

Die Analyse des Glases wird im grossen und ganzen wie die der übrigen Silikate ausgeführt, die Substanz muss aber, um beim Schmelzen mit Natriumkarbonat sicher vollkommen aufgeschlossen zu werden, möglichst fein pulverisiert sein, was am besten durch Schlämmen erreicht wird: Man zerreibt das Glas in einem Mörser aus hartem Porzellan (nicht im stählernen), den man behufs Verhütung des den Atmungs- Werkzeugen schädlichen Glasstaubes mit einem Tuche bedeckt hält, möglichst fein und sondert die zu groben Partikelchen, indem man das feinere Pulver mittelst destillierten Wassers abschlämmt. Das gut getrocknete Glaspulver wird, da es hygroskopisch ist, noch warm gewogen und entweder mit Ätzkali im Silbertiegel oder mit Natronkali im Platintiegel vor dem Gebläse zusammengeschmolzen und die Schmelze weiter behandelt, wie dies bei der Aufschliessung der Silikate im allgemeinen gezeigt worden ist. — Behufs Bestimmung der Alkalien kann die eben dasebst angegebene Fluormethode auch bei Glaspulver zur Anwendung kommen. Ein dabei bleibender, in Salzsäure unlöslicher Rückstand kann aus Blei-, Baryum- oder Strontiumsulfat bestehen, er wäre durch Natriumkarbonat für sich aufzuschliessen und weiter zu untersuchen.

Ackererde, Bodenarten, Bodenanalyse.

Die Ackererde ist ihrer Hauptmasse nach ein wechselndes Gemisch von Zersetzungsprodukten mineralischen, pflanzlichen und tierischen Ursprungs. Die Bestandteile wechseln infolge dessen je nach der Natur der Gesteins- oder Felsart, von der der Boden im wesentlichen abstammt, sowie nach dem Grade, in welchem derselbe mit den genannten organischen Zersetzungsprodukten natürlich oder künstlich imprägniert ist. Die hauptsächlichsten in Betracht kommenden Bestandteile sind:

Thonerde	Kieselsäure
Kalkerde	Schwefelsäure
Magnesia	Phosphorsäure
Oxyde des Eisens	Salpetersäure
„ „ Mangans	Kohlensäure
Kali	Chlor in Form von Chloriden
Natrium	Humussubstanz
Ammoniak (Stickstoff)	Wasser.

Die chemische Beschaffenheit oder Zusammensetzung eines Bodens lässt nicht immer einen direkten Schluss auf dessen Fruchtbarkeit oder spezielle Tauglichkeit für einen ganz bestimmten landwirtschaftlichen Zweck zu; die Untersuchung der Ackererde hat, um einermassen ein Urteil in dieser Richtung zu ermöglichen, nach drei Seiten zu geschehen. Man unterscheidet demgemäss eine mechanische, physikalische und chemische Untersuchung der Ackererde. Die im Nachstehenden folgende Anleitung zur Untersuchung des Bodens soll den Anforderungen der praktischen Landwirtschaft genügen, sie weicht daher an vielen

Stellen von den Grundsätzen, welche die exakte chemische Bodenanalyse sonst aufstellt, etwas ab.*)

Eine vollständige Bodenanalyse ist eine sehr zeitraubende und kostspielige Arbeit, sie gewährt dem Auftraggeber auch in den meisten Fällen keine entsprechenden Vorteile; es genügt ihm in der Mehrzahl der Fälle, wenn er über den Gehalt an einzelnen bestimmten chemischen Stoffen und über die physikalische Beschaffenheit des Bodens Aufschluss erhält. Er hat also dem von ihm zu Rat gezogenen Chemiker den Zweck der von ihm gewünschten Untersuchung speziell mitzuteilen, damit die Untersuchung gerade nach der entsprechenden Richtung hin vorzugsweise ausgedehnt werden kann. Will z. B. ein Landwirt einen Boden mit Phosphorit, Kalkmergel, Gips, Holzasche, Kalidünger, Superphosphat oder einem ähnlichen mineralischen Dünger, wie sie besonders seit einiger Zeit in grosser Menge zur Verwendung gelangen, verbessern oder düngen, so genügt es ihm, wenn er erfährt, ob der Boden die als Zusatz beabsichtigten Substanzen enthält oder ob deren Menge quantitativ genügend ist oder nicht. Will ein Landwirt wissen, ob sich ein Boden zur Aussaat dieser oder jener Pflanzenart eignet, ohne dass er Gefahr läuft, den Boden an gewissen Bestandteilen zu erschöpfen, so genügt es, die Aschenbestandteile der betreffenden Pflanzen in dem Boden der Menge nach zu bestimmen. Es ist deshalb ungemein schwierig, bestimmte, allgemein befolgte Normen für die Bodenanalyse aufzustellen und es fallen auch, da die verschiedenen Chemiker bald diesem, bald jenem Gange in der Untersuchung folgen, die Resultate fast nie, nicht einmal annähernd, übereinstimmend aus. Von diesem Gesichtspunkte aus muss auch die im Nachstehenden folgende versuchsweise Aufstellung eines analytischen Ganges, der, wie schon bemerkt, noch manche wissenschaftliche Lücke lässt, sich aber im ganzen den Ansprüchen der landwirtschaftlichen Praxis möglichst anpasst, beurteilt werden. Zum besseren Verständnis mögen die folgenden allgemeinen Vorbemerkungen und Erklärungen dienen:

Thonboden enthält circa 50 Proz. abschlämmbaren Thon, höchstens 25 Proz. Sand (5 Calciumkarbonat) und etwa 20 Proz. Humus.

Lehmboden nennt man einen dem Thonboden ähnlichen Boden, der aber kaum 45 Proz. abschlämmbaren Thon und über 25 Proz. Sand enthält.

Sandboden enthält mindestens 85 Proz. Sand, höchstens 5 Proz. Calciumkarbonat und etwa 10 Proz. Humusbestandteile.

Sandiger Lehmboden. Als solcher wird ein Boden bezeichnet mit mindestens 25 Proz. abschlämmbarem Thon, höchstens 50 Proz. Sand, 5 Proz. Calciumkarbonat und etwa 20 Proz. Humus.

*) Jede Bodenanalyse, sie mag nach einer hochwissenschaftlichen oder einer den praktischen Verhältnissen angepassten Norm ausgeführt werden, giebt selbstverständlich in Bezug zur Gesamtmasse eines Stückes Feld nur annähernde Werte, da man ja nicht vermag die ganze 30 cm dicke Schicht eines Landes exactissime zu mischen.

Lehmiger Sandboden ist ein solcher mit höchstens 25 Proz. abschlämmbarem Thon, mindestens 50 Proz. Sand, höchstens 5 Proz. Calciumkarbonat und gleichfalls etwa 20 Proz. Humussubstanz.

Kalkiger Lehm Boden ist ein Lehm Boden, der mit Trümmern von kalkhaltigen Mineralien oder mit Muschelresten ungleichmässig durchsetzt ist und der deshalb beim Übergiessen mit Salzsäure nur stellenweise Kohlensäurebläschen entwickelt.

