 2 Volumen Kohlensäure
Nach Absorbtion der Kohlensäure	= 98 „	
„ „ des Sauerstoffs	= 80 „	98 — 80 = 18 Vol. Sauerstoff
„ „ „ Kohlenoxyds	= 50 „	80 — 50 = 30 Vol. Kohlenoxyd.

Die Berechnung auf Gewichtsprocente geschieht wie diejenige für Kohlensäure, Sauerstoff etc. Die Daten sind folgende:

1000 CCm. Luft bei 0° u. 760 Mm. wiegen = 1.29366 Gr.
„ „ Kohlenoxyd „ „ „ „ = 1.25456 „

3. Nachweis von Leuchtgas in der Luft.

Es ist kaum nothwendig, darauf aufmerksam zu machen, dass man bei der Untersuchung einer Luft auf Leuchtgas zunächst den Geruch zu Rathe zieht. Man kann ferner zur Erkennung die Eigenschaft desselben benützen, mit Luft

gemengt zu explodiren. Man leert zu diesem Zwecke, in dem zu untersuchenden Raume eine mit Kalkwasser gefüllte Flasche aus und entzündet dann die Luft in der Flasche. Es ist jedoch zu bemerken, dass eine Explosion nur dann stattfindet, wenn Luft und Leuchtgas in einem bestimmten Volumsverhältnisse zu einander stehen.

Ist die Menge der in dem zu untersuchenden Luftraume vorhandenen Leuchtgasmenge so gering oder auch so gross, dass diese Prüfungsmittel negative Resultate geben, so wird eine Absorbtionsröhre mit der fraglichen Luft auf die Weise beschickt, wie dies im Eingang dieses Abschnittes angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass man zwischen die, die fragliche Luft enthaltende Flasche und das in einen Schnabel auslaufende Gasleitungsrohr ein Fläschchen mit Bleiessig einschaltet, welches mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist, in dem ein kurzes, rechtwinklig gebogenes und ein bis an den Boden des Fläschchens reichendes, gleichfalls rechtwinklig gebogenes Glasröhrchen sich befindet. Mit dem Röhrchen, welches bis an den Boden reicht, wird die Flasche verbunden, mit dem andern das Entwicklungsrohr.

Man lässt die auf Leuchtgas zu prüfende Luft darum erst durch Bleiessig streichen, weil man verschiedene Gase wie z. B. Ammon entfernen muss, wenn man den wichtigen Bestandtheil des Leuchtgases, das ölbildende Gas, wie wir gleich sehen werden, durch Absorbtion mittelst concentrirter Schwefelsäure bestimmen will.

Ist die Absorbtionsröhre mit Luft gefüllt, so bestimmt man deren Volum bei 0° und 760 Mm. Quecksilber, hierauf entfernt man mit der Kalikugel die Kohlensäure und schiebt dann eine an einem Draht befestigte, mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Coakskugel in den Luftraum der Absorbtionsröhre. Findet keine weitere Volumsabnahme des Gases statt, so entfernt man die Kugel, notirt das

restirende Gasvolum etc., wie das früher bei Kohlenoxyd angegeben wurde.

Da das Leuchtgas neben ölbildendem (Aethylen) Gas auch gewöhnlich noch Kohlenoxyd und Kohlensäure enthält, so kann man auch noch diese Gase nach den früher genannten Methoden nachzuweisen versuchen. Man bestimmt in diesem Falle zuerst die Kohlensäure, hierauf das ölbildende Gas und dann das Kohlenoxyd.

4. Nachweis und Bestimmung des Sumpfgases (Grubengases) in der Luft.

Das an manchen Orten dem Boden entströmende Sumpfgas, der leichte Kohlenwasserstoff, kommt namentlich oft in Bergwerken vor, wird dort das „schlagende Wetter" genannt und der Nachweiss desselben ist von hoher Bedeutung, da ein Gemenge von Sumpfgas und Luft die heftigsten Explosionen veranlassen kann.

Die Bestimmung dieses Gases ist viel schwieriger, als diejenige der früher erwähnten Gase. Das Sumpfgas muss nämlich mit Hilfe des electrischen Stromes in Sauerstoff verbrannt und die Menge desselben aus der bei der Verpuffung gebildeten Kohlensäuremenge berechnet werden.

Die Bestimmung wird auf folgende Weise ausgeführt:

Man beschickt eine Endiometerröhre (das ist eine Absorbtionsröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten) auf die gewöhnliche Weise bis etwa zu $^1/_3$ mit der fraglichen Luft, bestimmt deren Volum bei 0^0 und Normalbarometerstand und lässt dann in die Endiometerröhre ein dem zu untersuchenden Luftvolum gleiches Volum Sauerstoff zutreten. Nachdem dies geschehen, lässt man etwa vorhandene Kohlensäure, auf die früher beschriebene Weise durch eine Kalikugel absorbiren, entfernt dann die Kugel, stellt die Röhre senkrecht, presst sie fest gegen eine dicke Kautschukplatte

die sich am Boden der Wanne befindet, und lässt durch das Gasgemisch einen electrischen Funken durchschlagen, indem man je eine Electrode einer electrischen Batterie mit je einem aus dem Glase der Röhre hervorragenden Platindrahtende in Berührung bringt. Nach der Verpuffung legt man die Röhre wieder schief und führt eine um einen Draht geschmolzene Chlorcalciumkugel ein (auf dieselbe Weise — mit geschmolzenem Chlorcalcium — bereitet wie eine Kalikugel) um das durch Verbrennen des Sumpfgases (wobei Kohlensäure und Wasser entsteht) gebildete Wasser zu entfernen. Hierauf bestimmt man das Volum des Gases bei 0° C. und Normalbarometerstand (ohne die Tension des Wasserdampfes in Rechnung zu bringen) und führt eine Kalikugel zur Absorbtion der gebildeten Kohlensäure ein (s. bei der Bestimmung der Kohlensäure). Das restirende Gasvolum wird nun wieder auf die bekannte Weise (ohne Rücksicht auf Wasserdampf-Tension) reducirt. Die Differenz zwischen den zwei letzten Ablesungen der Gasvolumina, vor und nach der Absorbtion der Kohlensäure, giebt direct die Menge der aus dem Sumpfgas gebildeten Kohlensäure und da selbe mit dem Sumpfgas gleichen Raum erfüllt, auch direct das in der angewandten Luftprobe vorhanden gewesene Volum Sumpfgas.

