

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 kohlen-saure alkalische Erden durch Vermittlung von Kohlensäure, also als doppelt kohlen-saure Salze gelöst sind; sie sind demnach nur vorübergehend hart, denn wird die Kohlensäure durch Kochen vertrieben

oder verflüchtigt sie sich selbst, so fallen die kohlen-sauren 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 Auswurfstoffen abstammen. In's Grundwasser gelangen sie, indem diese Auswurfstoffe 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 Auswurfstoffen 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 Filtrerrückstand 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 Curcuma-papier.

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 essigsauerm 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 $\frac{1}{2}$ Ccm. Aetznatron und 1 Ccm. kohlen-saurer 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 Magnesiamege.

Das Princip der hier anzuführenden Methode ist folgendes:

Wird eine Lösung von Kaliseife (fettsaures Kali) mit einer Flüssigkeit zusammengebracht die Kalk- oder Magnesia-salze 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 Magnesia-salze 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 unzer-setzte 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 Gesamtmenge 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 kohlen-sauren 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 concentrirten 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 Gesamthärte.

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 Gesamthärtegrad 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.

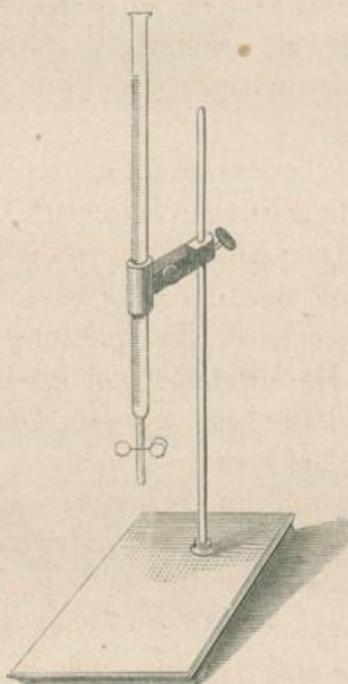
Der qualitative Nachweis der Salpetersäure lässt sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure nicht mit Sicherheit führen. Ist das Wasser jedoch frei von salpetriger Säure, so gelingt der Nachweis nach folgenden Methoden:

1. Man säuert 100 CCm. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure an, bringt ein Stückchen reines Zink in die saure 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. ($= 4 \times 25$ 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 destillirtem 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 reduzierende 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.