Mergelboden enthält 6—20 Proz. Calciumkarbonat bei höchstens 20 Proz. Humus.

Kalkboden ist ein Boden mit mindestens 20 Proz. Calciumkarbonat und höchstens 20 Proz. Humus;

Mergeliger Lehm Boden ein Lehm Boden mit einem Calciumkarbonatgehalt von 3 bis 10 Proz.

Sandiger Thonboden wird ein Thonboden, der mindestens 40 Proz. Quarz-Sand enthält, genannt;

Mergeliger Thonboden (Kley) ein solcher mit einem Gehalt an Calciumkarbonat von 4 bis 10 Proz.

Eisenschüssiger Thonboden enthält 6 bis 10 Proz. Ferrioxyd.

Thonmergelboden enthält 20 bis 50 Proz. Kalkerde, 50 bis 75 Proz. Thon, höchstens 25 Proz. abschlämmbaren Sand (2 bis 6 Proz. Ferrioxyd und 2 bis 8 Proz. Magnesia).

Lehmergelboden enthält höchstens 25 Proz. Kalkerde, höchstens 45 Proz. Thon, 25 bis 50 Proz. Sand.

Humoser Boden wird ein solcher genannt, dessen Humusgehalt sich zwischen 5 und 25 Proz. bewegt, während ein Boden mit mehr als 25 Proz. Humussubstanz als humusreicher oder Humusboden bezeichnet wird.

Ein sogenannter Mittelboden oder Durchschnittsboden setzt sich ungefähr folgendermassen zusammen: 50 Proz. Sand, 5 Proz. lösliche Kieselsäure, 10 Thonerde, 5 Kalkerde, 0,5 Kali oder Natron, 0,75 Magnesia, 3 Ferrioxyd, 0,5 Phosphorsäure, 0,25 Schwefelsäure, 3 Kohlen-säure, 18 Humus, 0,25 Stickstoff und 5 gebundenes Wasser.

Unter Sand versteht der Landwirt den Quarzsand. Derselbe besteht im wesentlichen aus unlöslicher Kieselsäure, ist bald farblos oder durchsichtig, bald weiss, grau, gelblich, rötlich und bildet mehr oder weniger abgerundete Körner von unterschiedlichem Durchmesser. Sandkörner, deren Durchmesser 1,5 bis 3 und mehr *mm* beträgt, bezeichnet man als Kiessand; solche von 0,75 bis 1,5 *mm* als Grobsand oder grandigen Sand; die von 0,5 bis 0,75 *mm* als Feinsand oder Flug-sand und solche unter 0,5 *mm* im Durchmesser als Staub- oder Mehl-sand. Sandkörner oder Gesteinstrümmen mit einem Durchmesser von mehr als 5 *mm* sieht man als zufällige Bodenbestandteile an, wenn deren Menge nicht mehr als 5 Proz. von dem lufttrockenen Boden beträgt. Bis zu diesem Prozentsatz bringt man sie bei der prozentischen Zusammenstellung der Bodenbestandteile mit in Rechnung; was darüber

hinausgeht, wird bei der Entnahme der Probe durch Auslesen entfernt. Sand ist ein sehr notwendiger Bestandteil der Ackererde.

Thon ist das Verwitterungsprodukt feldspatiger Mineralien; in chemischer Hinsicht ist er ein Thonerdesilikat. Er ist vor anderen Bodenarten vorzugsweise durch die Eigenschaft ausgezeichnet, viel Wasser aufzunehmen und damit eine plastische Masse zu bilden, die das aufgenommene Wasser nur langsam und schwierig wieder abgibt. Er befindet sich stets in so feiner Zerteilung, dass er sich durch Schlämmen (Abschwemmen) von dem ihm untermischten gröberen Sande trennen lässt. Ein Gehalt an Ferrioxyd erteilt demselben eine gelbe oder rötliche Farbe, während Ferroxyd oder die Zwischenstufe der beiden Oxyde, das Ferri-Ferroxyd, eine graue oder bläuliche, und Kohle oder bituminöse Körper die graue oder schwärzliche Färbung des Thons bedingen. Das Ferroxyd übt auf die Vegetation einen nachteiligen Einfluss aus. Einen Thon, der durch Ferrioxyd gelb oder rot gefärbt ist und mehr als 20 Prozent groben und feinen Sand enthält, nennt man Lehm; derselbe kann ausserdem noch bis zu 10 Proz. Mergel enthalten und heisst dann mergeliger Lehm.

Unter Mergel versteht man eine Erde, die aus Thonerdesilikat und mindestens 10 Proz. Calciumkarbonat besteht. Derselbe ist weiss oder grauweiss, kann aber auch schwärzlich, blaugrau, rötlich oder gelblich gefärbt sein, je nach der Farbe von Nebenbestandteilen, die ja auch die verschiedene Färbung des Thones bedingen. Je nach dem Verhältnis, in dem die einzelnen Bestandteile des Mergels vertreten sind, hat man verschiedene Bezeichnungen für die einzelnen Arten des Mergelbodens aufgestellt. So enthält z. B. ein Kalkmergel 65 bis 75 Proz. Calciumkarbonat; der Thonmergel 50 bis 75 Proz. Thon; der Mergelthon 75 bis 90 Proz. Thon; Sandmergel oder Quarzmergel 25 bis 40 Proz. Quarzsand. Der sogenannte Mergelkalk enthält bis zu 30 Proz. Calciumkarbonat.

Löss ist eine Bezeichnung für eine thonhaltige Mergelart von hellgrauer, bräunlicher oder ockergelber Färbung, welche feinerdig ist, mehlig abfährt, an der feuchten Zunge klebt und die sich in Wasser leicht zu einem gleichmässigen, schleimigen Schlamm zerteilen lässt. Er besteht aus 50 bis 70 Proz. Sand und Kieselsäure, 5 bis 10 Proz. Thonerde, 3 bis 5 Proz. Ferrioxyd, 12 bis 35 Proz. Calcium- und 1 bis 5 Proz. Magnesiumkarbonat neben Spuren von Phosphorsäure und Alkalien. Je nachdem darin der Kalk oder die Thonerde vorwaltet, unterscheidet man Lössmergel und Lösslehm, wovon der letztere nahezu frei von Calciumkarbonat ist.

Humus (Dammerde) oder Humussubstanzen. Man versteht darunter die Verwesungsreste von organischen, vorzugsweise vegetabilischen Substanzen, die man an ihrer, je nach dem Grade, in welchem die Verwesung vorangeschritten ist, braunen, schwärzlichen oder schwarzen Farbe erkennt. Als wesentliche Bestandteile enthält der Humus eine

ganze Reihe von chemisch und physikalisch verschiedenen stickstofffreien, in quantitativ vorwiegender Weise kohlenstoffhaltigen Körpern. Man pflegt dieselben zu unterscheiden in a) in Wasser lösliche oder saure Humussubstanzen, Humussäuren (Geïnsäure, Quellsäure, Quellsäure, Ulminsäure), die in der Ackererde mehr oder weniger an Ammoniak, Calcium oder Magnesium gebunden vorkommen, und b) in Wasser unlösliche Humussubstanzen (Humuskohle, Ulmin und Humin). Diese letzteren sind von chemisch indifferenten Natur, werden aber durch die Einwirkung von Alkalien in saure Humussubstanzen resp. deren Salze übergeführt.