Man hat nun bei der Berechnung wie aus dem Vorhergegangenen ersichtlich, nur das verwendete Luftvolum und die Volumsabnahme des Gasgemisches vom Trocknen derselben mit Chlorcalcium angefangen, bis zur Absorbtion mit der Kalikugel zu bestimmen.

Es sei das angewandte Luftvolum = V. Das Volum des Gasgemisches nach der Verpuffung und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium = 2 V.

Die Volumsabnahme des Gasgemisches nach Entfernung der Kohlensäure = x, so ist die Menge des Sumpfgases (y) =

$$= 2\,V - X.$$

auf Procente berechnet:

$$V : (2v - x) = 100 : y;\ y = \frac{(2v - x) \cdot 100}{V}$$

Die Berechnung auf Gewichtsprocente geschieht, wie früher bei Kohlenoxyd etc., mit Hilfe folgender Daten:

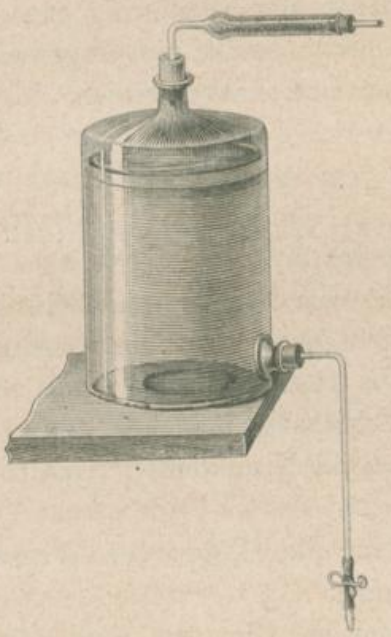
1000 CCm. Luft bei 0° u. 760 Mm. wiegen = 1.29366 Grm.
„ „ Sumpfgas „ „ „ „ „ „ = 0.71689 „

5 Nachweis des Ammoniaks in der Luft.

Wie schon früher bemerkt, ist Ammoniak ein constanter Bestandtheil der Luft, dessen Menge jedoch ausserordentlich gering ist. Tritt Ammoniak in grösserer Menge auf, so lässt es sich durch den charakteristischen Geruch, durch seine Eigenschaft, die Schleimhäute, namentlich die Bindehaut des Auges zu reizen, leicht erkennen. Ist die Menge so gering, dass die genannten Eigenschaften nicht hervortreten und will man trotzdem die Gegenwart von Ammoniak nachweisen, so verfährt man am einfachsten so, dass man eine grosse Menge Luft durch einen mit Salzsäure beschickten Apparat durchsaugt. Es bildet sich dann Chlorammonium (Salmiak), welches durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid und Alkohol nachgewiesen wird. Die Salzsäure bringt man am zweckmässigsten in einen Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat, den man dann mit einem Aspirator verbindet. Als Aspirator dient eine Flasche, die am Boden einen mit einem Hahn versehenen Abfluss besitzt (s. Fig. 10). Diese Flasche wird an ihrer oberen Mündung mit einem Kork, durch den ein rechtwinklig gebogenes nur wenig über das untere Ende des Korkes ragendes Glasröhrchen geht, versehen und dieses Röhrchen mit einem Stückchen Kautschukschlauch mit dem Kugelapparat verbunden; die Flasche wird nun mit Wasser gefüllt, hierauf der Hahn am Abflussrohr geöffnet und die

Luft langsam durch den Apparat gesaugt. Die Geschwindigkeit des Durchströmens lässt sich durch den Hahn leicht reguliren. Durch den Apparat muss mindestens ein halber Kubikmeter Luft passiren. Man giesst hierauf die Flüssig-

Fig. 10.



keit aus dem Kugelapparat in ein kleines Schälchen, verdampft sie bis fast zur Trockne am Wasserbade, fügt etwas Wasser hinzu und dann Platinchloridlösung und Alkohol. Entsteht ein gelber Niederschlag (Platinchlorid-Salmiak), so ist Ammoniak nachgewiesen.

6. Nachweis des Schwefelwasserstoffs in der Luft.

Ein bei der Verwesung mancher organischer Körper (Eiweissstoffe) auftretender gasförmiger Körper, der also ebenfalls eine Quelle der Luftverderbniss werden kann, ist der Schwefelwasserstoff. Der charakteristische Geruch

sowohl, als auch seine prägnanten chemischen Eigenschaften, lassen ihn sehr leicht erkennen.

Man weist ihn nach, indem man die fragliche Luft mit Hilfe eines Aspirators oder auch sonstwie durch eine Lösung von essigsaurem Blei durchsaugt, ganz auf dieselbe Weise wie das bei dem Nachweis des Ammoniaks angegeben wurde. Entsteht in der Bleilösung ein schwarzer Niederschlag (Schwefelblei), so ist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff in der Luft nachgewiesen.

7. Nachweis und Bestimmung des Wasserdampfs in der Luft. (Hygrometrie).

Es ist häufig von hygienischem Interesse, die Menge des Wasserdampfs in der Luft zu bestimmen; namentlich kann eine abnorm geringe Menge (eine sehr trockene Luft) desselben zur Erklärung mancher, zu bestimmten Zeiten häufiger auftretenden Krankheiten (Katarrhe) herangezogen werden.