Der Landwirt unterscheidet ebenfalls einen sauren Humus (Moor-, Bruchboden), der die Humussäuren in freiem Zustande enthält und in dem der dem humösen Boden eigene Verwesungsakt durch einen allzugrossen Wassergehalt gehemmt ist. Er reagiert sauer und ist von keiner günstigen Wirkung auf die Fruchtbarkeit des Bodens. — Der sogenannte basische Humus, der sich vorzugsweise in kalkreichem Boden findet, enthält die Humussäuren als Calciumverbindungen. — Kohliger Humus besteht seiner Hauptmasse nach aus in Wasser unlöslichen Humussubstanzen, er ist arm an basischen Körpern und ohne Einfluss auf die Fruchtbarkeit des Bodens. — Schliesslich unterscheidet man noch einen adstringierenden Humus, den sog. Heidegrund, der sich durch einen Gehalt an gerbstoffähnlichen Verwesungsresten auszeichnet und nur das Gedeihen von gerbstoffbildenden Pflanzen zu begünstigen scheint; er enthält daneben mehrere Prozente einer harz- oder wachsähnlichen Substanz.

Da diese letzteren Bezeichnungen dem Landwirt geläufig und seiner Beurteilung näher gerückt sind, so empfiehlt es sich, bei Bezeichnung der Analysenresultate auf dieselben Rücksicht zu nehmen.

Unter der volkstümlichen Benennung Boden versteht man sowohl die Ackerkrume als auch den Untergrund. Man nimmt die Tiefe der ersteren, d. h. derjenigen Schicht der Ackererde, die durch Spaten oder Pflug bearbeitet wird, gewöhnlich zu 30 *cm* an und weitere 30 *cm* als die Tiefe des sogenannten Untergrundes, der bei der Ernährung tiefwurzelnder Pflanzen eine durchaus nicht unbedeutende Rolle spielt.

Nach dieser allgemeinen Einleitung können wir zu dem speziellen Teile der Bodenanalyse übergehen und beginnen mit:

1. Probenahme, das Sammeln des Bodens zum Zweck einer chemischen Untersuchung. Man gräbt an 2 bis 4 verschiedenen, aber dem Augenschein nach ähnlich zusammengesetzten Stellen des Ackers etwa 30 bis 60 *cm* tiefe Löcher mit möglichst glatter senkrechter Wandung und sticht aus jedem Loch je eine Partie der Ackerkrume und des Untergrundes heraus und mischt die einzelnen Partien der beiden Teile, jeden für sich, gut durcheinander. Das Quantum, das dem Chemiker zu einer vollständigen Analyse zu Gebote stehen muss, beträgt 3 bis 4 *l* oder 5 bis 7 *kg*.

2. Bestimmung des mechanischen Feuchtigkeitsmasses.

Man breitet etwa 2 bis 3 *kg* des mit Fingern und Händen gut zerkleinerten und zerteilten Bodens in einem geeigneten Gefässe aus und besprengt denselben, falls er an und für sich genügend feucht erscheint, mittelst eines sogenannten Pulverisateurs oder Inhalationsrohres innerhalb eines Tages etwa 4 bis 5 mal oder so oft mit destilliertem Wasser, bis eine Probe des von Zeit zu Zeit wieder durchmischten Bodens beim sanften Drücken zwischen Filtrierpapier sichtlich Feuchtigkeit an dieses abgibt. Den so vorbereiteten Boden breitet man in circa 2 *cm* hoher Schicht auf Leinwand aus, die man entweder auf ein frei aufgehängtes Tenakel spannt oder auch über eine Holzkiste ohne Boden nagelt, deren Seitenwände mit zahlreichen Bohrlöchern versehen ist. Die eine oder andere Vorrichtung hat den Zweck, der Luft möglichst ungehemmten Zutritt zu der Leinwand zu gestatten. Man lässt nun den Boden bei einer Temperatur von 13 bis 16° C drei Tage lang stehen, was am besten in einem Kellerraum erreicht wird; nach dieser Zeit findet er sich in dem Feuchtigkeitszustande, der seiner feuchtigkeithaltenden Kraft bei der durchschnittlichen Sommertemperatur entspricht. Nachdem man den Boden auf diese Weise vorbereitet hat, wägt man denselben und exponiert ihn, um ihn lufttrocken zu machen, während eines Zeitraumes von dreimal 24 Stunden einer zwischen 30 und 40° liegenden, letztere aber nie überschreitenden Temperatur, was annähernd dem Wärmegrad entspricht, auf den der Boden durch die Sonnenstrahlen im Sommer erwärmt wird. Was der Boden nun an Gewicht verloren hat, nennt man die feuchtigkeithaltende Kraft desselben und bezeichnet es, in Prozenten ausgedrückt, als das mechanische Feuchtigkeitsmass. Wog z. B. der im Keller abgetrocknete Boden 2000 *g*, der lufttrocken gemachte nur noch 1250 *g*, der Trockenverlust mithin 750 *g*, so ergibt sich als mechanisches Feuchtigkeitsmass $(2000 : 750 = 100 : x) = 37,5$ Proz. Das mechanische Feuchtigkeitsmass, das dem Landwirt sowohl wegen der Einsaatzeit, als auch bezüglich der Auswahl der auf dem Boden zu pflanzenden Gewächse wertvolle Anhaltspunkte bietet, variiert bei den einzelnen Bodenarten sehr erheblich. Es ist beim Thonboden am grössten, beim Sandboden am geringsten; dem Thonboden am nächsten steht der Humusboden. Als geringstes mechanisches Feuchtigkeitsmass sind 10, als grösstes 50 und als mittleres 30 Prozent anzunehmen. Ein Boden mit hohem Feuchtigkeitsmass und geringem Humusgehalte ist gewöhnlich der kältere, ein solcher mit geringerem mechanischen Feuchtigkeitsmass der wärmere Boden.