Man bestimmt die Menge des Wasserdampfes einfach auf folgende Weise:

Ein Aspirator (s. Fig. 10) wird mit Wasser gefüllt, hierauf das Wasser in Gefässe abgelassen, die in Kubikcentimeter getheilt sind, und auf diese Weise gemessen. Die Anzahl der im Aspirator enthaltenen Kubikcentimeter Wasser geben dessen Rauminhalt. Waren z. B. 6 Liter Wasser abgeflossen, so ist der Rauminhalt des Aspirators eben so viel, also 6 Liter oder 6000 Kubikcentimeter.

Ist der Aspirator nun auf diese Weise geaicht worden, so verbindet man ihn, nachdem er wieder mit Wasser gefüllt wurde, an seiner oberen Mündung, wie das früher beim Nachweis des Ammoniaks angegeben wurde, mit einem Glasrohr (s. Fig. 10), welches mit kleinen Stückchen Chlorcalcium gefüllt ist und vor dem Versuch gewogen wurde.

Nun lässt man durch Oeffnen des Hahnes am Ausfluss des Aspirators das Wasser ausfliessen; die Luft wird also durch das Rohr mit Chlorcalcium gesaugt und giebt an dieses ihr Wasser ab. Ist alles Wasser aus dem Aspirator abgeflossen, so wägt man das Chlorcalciumrohr abermals und die Zunahme an Gewicht giebt direct die in der durchgesaugten Menge Luft enthaltene Wassermenge. War der durch das frühere Abfliessen bestimmte Rauminhalt des Aspirators = 6000 CCm., das Gewicht des Chlorcalciumrohres vor dem Versuch = 18.4 Grm. und nach dem Versuch 18.9 Grm., so war die Menge des Wasserdampfs in 6000 CCm. Luft = 18.9 — 18.4 = 0.5 Grm.

In 100 CCm. also = 0.008 Grm. Wasser.

Die gefundene Menge Wasser kann leicht auf Gewichts- oder Volumprocente berechnet werden mit Hilfe folgender Daten:

1000 CCm. Luft bei 0° und 760 Mm. Hg. wiegen = = 1.29366.

1000 CCm. Wasserdampf bei 0° und 760 Mm. Hg. wiegen = 0.80651.

Die angeführte Methode der Wasserdampfbestimmung ist keine absolut genaue, namentlich wegen der Unvollkommenheit, die der Bestimmung des zur Verwendung kommenden Luftvolums anhaftet, doch dürfte sie annähernd richtige Resultate geben.

II. Wasser.

Chemische Charakteristik.

Das chemisch reine Wasser ist eine Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff. Dasjenige aber, welches als Nahrungsmittel und zu mannigfachen gewerblichen und häuslichen Zwecken verwendet wird, stellt eine verdünnte Lösung der mannigfachsten anorganischen und organischen Verbindungen in Wasser dar. Das Wasser ist je nach seinem Ursprung und Fundort sehr verschieden. So steht das Wasser, welches sich aus atmosphärischen Niederschlägen bildet (Regenwasser), dem chemisch reinen (destillirten) Wasser am nächsten und enthält nur geringe Mengen Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure, Sauerstoff und Stickstoff. Reicher an festen Bestandtheilen ist das Quellwasser, welches seine festen Bestandtheile durch Auslaugen des Bodens sowie durch chemische Processe, die zum grossen Theil dem Einflusse der Kohlensäure zuzuschreiben sind, gewinnt. Da es aber, wenn es grössere Strecken Erde durchströmt, der Flächenanziehung des Bodens ausgesetzt ist, in Folge deren verschiedene Salze mit grosser Kraft zurückgehalten werden, so kommt es sehr häufig vor, dass es ärmer ist an festen Bestandtheilen als das sich in den oberen Erdschichten gewöhnlich über einer undurchlässigen fetten Thonschicht ansammelnde Grundwasser. Das Grundwasser ist Regenwasser, welches, indem es die oberen Erdschichten auslaugt, sich mit deren löslichen Salzen beladet und ausserdem noch viel Kohlensäure aufnimmt, mit deren Hilfe es auch sonst unlösliche Körper (z. B. Carbonate der alkalischen Erden) in Lösung bringt. Es ist gewöhnlich reich an organischen Bestandtheilen. Das Flusswasser endlich ist ärmer an festen Bestandtheilen als das Grundwasser, es nähert sich mehr dem Quellwasser.

Die Zusammensetzung des Wassers hängt direct von derjenigen des durchströmten Bodens ab, es ist daher begreiflich, dass man nicht von einer allgemein giltigen normalen Zusammensetzung, wohl aber von den am häufigsten in den Wässern vorkommenden Substanzen reden kann; solche sind: Alkali- und Erdalkalimetalle (Kalk, Magnesia), Thonerde, Eisen, Mangan, Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, manchmal auch Schwefelwasserstoff, ferner organische Substanzen und Gase, wie Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefelwasserstoff.

Wassersorten, welche reich an Kalk- und Magnesiaverbindungen sind, nennt man harte, solche, welche nur einen geringen Gehalt an diesen Salzen aufweisen, weiche Wässer. Das Grundwasser ist gewöhnlich ein hartes, das Flusswasser ein weiches Wasser. Das Quellwasser kann hart oder weich sein, gewöhnlich nähert es sich jedoch dem Flusswasser. Harte Wässer sind zu manchen Zwecken ganz unbrauchbar, so zum Waschen, da sie die Seife zersetzen und unlösliche Kalkseife bilden, zum Kochen mancher eiweisshaltiger Körper, z. B. der Hülsenfrüchte, weil Kalk und Magnesia mit dem Legumin unlösliche Verbindungen geben und das Eindringen des Wassers in das Innere des Samens verhindern. Harte Wässer waren schon oft die Ursache von Dampfkesselexplosionen, da der Kesselstein hauptsächlich aus Kalk- und Magnesiasalzen besteht.

Man unterscheidet permanent und transitorisch harte Wässer. Permanent harte enthalten gewöhnlich schwefelsaure alkalische Erden, z. B. Gyps; transitorisch harte sind Wässer, in denen kohlensaure alkalische Erden durch Vermittlung von Kohlensäure, also als doppelt kohlensaure Salze gelöst sind; sie sind demnach nur vorübergehend hart, denn wird die Kohlensäure durch Kochen vertrieben

oder verflüchtigt sie sich selbst, so fallen die kohlensauren alkalischen Erden nieder und das Wasser wird weich. Der weisse Bodensatz, den manches Wasser bei Zimmertemperatur absetzt, verdankt diesem Vorgang seine Entstehung. Manche Wässer enthalten ausser den gelösten auch suspendirte Körper, die sich durch einfache Filtration entfernen lassen. Sand, Thon, oder organische Körper sind die häufigsten.

Mannigfach können die zufälligen Verunreinigungen des Wassers sein, nicht zu reden von den absichtlichen, die mit den Vergiftungen überhaupt zusammenfallen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen sind diejenigen löslichen Substanzen, die von thierischen Auswurfsstoffen abstammen. In's Grundwasser gelangen sie, indem diese Auswurfsstoffe durch Regen etc. ausgelaugt werden. Senkgruben, Ställe und Friedhöfe, als Hauptdepôts verwesender thierischer Substanzen, sind es also zunächst, die das Grundwasser verderben und namentlich zum Genuss unbrauchbar machen. Ist die Lage solcher Sammelorte thierischer Abfälle im Verhältnisse zu den Wohnorten noch ausserdem eine erhöhte, so sind alle Bedingungen zur Verderbniss des Trinkwassers gegeben, da das Wasser, welches die verwesenden Substanzen durchschwämmt hat, sich dann mit schädlichen Substanzen beladen in den tieferen Regionen ansammeln wird. Auch das Flusswasser wird verunreinigt ja oft ganz ungeniessbar gemacht, wenn Kanäle mit thierischen Auswurfsstoffen oder Abfallsproducten von Fabriken gefüllt, in die Flüsse münden. Die in solchen verunreinigten Wassern in abnorm grosser Menge auftretenden Körper sind vorzugsweise: salpetersaure und salpetrigsaure Alkali- und Erdalkalimetalle und Ammoniumverbindungen, schwefelsaure und salzsaure Salze, Schwefelverbindungen und lösliche organische Substanzen.

Verunreinigungen anderer Art können von dem Ma-

teriale herrühren, welches zur Verfertigung von Wasserleitungsröhren verwendet wird. So werden z. B. manchmal Bleiröhren gebraucht. Das Blei kann nämlich in Berührung mit Kohlensäure haltigem Wasser in kohlensaures Blei verwandelt werden und mit Hilfe überschüssiger Kohlensäure als Bicarbonat in Lösung gehen.

Chemische Untersuchung.

Ein gutes Wasser muss klar, farblos und geruchlos sein.

Ist das Wasser trübe, so wird es filtrirt und der Rückstand auf einem Platinblech geglüht; bleibt Kohle zurück, so rührte die Trübung von suspendirten organischen Bestandtheilen her. Diese Probe ist natürlich nur dann ausführbar, wenn der Filterrückstand einigermassen ansehnlich ist, wie das manchmal bei schlechtem Brunnenwasser (Grundwasser) vorkommt.

Ist das Wasser gelblich, gelb, oder gar bräunlich gelb gefärbt, so sind wahrscheinlich grössere Mengen organische Substanzen vorhanden. Ein Geruch nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak, oder ein fauliger Geruch, gestattet gleichfalls den obigen Schluss. Man muss jedoch bedenken, dass gewisse Abfallsproducte von Fabriken dem Wasser gleichfalls Schwefelwasserstoff oder Ammoniak zuführen können, in diesem Falle deutet ein Geruch nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak, noch nicht auf die Gegenwart organischer Substanzen.

Am schärfsten tritt der Geruch eines schlechten Wassers bei gelindem Erwärmen hervor. Man erwärmt etwa 200 bis 300 CCm. des zu prüfenden Wassers in einer weithalsigen Flasche auf 40—50° C., um dessen Geruch zu prüfen. Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff und will man ermitteln ob dasselbe auch einen fauligen Geruch besitzt, so setzt man eine Lösung von Kupfervitriol hinzu, wodurch der Geruch nach Schwefelwasserstoff beseitigt wird.

Durch den Geruch lassen sich auch Verunreinigungen mit anderen gasförmigen Körpern, z. B. mit Leuchtgas (aus schlechten Röhren, die in der Nähe von Brunnen angebracht sind) ermitteln. Auch auf die Reaction des Wassers ist zu achten; man ermittelt dieselbe mit Lackmus- oder Curcumapapier.

Nachweis der Kohlensäure.

Der Geschmack eines an Kohlensäure armen Wassers ist fade. Zum chemischen Nachweis der Kohlensäure wird zu dem in einem mit einem Korke verschliessbaren Glase befindlichen frisch geschöpften Wasser klares Kalkwasser im Ueberschuss gesetzt. Man schüttelt nun eine Zeit lang gut durch. Entsteht gleich oder nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen löst, so ist Kohlensäure nachgewiesen.

Nachweis der Schwefelsäure.

Etwa 20 CCm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium versetzt. Ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung (schwefelsaures Barium) zeigt Schwefelsäure an.

Nachweis der Salzsäure.