Das mechanische Feuchtigkeitsmass (im Gegensatz zum chemischen so genannt) ist nicht zu verwechseln mit der wasserfassenden und wasserhaltenden Kraft des Bodens. Die erstere wird gemessen, indem man den lufttrockenen Boden in einem mit Filtrierpapier ausgelegten Blechsiebe ausbreitet und das Blechsieb in Wasser einstellt, bis die Erde gänzlich vom Wasser durchdrungen ist. Alsdann nimmt man

das Sieb aus dem Wasser, lässt das überflüssig anhaftende Wasser eine Stunde lang abtropfen, wägt einige Löffel voll der nassen Erde in einer tarierten Porzellanschale ab und macht wieder bei 30 bis 40^o lufttrocken, wie oben. Der nun ermittelte Gewichtsverlust, in Prozenten ausgedrückt, giebt die wasserfassende Kraft des Bodens an. — Die wasserhaltende Kraft des Bodens wird durch die Feuchtigkeitsmenge gemessen, die innerhalb einer bestimmten Zeit aus einer gegebenen Menge des Bodens bei mittlerer Temperatur verdunstet. Es ist hierbei zu bemerken, dass diese beiden Begriffe von dem Agrikulturchemiker nicht selten verwechselt werden, sowie dass der praktische Landwirt nur höchst selten auf die Bestimmung dieser beiden Kräfte Wert legt.

3. Saugkraft (Aufsaugungsvermögen) des Bodens. Zur Bestimmung der Imbibitionskraft des Bodens füllt man ein etwa 2 bis 3 *cm* weites, am untern Ende mit nicht zu dichter Leinwand überbundenen Glasrohr mit dem sub 2 getrockneten und von Steinchen befreiten Boden unter sanftem Rütteln an und stellt das Rohr 100 Minuten lang in Wasser von mittlerer Temperatur. Nach Verfluss dieser Zeit misst man mittelst eines Massstabes ab, wie weit der Inhalt des Glasrohrs über dem Niveau des äusseren Wassers feucht erscheint. Man nimmt als Einheit das Centimeter an und hat 30 *cm* als höchstes Mass für die Saugkraft des Bodens gefunden.

4. Feuchtigkeits-Absorptionsmass (Feuchtigkeitsanziehungskraft oder Wasserabsorptionskraft). Man versteht hierunter den Grad von Hygroskopizität eines Bodens und ermittelt denselben in der Weise, dass man eine abgewogene Menge der sub 2 lufttrocken gemachten Erde in etwa 2 *cm* hoher Schicht auf einen flachen Teller ausbreitet und an einem Orte von mittlerer Temperatur (17,5 bis 20^o C) während 48 Stunden einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aussetzt. Letztere Bedingung erreicht man am einfachsten, indem man den Teller in einem Fasse oder einem sonstigen geeigneten Gefässe, das mit einem Deckel verschliessbar ist und eine etwa 2 bis 3 *cm* hohe Schicht Wasser enthält, während der genannten Zeit auf einem Dreifuss in einiger Entfernung über dem Wasserspiegel aufstellt. Das nach Abfluss von 48 Stunden sich ergebende Mehrgewicht zeigt in Prozenten das Absorptionsmass der betreffenden Erde an. Angenommen, es hätten 500 *g* der lufttrockenen Erde dabei um 30 *g* an Gewicht zugenommen, so beträgt das Absorptionsvermögen 6 Prozent. Als geringste Grösse ist in dieser Beziehung 0,1 Proz. anzunehmen, als höchste 10 Proz., während das mittlere Absorptionsvermögen etwa 4 Proz. beträgt. Das Feuchtigkeitsabsorptionsvermögen eines Bodens steht zu dem Kondensationsvermögen desselben für Kohlensäure und andere Gase meist in direktem Verhältnis, ein Boden ist daher in der Regel um so fruchtbarer, je grösser sein Feuchtigkeitsabsorptionsmass ist.

5. Als chemisches Feuchtigkeitsmass bezeichnet man die Wassermenge, die der Boden im lufttrockenen Zustande noch enthält

und die er beim 24stündigen Erwärmen auf eine Temperatur von 120 bis 130° abgibt. Behufs Bestimmung dieses Wassergehaltes erwärmt man eine gewogene Menge (circa 250 g) des sub 2 bei 30 bis 40° lufttrocken gemachten Bodens in einem während der ganzen Zeit auf 125° erhaltenen Glycerinbade, indem man die vollkommene Austrocknung der Erde durch zeitweiliges Umrühren begünstigt. Auch hier wird das Mass durch die Prozentzahl ausgedrückt. Als das geringste Mass für den sogenannten chemischen Wassergehalt kann 0,1 Proz., als höchstes 10 Proz. und als mittleres 4 Proz. angenommen werden. Auch zu diesem Wassergehalte steht gewöhnlich die Fruchtbarkeit eines Bodens in einem direkten Verhältnisse.*)

6. Mechanische Trennung der Bodenbestandteile. Die Bestimmung des Sandes und Gerölles und der abschlämmbaren Bestandteile. Man rührt eine gewogene Menge (z. B. 500 g) des lufttrockenen (bei 30 bis 40° getrockneten) Bodens in einem hohen, 2 bis 4 l fassenden Topfe mit etwa dem 1,5- bis 2fachen Volumen destillierten Wassers von mittlerer Temperatur an, wozu man sich zweckmässig eines Quirls, wie ihn die Hausfrauen in der Küche benützen, bedient. Nachdem man dann das Wasser zwei Stunden lang auf die Bodenerde hat einwirken lassen, rührt man wieder kräftig um und giesst nach $\frac{1}{2}$ Minute die trübe Flüssigkeit in ein anderes, 4 bis 5 l haltendes Gefäss ab. Auf den Rückstand giesst man wieder Wasser, rührt wieder um und giesst nach $\frac{1}{2}$ Minute ab, welche Prozedur man so oft wiederholt, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr trübe erscheint. Der Rückstand besteht aus Kieselerde und Gerölle, ein Teil des feinen Sandes bleibt aber stets bei dem Abgeschlämmten. Um auch diesen noch für sich zu gewinnen, rührt man die dekantierte Flüssigkeit wieder kräftig um, dekantiert nach einer Ruhe von einer halben Minute, schlämmt den Bodensatz wieder wie das erste Mal und giebt dann schliesslich den zurückbleibenden Sand zu dem Sand und Gerölle von der ersten Schlammung. Der Sand wird bei 60 bis 100° getrocknet und gewogen und die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem Gewichte der in Arbeit genommenen lufttrockenen Erde als abschlämmbarer (thoniger) Teil derselben gerechnet. Die abgegossene Schlammflüssigkeit wird samt den darin suspendierten abschlämmbaren Anteilen des Bodens auf ein Filter gegeben und das Filtrat als Wasserauszug oder wässriger Auszug des Bodens bezeichnet. Durch Eindampfen dieses Auszugs und Trocknen des Rückstandes bei 100° kann man, wenn es verlangt wird, die Gesamtmenge der wasserlöslichen Bestandteile des Bodens erfahren, sowie

*) Durch die oben angegebene Wärme wird selbstredend nicht alles wirklich chemisch gebundene Wasser aus einem Boden ausgetrieben, doch lässt sich eine höhere Temperatur in Anbetracht der Zersetzbarkeit der Humussubstanzen nicht anwenden. Die Bezeichnung „chemisch“ ist nur als Gegensatz zu dem mechanischen Feuchtigkeitsmass gewählt.

man
diese
Thor
unvo
grös
rück
Sie
sub
ausz

ferne

Sand
von
Kies

Volu
Wi
dem
Art
den
Blat
eise
sch
Stein
Olig
oxyd
Ano
wei
Schl
2,5
Aug
und
4,5
läss
deut
hält
bei
über
man
den
zunä

man sich auch noch durch weitere Analyse über die chemische Natur dieser Bestandteile informieren kann. Der Filtrerrückstand enthält die Thon- und Mergelteile des Bodens sowie die Humussubstanzen und die unvollkommen verwesenen Pflanzenreste, welche letztere gewöhnlich noch grössere Partikel bilden, so dass sie sich aus dem getrockneten Filtrerrückstand durch ein Sieb mit 1 mm weiten Maschen isolieren lassen. Sie werden bei 30 bis 40° getrocknet und gewogen. Man pflegt die sub 6 sich ergebenden Resultate in Prozenten etwa in folgender Art auszudrücken: z. B.