10 bis 20 CCm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salpetersäure (chlorfrei) und dann mit salpetersaurem Silber versetzt. Ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung (Chlorsilber) zeigt Chlor an.

NB. Ist die Menge der Schwefelsäure oder des Chlors sehr gross, was man durch Vergleichen der Niederschläge mit denjenigen aus gutem Wasser feststellen kann, so kann diess den Verdacht auf Verunreinigung mit organischen Substanzen erwecken.

Nachweis des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff kommt im gebundenen Zustand (in Form von Sulfiden) zuweilen in Abflusswässern von Fabriken vor, entsteht jedoch auch durch Fäulniss organischer, schwefelhaltiger Substanzen, und ist dann gewöhnlich frei, so dass das Wasser danach riecht. Zum chemischen Nachweis versetzt man etwa 300 CCm. Wasser mit einer Lösung von essigsaurem Blei in einer mit einem Kork verschliessbaren Flasche und schüttelt. Ein brauner, oder schwarzer Niederschlag, oder bräunliche Trübung (Schwefelblei) deutet auf Schwefelwasserstoff oder Schwefelverbindungen. Ist die Trübung oder Färbung nur schwach, so bringt man die Flüssigkeit in eine lange, weite, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre und sieht von oben her gegen ein Blatt weissen Papiers in die Flüssigkeit. Bei so dicken Schichten sind auch schon geringe Trübungen auffällig. Man unterlasse auch hier nicht, einen Vergleich mit gutem Wasser anzustellen.

Nachweis des Ammoniaks.

Rührt ein Ammoniak-haltiges Wasser nicht vom Abflusswasser einer Fabrik her, in welchem dem Fabrikzweig zufolge Ammoniak enthalten sein kann, so ist es fast immer ein Zeichen verwesender, faulender organischer Materien. Zum Nachweis des Ammoniaks versetzt man etwa 100 bis 150 CCm. Wasser in einer reinen verschliessbaren Flasche mit etwa ½ CCm. Aetznatron und 1 CCm. kohlensaurer Natronlösung. Nachdem der dadurch hervorgerufene Niederschlag sich abgesetzt hat, überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie mindestens eine 15 Cm. hohe Schicht einnehmen muss. Man setzt nun 1 CCm. Nessler'sches

Reagens [1]) zu und beobachtet nach dem Umrühren die Farbe der Flüssigkeitsschicht, indem man von oben durch dieselbe auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth, oder entsteht gar ein rother Niederschlag (Quecksilberammoniumjodid), so ist die Anwesenheit von Ammoniak erwiesen.

Ein brauchbares Trinkwasser darf nur eine schwache Trübung zeigen. Die Trübung oder Färbung vergleicht man auch hier mit der einer gleich hohen Schicht ammoniakfreien destillirten Wassers, welches zuvor mit den gleichen Quantitäten derselben Reagentien versetzt wurde.

Nachweis der salpetrigen Säure.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure versetzt man 100 CCm. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure und fügt Jodkalium und etwas Stärkelösung hinzu. Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an.

Nachweis des Calciums und Magnesiums.

Etwa 50 CCm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, darauf mit Ammoniak im Ueberschuss und mit oxalsaurem Ammon versetzt. Eine weisse Fällung (oxalsaurer Kalk) zeigt Calcium an. Von der Fällung wird abfiltrirt und das Filtrat mit phosphorsaurem Natron und nöthigenfalls noch mit etwas Ammoniak versetzt. Entsteht gleich oder nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer

---

[1]) Bereitung des Nessler'schen Reagens. Man löst 2 Grm. Jodkalium in 50 CCm. Wasser, fügt Quecksilberjodid unter Erwärmen so lange hinzu bis etwas ungelöst bleibt, lässt erkalten, verdünnt mit 20 CCm. Wasser und versetzt 2 Theile dieser Lösung mit 3 Theilen concentrirter Kalilauge; ein etwa entstehender Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit gut verschlossen aufbewahrt.

Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia), so ist Magnesia nachgewiesen.

Härtebestimmung.

Wie schon früher erwähnt, nennt man harte Wässer solche, welche Kalk oder Magnesia oder beide in grösserer Menge enthalten. Es folgt daraus, dass eine Härtebestimmung des Wassers nichts anderes ist, als die Bestimmung der darin enthaltenen Kalk- oder Magnesiamenge.

Das Princip der hier anzuführenden Methode ist folgendes:

Wird eine Lösung von Kaliseife (fettsaures Kali) mit einer Flüssigkeit zusammengebracht die Kalk- oder Magnesiasalze enthält, so wird die Seife in der Weise zersetzt, dass sich eine Kalk- oder Magnesiaseife bildet. Das Kali, welches früher an die fette Säure gebunden war, tritt hingegen an diejenige Säure, welche früher mit dem Kalk oder der Magnesia ein Salz gebildet hatte. Würden wir z. B. zu einem Gyps- (schwefelsaures Calcium) haltigen Wasser eine Lösung von Kaliseife geben, so entstünde Kalkseife und schwefelsaures Kali. Die zugefügte Kaliseife wird so lange fort und fort zersetzt, so lange das Wasser noch Kalk oder Magnesiasalze enthält. Wie erkennt man nun den Punkt, bei dem diese Zersetzung aufhört? Auf folgende Weise: So oft man einige Tropfen der Seifelösung zugefügt hat, schüttelt man die Flüssigkeit tüchtig durch; wird die Seife noch zersetzt, so bildet sich nur ein schwacher, nicht bleibender Schaum, da eine Kalk- oder Magnesiaseife nur schwach schäumt, in dem Augenblicke jedoch, in welchem unzersetzte Kaliseife in der Flüssigkeit vorhanden ist, schäumt dieselbe beim Schütteln stark und giebt einen dichten, lange Zeit bleibenden Schaum. Es ist also klar, dass

man sich nur eine titrirte Seifelösung, d. h. eine solche zu verschaffen hat, von der man weiss, dass x CCm., y Mgrm. Kalk oder Magnesia entsprechen, um den Gehalt eines jeden Wassers an Kalk oder Magnesia, resp. um dessen Härte bestimmen zu können.

Aus dem Vorhergegangenen ist aber auch ersichtlich, dass diese Härtebestimmung nur die Gesammtmenge der alkalischen Erden, resp. des Kalks und der Magnesia erkennen lässt, dass wir aber nicht aussagen können, wie viel vom einen oder vom andern Körper vorhanden ist.

Was die zur Ausführung der Härtebestimmung nöthige Seifelösung betrifft, so wird sie so gestellt, dass 36 CCm. derselben genau 12 Milligrammen Kalk entsprechen. Diess geschieht auf folgende Weise:

Zuerst bereitet man eine Lösung von bestimmtem Kalkgehalt. Man löst 0.215 Grm. reinen gepulverten Kalkspath in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, nimmt den Rückstand in destillirtem Wasser auf und verdünnt die Lösung genau bis zum Liter. 100 CCm. derselben enthalten genau die 12 Theilen Kalk entsprechende Menge neutrales Calciumchlorid.

Die Seifelösung wird auf folgende Weise bereitet:

150 Theile Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Theilen reinem kohlensauren Kali verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, wenn sie nicht vollständig klar ist, destillirt von dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade. 20 Theile dieser Kaliseife werden in 1000 Theilen verdünnten Alkohols gelöst. Nun bringt man 100 CCm. der oben erwähnten Calciumchloridlösung in ein mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel versehenes, 200 CCm. fassendes Glas, welches zweck-

mässig mit einer Marke versehen ist, bis zu welcher es 100 CCm. fasst, fügt 4 CCm. einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzu (bereitet, durch Uebergiessen der Sodakrystalle mit wenig destillirtem Wasser und Filtriren nach einiger Zeit) und lässt aus einer Burette so lange von der obigen Seifelösung zufliessen, bis beim Schütteln der charakteristische, feinblasige, mindestens 5 Minuten bleibende Schaum entsteht. Gewöhnlich wird man hiezu weniger als 36 CCm. der concentrirten Seifelösung brauchen. Man verdünnt sie in einem solchen Falle so, dass genau 36 CCm. Seifelösung 100 CCm. der obigen Calciumchloridlösung (= 12 Mgrm. Kalk) entsprechen.

Angenommen, es seien 25 CCm. der zu concentrirenden Seifelösung zur Schaumbildung nöthig gewesen, so werden 25 Raumtheile derselben mit 11 Raumtheilen verdünnten Alkohols verdünnt. Selbstverständlich wird die verdünnte Seifelösung nochmals geprüft und je nach dem Ausfall dieser Prüfung mit noch etwas Alkohol oder concentrirter Seifelösung versetzt, bis 36 CCm. derselben genau 100 CCm. der Calciumchloridlösung = 12 Mgrm. Kalk entsprechen.

Bestimmung der transitorischen oder Gesammthärte.

100 CCm. des zu prüfenden Wassers werden in das früher beschriebene Glas mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, 4 CCm. der gesättigten Natroncarbonatlösung hinzugefügt und nun aus einer Burette die titrirte Seifelösung zutröpfeln gelassen, indem man nach jedem Zutröpfeln das Glas verschliesst und schüttelt. Entsteht endlich der oben beschriebene dichte Schaum, der mindestens 5 Minuten bleibt, so ist die Prüfung beendigt. Man liest nun die verbrauchten CCm. Seifelösung ab und erfährt durch einfache Rechnung den Gesammt-Härtegrad des Wassers. Einen

Härtegrad nennt man nämlich die Gewichtseinheit Kalk oder Magnesia in 100000 Theilen Wasser. So wäre ein Härtegrad = 1 Mgrm. Kalk oder Magnesia in 100 CCm. = 100000 Mgrm. Wasser, wenn man 1 CCm. Wasser gleich 1 Grm. annimmt.

Angenommen, 100 CCm. des fraglichen Wassers, mit 4 CCm. Natriumcarbonatlösung versetzt, brauchten 18.6 CCm. Seifelösung, so findet man die Härte des Wassers durch folgende Proportion:

$$36 : 12 = 18.6 : x; \; x = 6.2$$

d. h. wir fanden in 100 CCm. Wasser 6.2 Mgrm. Kalk, also 6.2 Härtegrade. Dividirt man die Summe der verbrauchten CCm. Seifelösung durch 3, so erfährt man noch schneller den Härtegrad, da 3 CCm. Seifelösung einem Mgrm. Kalk entsprechen.

Bestimmung der permanenten Härte.

Zu dieser Bestimmung werden 300 oder 500 CCm. Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft annähernd durch destillirtes ersetzt. Nach dem Erkalten überträgt man das gekochte Wasser in eine 300 CCm. resp. 500 CCm.-Flasche, je nachdem das ursprüngliche Volum des verwendeten Wassers 300 oder 500 CCm. war und spült den Kolben mit destillirtem Wasser nach. Schliesslich füllt man die Maassflasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein unbefeuchtetes faltiges Filter in ein trockenes Glas.

In 100 CCm. des filtrirten Wassers wird die Härte auf die früher angegebene Weise bestimmt.

Bei dieser Methode der Bestimmung der permanenten und transitorischen Härte soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein Wasser, wenn es mehr als 12 Härtegrade besitzt, d. h. wenn in 100 CCm. desselben mehr als 12 Mgrm. Kalk enthalten sind, entsprechend verdünnt werden muss, d. h. man nimmt 10, 20 oder 50 CCm. und verdünnt sie mit destillirtem Wasser auf 100 CCm. Hat man z. B. 20 CCm. Wasser mit destillirtem Wasser auf 100 CCm. verdünnt und in dieser Flüssigkeit 6 Mgrm. Kalk gefunden, so beträgt die Härte des Wassers $5 \times 6 = 30$ Härtegrade.