Sand (nebst Gerölle und Kies)	60 Proz.
abschlämbbare (thonige) Bestandteile	40 Proz.

ferner in letzteren

durch Wasser lösliche Substanzen	1,2 Proz.
unvollkommen verwesene organische Substanzen	3 Proz.

Will man noch weiter spezifizieren, so kann man den sich ergebenden Sand in getrocknetem Zustande durch Siebe mit Maschen oder Öffnungen von bestimmtem Durchmesser in Staubsand, Feinsand, Grobsand und Kiessand mit Gerölle trennen. Vergl. oben unter Sand (S. 25).

7. Untersuchung des Sandes. Man lässt die mit dem 1,3fachen Volumen Wasser angerührte Sandmasse über eine lange, unter einem Winkel von 15 bis 20° geneigte Glastafel fließen, wobei sich je nach dem spez. Gewicht der Sandteilchen auf der Glastafel Zonen bilden, die die Art des Minerals, von dem sie abstammen, leichter erkennen lassen. In den meisten Fällen genügt schon die optische Prüfung des auf einem Blatte weissen Papiers ausgebreiteten Sandes. — So sind z. B. meistens eisenschwarz: Eisenglanz, Magneteisenerz (Glimmer), Hypersthen (Paulit); schwarz, mattglänzendschwarz: Kieselschiefer, Hornblende, Augit, Steinkohle; grau: Labrador; graugrün: Chlorit, Serpentin; graubraun: Oligoklas; bräunlich oder grünlich: Diallag; blutrot: Granat, Eisenoxyd; braunrot: Orthoklas; metallischgelb: Eisenkies; weiss: Oligoklas, Anorthit, Quarz; porzellanweiss: Baryum-, Strontiumsulfat; silberweiss: Kaliglimmer. Auch das spez. Gewicht lässt schon bisweilen einen Schluss auf die Art des Sandes zu. So deutet eine Dichtigkeit von 2,5 bis 2,8 im allgemeinen auf Kieselsand, denn die von gemeinem Augit, Granat, Diallag, Hypersthen bewegt sich zwischen 3,0 und 4,0 und die des Eisenkieses, Eisenglanzes und Magneteisensteins zwischen 4,5 und 5,2. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Sandes lässt sich im allgemeinen soviel sagen, dass ein Sand um so mehr Bedeutung für die Ergiebigkeit einer Bodenart hat, je mehr er Kalk enthält. Um den Gehalt an letzterem zu erfahren, giebt man 100 g des bei etwa 100° getrockneten Sandes auf ein befeuchtetes Doppelfilter, übergiesst denselben mit 50 g 12,5 proz. Salzsäure und wäscht, nachdem man das Durchgelaufene mehrmals auf den Sand zurückgegossen hat, den letzteren samt Filter mit Wasser aus. Aus dem Filtrat fällt man zunächst in der Siedehitze alles durch Ammoniak Fällbare und in dem

abermaligen Filtrat den Kalk durch Ammoniumoxalat als Calciumoxalat, das man nach dem Trocknen durch gelindes Glühen im Ammoniumkarbonatdampf in Calciumkarbonat verwandelt und als solches wägt. (Vergl. Band I. S. 274 und 82.)

8. Vorbemerkungen zur eigentlichen chemischen Untersuchung der Ackererde. Wie schon eingangs erwähnt, hat eine vollständige chemische Untersuchung und Bestimmung aller in einem Boden enthaltenen Bestandteile nur selten einen im Verhältnis zu der dadurch verursachten Mühe und den Kosten stehenden praktischen Nutzen. Man hat sich daher vor Übernahme einer Bodenanalyse für Zwecke der praktischen Landwirtschaft stets genau von den Absichten und dem Zweck, zu dem die Analysenresultate dienen sollen, von seinem Auftraggeber unterrichten zu lassen, um darnach zu bemessen, wie weit man die Analyse ausdehnen will oder muss. Bestimmte Grenzen lassen sich hier wohl kaum aufstellen, es liegt dies in dem Ermessen des Chemikers, doch mögen hier einige allgemeine Gesichtspunkte hervorgehoben werden, die in dieser Beziehung von Wert sind. Es handelt sich dem praktischen Landwirt meist nur darum, zu erfahren, welche Bodenbestandteile und wie viel davon zur Ausnützung durch die Vegetation in nächster Zeit oder doch innerhalb der nächsten drei Jahre bereit liegen. Die Aufschliessung und Veränderung der Bodenbestandteile durch die Einwirkung von Luft, Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Düngstoffe sowie durch den Vegetationsprozess ist keine konstante und gleichmässige, die Kenntnis derjenigen Bodenbestandteile, die erst nach mehreren Jahren unter gewissen Umständen einen fördernden Einfluss auf die Vegetation auszuüben im stande sind, haben deshalb für den praktischen Landwirt nur sekundäres Interesse. Es lässt sich das Verhältnis oder die Zeit, in der die in einem Boden enthaltenen Bestandteile voraussichtlich zur Hebung der Fruchtbarkeit eines Ackers beitragen werden, nicht einmal annähernd berechnen oder beurteilen. — Man wird daher selten in die Lage kommen, eine Totalanalyse eines Bodens auszuführen und sich fast stets auf eine Partialanalyse beschränken können. Durch die Erforschung derjenigen Bodenbestandteile, die innerhalb der ersten 2 bis 3 Jahre zur Assimilation durch die Vegetation gelangen können, wird der Landwirt in den Stand gesetzt, die Fruchtfolge zu bestimmen, die Art der Düngung entsprechend einzurichten, sowie er auch weiter von dem etwaigen Mangel dieses oder jenes Pflanzennährstoffs oder dem Vorhandensein irgend eines der Vegetation nicht zuträglichen Körpers Kenntnis erhält, auf Grund dessen er seinen Boden auf geeignete Weise zu verbessern bestrebt sein kann. Ergiebt die Analyse einen Mangel an Phosphorsäure, so wird er diesen Mangel durch Düngphosphate zu ersetzen suchen. Einen etwa gefundenen Gehalt an Ferroxyd, der der Vegetation nicht zuträglich ist, kann man durch wiederholtes Auflockern des Bodens und Zuschläge von kalkhaltigen Substanzen beseitigen oder vermindern. Saurer Humus erfordert eine alkalische Düngung etc.