NB. Die im Vorhergegangenen skizzirte Methode der Härtebestimmung giebt bei Gegenwart von Magnesia etwas niedere Resultate, doch bietet sie durch ihre Einfachheit wieder andererseits so viel Vortheile, dass ich sie für die, den Bedürfnissen des Arztes entsprechendste halte. Fasst man zudem die Härtebestimmung lediglich als Kalkbestimmung auf, so dürfte auch die Ungenauigkeit der Methode nur sehr gering sein.

Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure.

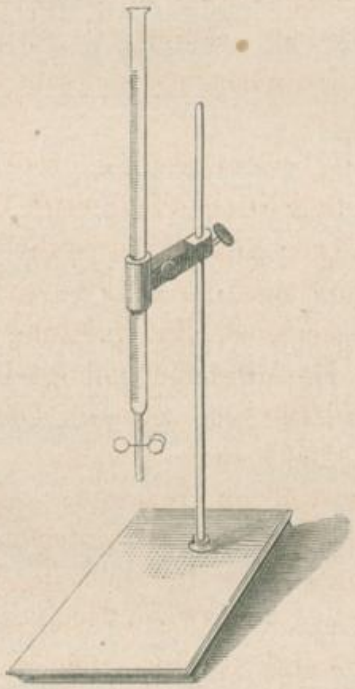
Der qualitative Nachweis der Salpetersäure lässt sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure nicht mit Sicherheit führen. Ist das Wasser jedoch frei von salpetriger Säure, so gelingt der Nachweis nach folgenden Methoden:

1. Man säuert 100 CCm. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure an, bringt ein Stückchen reines Zink in die sauere Flüssigkeit und fügt etwas Jodkalium und wenig Stärkelösung hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht sofort oder nach einiger Zeit eine Bläuung. Sie rührt davon her, dass die Salpetersäure durch den

nascirenden Wasserstoff in salpetrige Säure verwandelt, das Jod aus dem Jodkalium freigemacht hat, welches nun Stärke bläut.

2. Man versetzt etwa 20 CCm. Wasser schnell mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure und fügt aus einer Burette (Fig. 11) sofort sehr verdünnte Indigolösung

Fig. 11.



hinzu. Werden von letzterer mehr als wenige Tropfen entfärbt, so ist Salpetersäure zugegen. Die Reaction beruht auf einer Oxydation des Indigo durch die Salpetersäure [1]).

---

[1]) Bereitung der Indigolösung zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure. Man trägt 1 Theil fein zerriebenen, käuflichen, reinen Indigo unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 6 Theile rauchender Schwefelsäure ein. Die Säure färbt sich dadurch sofort tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden,

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure beruht auf dem nämlichen Princip, nämlich auf Entfärbung des Indigo's durch Salpetersäure; man hat sich nur eine titrirte Indigolösung zu verschaffen, d. h. eine solche, von der man weiss, dass so und so viel CCm. derselben von so und so viel Mgrm. Salpetersäure entfärbt werden, um die Menge von Salpetersäure in verschiedenen Wässern bestimmen zu können. Das Ende der Reaction wird an einer grünlichen Färbung des Wassers bei Zugabe eines überschüssigen Tropfens Indigolösung erkannt.

Die titrirte Indigolösung wird auf folgende Weise bereitet:

Man löst 1.871 Grm. reines, trockenes, salpetersaures Kali in 1 Liter destillirten Wassers; 1 CCm. dieser Lösung enthält dann 1 Mgr. Salpetersäureanhydrid (N_2O_5).

Nun verdünnt man die zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure beschriebene Indigolösung so weit mit destillirtem Wasser, dass dieselbe anfängt in 12—15^{mm} dicken Schichten durchsichtig zu werden. Darauf vermischt man genau 1 CCm. der soeben erwähnten Kaliumnitratlösung mit 24 CCm. destillirten Wassers, versetzt das Gemisch schnell mit 50 CCm. reiner concentrirter Schwefelsäure und ermittelt die Anzahl CCm. Indigolösung, welche erforderlich sind, um der durch das Vermischen mit conc. Schwefelsäure heissen Flüssigkeit eine grünlich-blaue Färbung zu ertheilen. Man wählt am besten eine Concentration, bei welcher 6—8 CCm. Indigolösung einem Milligramm Salpeter-

---

weil dadurch ein Theil des Indigblaus zerstört wird. In einem solchen Falle empfiehlt sich die Abkühlung des Mischgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser, sowie ein geringer Zusatz von concentrirter Schwefelsäure. Wenn aller Indigo eingetragen worden ist, bedeckt man das Gefäss, lässt kurze Zeit absetzen, giesst die blaue Flüssigkeit in die 40fache Menge destillirtes Wasser, mischt, filtrirt und hebt zum Gebrauche auf.

säure entsprechen. Man thut gut, den Versuch mehreremale zu wiederholen, mit Gemischen von 2 CCm. Salpeterlösung und 23 CCm. Wasser und 3 CCm. Salpeterlösung mit 22 CCm. Wasser (das Volum soll nämlich immer 25 CCm. betragen), wobei man, wenn die Indigolösung genau gestellt ist, die doppelte resp. dreifache Menge derselben verbraucht.