Die der chemischen Bestimmung vorausgehende Aufschliessung und Lösung der Bodenbestandteile geschieht zunächst durch Salzsäure, die aber je nach Menge, Konzentration und Temperatur sehr verschieden auf die Bodenbestandteile einwirkt. So löst eine 30 proz. Salzsäure unter sonst gleichen Umständen doppelt so viel Mineralsubstanzen als eine 20 proz. und eine 5 proz. greift die wasserhaltigen Silikate nur wenig an. Um zu erfahren, welche Bodenbestandteile und wie viel davon in nächster Zeit auf die Vegetation von Einfluss sein können, die also den zeitlichen Kraftzustand des Bodens bedingen, bedient man sich zur Extraktion einer 5 proz. Säure. Zur Aufschliessung der voraussichtlich in den drei ersten Jahren für die Vegetation wichtigen Bestandteile ist das doppelte Gewicht 15 proz. *) Salzsäure zu nehmen. In allen Fällen bewirkt man die Aufschliessung durch 36 stündige Digestion bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur. Was sich innerhalb der angegebenen Zeit von den mineralischen Bestandteilen in der 15 proz. Säure nicht löst, wird als in Salzsäure unlöslich notiert. Bei einer Totalanalyse wendet man nicht nur eine 25- bis 35 proz. Salzsäure an, sondern steigert auch die Temperatur bis zur Digestionswärme, selbst bis zum Kochen und schliesst die hierbei ungelöst bleibenden Mineralsubstanzen durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder durch Schwefelsäure und Ammoniumfluorid oder auch durch Schmelzen mit Natriumkarbonat auf. Bei einer Totalanalyse sind Partialanalysen nicht ausgeschlossen und man hat auch die Stoffe getrennt zu bestimmen, die sich dem Boden durch Wasser oder durch kalte oder kochende Salzsäure der verschiedenen Konzentrationsgrade entziehen lassen.

9. Bestimmung von Alkali, Kalkerde, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Schwefel- und Phosphorsäure. Behufs Ausführung einer Partialanalyse, wie sie sub 8 motiviert ist, übergiesst man etwa 1000 g der lufttrockenen (bei 30 bis 40° getrockneten), pulverig zerteilten Ackererde **) in einem Glaskolben mit 2000 g oder 1882 cc 15 proz. Salzsäure und stellt nach sorgfältiger Durchmischung des Kolbeninhaltes den nicht völlig luftdicht verschlossenen ***) Kolben während 48 Stunden unter bisweiligem sanftem Umschütteln an einen nie über 50°, am besten zwischen 35 und 45° permanent erwärmten Ort. Nach Verfluss dieser Zeit verdünnt man mit etwas Wasser, bringt alles auf ein Filter und wäscht den ungelösten

*) Man stellt eine Säure von dieser Konzentration her durch Vermischen von 3 Gewichtsteilen der 25 proz. Säure mit 2 Gewichtsteilen Wasser oder in Volumen ausgedrückt durch Vermischen von 80 cc der 25 proz. Säure mit 60 cc Wasser.

**) Gesteinstrümmer, deren Durchmesser 5 mm übersteigt, werden zweckmässig mittelst eines Durchschlags gesammelt und für sich mit Salzsäure maceriert, da man sonst zu leicht Gefahr läuft, den Kolben beim Bewegen des Inhaltes zu zertrümmern.

***) Ein Verschluss ist überhaupt nur notwendig, weil die Salzsäure an offener Luft Ammoniakdämpfe anzieht.

Rückstand mit warmem destilliertem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser werden in einer Porzellanschale auf 1 Liter abgedampft, der Rückstand wenn nötig filtriert und in zwei gleiche Hälften von je 500 cc geteilt, die man mit A und B bezeichnet.

A. — Die eine Hälfte (A) des Filtrates wird unter Zusatz von 3 bis 4 cc 25proz. Salpetersäure bei einer Temperatur, die 110° nicht übersteigen darf (um einer Verflüchtigung von Ferrichlorid vorzubeugen), zur Trockene eingedampft. Nachdem man den Rückstand wieder mit verdünnter Salzsäure befeuchtet und abermals zur Trockene gebracht hat, nimmt man ihn in 25 bis 30 cc kaltem Wasser, dem man noch einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, auf und sammelt zunächst die dabei unlöslich hinterbleibende Kieselsäure auf einem Filter. Das Filtrat*) wird mit einer aus 0,7 g (entsprechend 1 g Ferrioxyd) feinem Eisendraht mit aller Sorgfalt bereiteten Ferrichloridlösung und dann mit einem Überschuss von Ammoniak versetzt. Diese Mischung kocht man in einer Porzellanschale auf, fügt etwa 15 cc einer 15proz. Lösung von Ammoniumacetat hinzu und kocht damit solange, bis alles freie Ammoniak verflüchtigt ist, was man am besten an der Indifferenz der überstehenden Flüssigkeit gegen Lackmuspapier erkennt. Der sich hierbei ergebende Niederschlag, den wir mit (a) bezeichnen wollen, enthält Ferrioxyd, Thonerde und Phosphorsäure, das mit (b) zu bezeichnende Filtrat hiervon die Kalkerde, Magnesia, Kali und Schwefelsäure. Aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrate (b) fällt man das Calcium als Calciumoxalat, sammelt dieses nach $\frac{3}{4}$ stündigem Absitzen auf einem Filter und scheidet aus dem sich dabei ergebenden Filtrate (c), nachdem man dasselbe stark ammoniakalisch gemacht hat, das Magnesium durch Ammoniumphosphat ab. Das von dem ausgeschiedenen Ammoniummagnesiumphosphat gesonderte Filtrat (d) enthält noch die in der Erde vorhandene Schwefelsäure und die Alkaliverbindungen. Man säuert dasselbe mit Salpetersäure an und fügt, unter thunlichster Vermeidung eines Überschusses, soviel Bariumchlorid hinzu, als erforderlich ist, um sicher alle in der Flüssigkeit vorhandene Schwefelsäure als Baryumsulfat**) auszufällen,

*) Sind in diesem Filtrate noch erhebliche Mengen von organischen Körpern aufgelöst, so fallen die Resultate des oben angegebenen Verfahrens fehlerhaft aus. Ist daher das Filtrat mehr als gelbgefärbt, so dampft man es nochmals zur Trockene, befeuchtet den Rückstand mit konz. Schwefelsäure und erhitzt bis zum schwachen Glühen, befeuchtet nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure und erhitzt wieder, jedoch kaum bis zum Glühen. Dann löst man den Rückstand unter Erwärmen in 5 bis 7 cc 12,5proz. Salzsäure, verdünnt mit 20 cc Wasser und lässt die Flüssigkeit zum Absitzen stehen. Bei Gegenwart einer reichlichen Menge von Calciumsulfat bleibt ein Teil desselben ungelöst. Man sammelt es auf einem Filter, wäscht es anfangs mit Wasser, dann mit verdünntem Weingeist, trocknet es bei gelinder Glühhitze und wägt es, um den daraus berechneten Kalkerdegehalt dem später gefundenen Kalkgehalt hinzuzurechnen.

**) Selbstverständlich kann das Gewicht des hierbei erhaltenen Baryum-

welc
auf
das
verd
Bary
mit
Ausf
mit
von
wele
Troc
feuch
hitzt
kann
chlor
werd

Thor
enthä
zur
säure
dersel
bis z
erhäl
säure
stimu
unter
man
die a
mit
Filtr
Gew
wass
halte
Gew
der

best
Ferr

sulfa
diene
Schw

es a
niak

welch letzterer unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmassregeln auf einem Filter gesammelt wird. Nachdem man dann aus dem Filtrate das überschüssig zugesetzte Baryumsalz durch Zusatz von wenig Tropfen verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen und das ausgeschiedene Baryumsulfat durch Filtration beseitigt hat, neutralisiert man das Filtrat mit Ammoniak und fällt den Schwefelsäureüberschuss sowie das zur Ausfällung der Magnesia im Überschuss angewandte Ammoniumphosphat mit Bleiacetatlösung und nach abermaliger Filtration den Überschuss von Blei durch Ammoniak. Das sich hierbei ergebende Filtrat (f), welches die Alkalien enthält, wird mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene verdampft, der Rückstand nochmals mit konz. Salzsäure befeuchtet, wieder eingetrocknet und bis zur schwachen Rotglühhitze erhitzt. Nachdem man das Gewicht dieses Glührückstandes ermittelt hat, kann man noch das darin enthaltene Kaliumchlorid mittelst Platinchlorid bestimmen und den Rest als Natriumchlorid annehmen. Beide werden in der Zusammenstellung der Analyse als Oxyde berechnet.

Der oben mit a bezeichnete Niederschlag, der das Ferrioxyd, die Thonerde und Phosphorsäure sowie das zugesetzte Gramm Ferrioxyd enthält, wird nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen; zur Vorsicht kann man den Glührückstand nochmals mit konz. Salpetersäure eintrocknen und wieder, aber nur schwach, glühen. Nun wird derselbe mit der dreifachen Menge Ätzkali zerrieben und das Gemisch bis zum Schmelzen erhitzt. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser erhält man Ferrioxyd*) als Rückstand, während Thonerde und Phosphorsäure in die alkalische Lösung übergehen. Die Trennung und Bestimmung der beiden letzteren Substanzen kann entweder nach den unter 12. Seite 747 angegebenen Methoden bewerkstelligt werden; oder man übersättigt das gelinde erwärmte Filtrat mit Kohlensäure, sammelt die ausgeschiedene Thonerde auf einem Filter und fällt aus dem zuerst mit Salzsäure angesäuerten und dann mit Ammoniak übersättigten Filtrate die Phosphorsäure durch Magnesiamischung. Hat man aus dem Gewichte des dabei resultierenden Magnesiumpyrophosphats das der wasserfreien Phosphorsäure berechnet und zieht es nebst dem des erhaltenen Ferrioxydes minus 1 g für das absichtlich zugesetzte von dem Gewichte des geglühten Niederschlages a ab, so erhält man das Gewicht der Thonerde.

Bis jetzt sind also von den in 15 proz. Salzsäure löslichen Bodenbestandteilen zur Bestimmung gelangt: Phosphorsäure, Schwefelsäure, Ferrioxyd, Thonerde, Magnesium und die Alkalien. Mangan und Lithium

sulfates nur dann zur Berechnung der in der Erde vorhandenen Schwefelsäure dienen, wenn bei der anfänglichen Zerstörung der organischen Substanz keine Schwefelsäure verwendet worden ist.

*) Um es zu wägen, löst man es nochmals in konz. Salzsäure und fällt es aus der mit Wasser verdünnten Lösung in der Wärme durch Ammoniak aus.

sind absichtlich unberücksichtigt geblieben, da die beiden Metalle in zu geringer Menge in der Ackererde vorkommen, um daraus auf einen Nutzen für agronomische Zwecke schliessen zu lassen. Man hat noch die einzelnen Resultate zu kontrollieren und noch die Bestimmung des in dem Boden sowohl in Form von Ammoniak, als auch von Salpetersäure vorhandenen Stickstoffs auszuführen.

B. — Die zweite Hälfte des salzsauren Auszuges (B) wird in der gleichen Weise wie die Hälfte A eingedampft, jedoch der Salpetersäurezusatz unterlassen. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, von der unlöslich gewordenen Kieselsäure durch Filtration befreit und zum Zwecke der Bestimmung des Stickstoffgehaltes wieder zur Trockene verdunstet. Den hierbei verbleibenden Rückstand vermischt man, je nachdem er mehr oder weniger organische Substanzen enthält, mit 0,5 oder 0,35 g Rohrzucker und seinem 6- bis 10 fachen Gewichte Natronkali in der Weise, dass man in eine Retorte aus schwerschmelzbarem Glase zuerst eine Schicht des Alkalis, dann das Gemisch des Rückstandes mit Zucker einträgt, das letztere wieder mit einer Alkalischicht bedeckt und schliesslich in der Retorte die Mischung durch sanftes Rütteln bewerkstelligt.

Die Retorte wird, wie dies bei dem Hoffmannschen Verfahren der Stickstoffbestimmung im „Guano“ (siehe weiter hinten) beschrieben und durch Zeichnung erläutert ist, mit einem Fortleitungsrohr und einem Absorptionsapparat verbunden, in welchem letzterem, wenn man die Ammoniakbestimmung gewichtsanalytisch ausführen will, eine mit Weingeist verdünnte Salzsäure (2 g 25 proz. Salzsäure, 2 g Wasser und 10 cc 90 proz. Weingeist), oder, wenn man dieselbe acidimetrisch ausführen will, ein gemessenes Volum Normalschwefelsäure die man ebenfalls wieder mit Weingeist verdünnt hat, vorgelegt werden. Ist der Apparat richtig in dieser Weise zusammengestellt, so erhitzt man die Retorte bis zum Schmelzen des Inhaltes, wodurch der Stickstoff in Form von Ammoniak entweicht, das von der vorgelegten Säure absorbiert wird. Zum Schluss wird das in dem Raum des Apparates verbleibende Ammoniakgas durch einen mittelst eines Aspirators hervorgerufenen langsamen Luftstrom noch in die Absorptionsflüssigkeit verdrängt und darin entweder bei Anwendung von Salzsäure als Platindoppelsalz oder durch Rücktitrieren des Säureüberschusses bestimmt. Der Gehalt eines Bodens an Ammoniak resp. an Stickstoff, der auf die genannte Art in Form von Ammoniak ausgetrieben werden kann, ist in der Regel nur ein sehr geringer (vielleicht 0,001 bis 0,005 $\frac{0}{0}$), bei einer künstlichen Düngung mit Guano oder ähnlichen stickstoffreichen Düngern gestaltet er sich erheblich höher. — Die in der Retorte verbleibende alkalische Schmelze kann zur Kontrolle der Analysenresultate, die man bei Untersuchung der Flüssigkeits-hälfte A gewonnen hat, verwendet werden. Sie wird zu diesem Ende in warmer und verdünnter Salzsäure, der man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, gelöst, die Lösung aufgeköcht, nötigenfalls filtriert und