Im fraglichen Wasser wird der Versuch nun auf folgende Weise ausgeführt:

Man versetzt 25 CCm. des zu prüfenden Wassers schnell mit 50 CCm. reiner concentrirter Schwefelsäure; das Gemisch erwärmt sich so stark, dass jedes weitere Erhitzen von aussen unnöthig ist. Darauf lässt man unter Umschütteln und ohne Verzug von der titrirten Indigolösung so viel zufliessen, dass die Flüssigkeit dadurch bläulich-grün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten sonst genau ebenso angestellten Versuch fügt man die auf diese Weise ermittelte ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung auf einmal hinzu, doch nur so viel, dass man noch bis zur Grünfärbung genau titriren kann. Man verbraucht zum zweiten Male gewöhnlich etwas mehr Indigolösung und verbessert dadurch einen Fehler, welcher beim Vorversuche durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann.

Nehmen wir an, wir hätten eine Indigolösung, von welcher 6 CCm. 1 Mgrm. Salpetersäure anzeigen und von dieser, zu einer Salpetersäurebestimmung in 25 CCm. Wasser 18 CCm. verbraucht, so wären in 25 CCm. Wasser 3 Mgrm. in 100 CCm. (= 4 × 25 CCm.) 12 Mgrm. Salpetersäure enthalten. Also in 100000 Theilen (Milligramm) Wasser = 12 Theile (Mgrm.) Salpetersäure.

Enthält ein Wasser in 25 CCm. mehr als 3, höchstens 4 Mgrm. Salpetersäure, so muss man es mit salpetersäurefreiem destillirtem Wasser entsprechend verdünnen, ehe man die endgiltige Bestimmung darin ausführt.

Hätten wir z. B. bei einem Vorversuch in 25 CCm. Wasser annähernd 6 Mgrm. Salpetersäure gefunden, so haben wir 25 CCm. desselben mit 25 CCm. destillirtem Wasser zu verdünnen und erhalten dann eine Flüssigkeit, von der 25 CCm. ungefähr 3 Mgrm. Salpetersäure enthalten. Dass der darauf folgenden Berechnung nur die angewandte Menge des zu prüfenden Wassers, nicht aber das nach der Verdünnung entstandene Volum zu Grunde gelegt wird, versteht sich von selbst.

Nachweis und Bestimmung der organischen Substanzen.

Der qualitative Nachweis der organischen Substanzen ist sehr einfach. Man verdampft etwa 200 CCm. des zu prüfenden Wassers in einer Platinschaale am Wasserbade zur Trockne und glüht den Rückstand; färbt er sich bräunlich oder schwarz, so sind organische Substanzen, in letzterem Falle sogar in bedeutender Menge zugegen, tritt zugleich ein Geruch nach verbrannten Haaren auf, so sind dieselben stickstoffhaltig. Der Rückstand eines guten Wassers zeigt nur schwache Bräunung.

Eine quantitative Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser ist eigentlich nicht ausführbar, und man muss sich bei der im Folgenden zu skizzirenden Methode begnügen, in der Oxydirbarkeit des Wassers einen Ausdruck für die in demselben enthaltene Menge organischer Substanzen zu finden.

Als Oxydationsmittel wird das übermangansaure Kali (Chamäleon minerale) verwendet. Zur Ausführung der Operation löst man 1 Gramm übermangansaures Kali in einem Liter destilirtem Wasser. Nun erwärmt man 500 CCm. des zu prüfenden Wassers auf 70° C. fügt 1 CCm. reine Schwefelsäure und dann aus einer Burette tropfenweise

die oben genannte Lösung von übermangansaurem Kali hinzu, bis die Flüssigkeit röthlich gefärbt ist. So lange nämlich organische Substanzen im Wasser sind, wird die rothe Lösung entfärbt, indem die Uebermangansäure reducirt wird; sind alle organischen Substanzen schon oxydirt, so bleibt die röthliche Farbe und dient daher zur Erkennung der Endreaction. Dieselbe Operation wird nun auch mit reinem destilirtem Wasser vorgenommen und aus der Differenz zwischen den verbrauchten CCm. Chamäleonlösung schliesst man auf die Menge der in dem zu prüfenden Wasser enthaltenen organischen Substanzen.

Man kann das Resultat nun auf zweierlei Weise ausdrücken, entweder, indem man geradezu die Gewichtsmenge Chamäleon angiebt, die zur Oxydation der vorhandenen organischen Substanzen in 100,000 Theilen Wasser erforderlich sind, oder indem man zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge berechnet.

Nehmen wir an, wir hätten zu 500 CCm. Wasser bis zur röthlichen Färbung 20 CCm. Chamäleon verbraucht.

1000 CCm. unserer Lösung enthalten 1 Grm. Chamäleon, daher enthalten 20 CCm. 0.02 Grm. Es benöthigten also 500 CCm. Wasser zur Oxydation 0.02 Grm., daher 100 CCm. 0.004 Grm. Chamäleon, oder anders ausgedrückt:

100,000 Theile (Milligramm) Wasser, 4 Theile (Milligramm) Chamäleon.

Will man die Menge des verbrauchten Sauerstoffs angeben, so hat man sich zu erinnern, dass 100 Gewichtstheile übermangansaures Kali 25.3 Gewichtstheile Sauerstoff abgeben. Es würden also die im früheren Beispiel berechneten 4 Milligramme Chamäleon 1 Milligramm Sauerstoff entsprechen.

Es soll noch bemerkt werden, dass obige Methode der Bestimmung organischer Substanzen durchaus nicht fehlerlos ist. Es können, wie schon bekannt, im Wasser auch noch andere reduzirende Substanzen (salpetrige Säure, Eisen, Schwefelwasserstoff etc.) vorkommen, die dann bei der Titrirung mit Chamäleonlösung in Bausch und Bogen als organische Substanzen in Rechnung kommen würden. Diess wird nur dadurch einigermassen verbessert, dass das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser vor der Titrirung einige Zeit erwärmt wird, wodurch manche reducirende, flüchtige Körper entfernt werden.