das Filtrat in der Siedehitze mit Natriumkarbonat gefällt. Nach dem Erkalten sammelt man diesen Niederschlag (g), welcher die Oxyde des Eisens und Mangans, Thonerde, Kalk und Magnesia enthält, und schlägt aus dem mit Ammoniumchlorid versetzten Filtrate, das die Phosphorsäure und Schwefelsäure als Phosphat und Sulfat und vielleicht noch unwägbare Spuren von Eisen und Thonerde enthält, zunächst die Phosphorsäure durch Magnesiamischung nieder, sodann die Schwefelsäure nach dem Übersättigen mit Salzsäure durch Baryumsalz.

Der oben mit g bezeichnete Niederschlag wird behufs weiterer Trennung in seine Bestandteile in verdünnter Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit Ammoniumchlorid und einem Überschuss von Ammoniak versetzt, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht und filtriert. Der sich hierbei ergebende Filterinhalt besteht aus Ferrioxyd und Thonerde, er wird getrocknet unter bisweiligem Befeuchten mit Salpetersäure bis zum konstanten Gewicht gegläht und gewogen. Das Filtrat davon (h) versetzt man wieder mit einigen Tropfen Ammoniak und lässt es einen Tag lang unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft in einer offenen Schale stehen, um zu beobachten, ob eine Abscheidung von braunem Manganmanganohydrat stattfindet, welches aber nur dann Berücksichtigung verdient, wenn es sich in wägbarer Menge ausscheidet. Nachdem man den etwa entstandenen Niederschlag durch Filtration entfernt hat, macht man das Filtrat h durch Essigsäure sauer und fällt den Kalk als Calciumoxalat, das man nach $\frac{3}{4}$ stündigem Absitzen sammeln kann, um dann aus dem wieder ammoniakalisch gemachten Filtrate die Magnesia mittelst Ammoniumphosphats abzuscheiden.

Die Gesamtmengen der einzelnen Bestandteile werden addiert und auf Prozente berechnet, wie dies aus den untenstehenden Resultaten einer Untersuchung eines Lössmergels zu ersehen ist. Derselbe enthielt in 100 Teilen:

Ferrioxyd	1,8	Phosphorsäure*) (als Anhydrid ger.)	0,12
Thonerde	0,85	Schwefelsäure (ebenso)	0,03
Kalkerde	3,28	Kaliumoxyd	0,22
Magnesia	0,08	Natriumoxyd	0,09
Kieselsäure	0,19	Stickstoff	0,004

*) Handelt es sich um eine spezielle Phosphorsäurebestimmung einer Erde, so extrahiert man 100 g derselben (in lufttrockenem Zustande) mit 150 cc 25 proz. Salzsäure, der man 25 cc 25 proz. Salpetersäure zugesetzt hat, unter 12 stündiger Digestion bei 80 bis 100°. Sodann verdünnt man mit Wasser und filtriert, bringt das Filtrat zur staubigen Trockene und zieht den Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure und Wasser aus. Nachdem man die hierbei unlöslich gewordene Kieselsäure durch Filtration entfernt hat, trägt man das Filtrat kochend heiss in eine ebenfalls heisse Lösung von überschüssigem Natriumkarbonat (15 g) allmählich ein. Die alkalische Flüssigkeit wird filtriert, der Filtrerrückstand mit etwas verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgekocht und aus dem vereinigten Filtrat nach der Neutralisation mittelst Salzsäure

Es waren mithin 6,644 $\frac{0}{100}$ des Lössmergels in der 15 proz. Salzsäure löslich. Bei dieser Zusammenstellung sind noch weggelassen das Chlor, die Kohlensäure und das chemisch gebundene Wasser, welche ebenfalls unter die Kategorie der in 15 proz. Salzsäure löslichen Körper gehören. Die Huminkörper rechnet man, obgleich sie von der 15 proz. Salzsäure ebenfalls zum Teil gelöst werden, zu den darin unlöslichen Substanzen.

10. Bestimmung des Chlors in Form von Chloriden, die dem Boden selten fehlen. Man durchfeuchtet 25 g der lufttrockenen Ackererde mit einer kalten Natriumbikarbonatlösung, trocknet ein und erhitzt bis zur Verkohlung der organischen Substanz.*) Der Glührückstand wird mit Wasser ausgekocht, der unlösliche Teil desselben gut ausgewaschen und die filtrierten Flüssigkeiten auf ein kleines Volumen eingengt. Der Rückstand wird nach der Neutralisation durch Essigsäure behufs Abscheidung der Kieselsäure mit Ammoniumkarbonat versetzt, die Kieselsäure abfiltriert, um dann in dem mit Salpetersäure schwach angesäuerten Filtrate das Chlor durch Silbernitrat auszufällen (Band I, 774). Der Lössmergel, dessen salzsäurelöslichen Bestandteile oben zusammengestellt sind, enthielt nur 0,002 $\frac{0}{100}$ Chlor.

11. Bestimmung der Kohlensäure. Der Kohlensäuregehalt des Bodens ist zweierlei Art, indem sich die Kohlensäure sowohl in gebundenem Zustande in Form von Karbonaten, als auch in freiem Zustande als absorbierte Kohlensäure darin findet. Die Bestimmung der letzteren ist in agronomischem Sinne von untergeordnetem Werte, da man weiss, dass ein Boden um so mehr absorbierte Kohlensäure enthält, je mehr derselbe gedüngt wurde und je mehr Humussubstanzen er enthält.**)

und Zusatz von überschüssigem Ammoniak die Phosphorsäure durch Magnesia-mischung gefällt. Der durch die Mischung von Salz- und Salpetersäure erschöpfte Rückstand von den in Arbeit genommenen 100 g der Erde wird getrocknet, gegläht und gepulvert und mit 100 g Natriumkarbonat und 10 g Kaliumnitrat gemischt in einem hessischen oder Porzellantiegel zusammengesmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, einige Stunden mit Ammoniumkarbonatlösung digeriert und filtriert und aus dem mit Salzsäure neutralisierten Filtrate nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak die Phosphorsäure durch Magnesia-mischung gefällt. Das in den beiden Fällungen erhaltene Ammoniummagnesiumphosphat wird vereinigt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und schwach gegläht und nach abermaliger Auflösung des Glührückstandes in Salzsäure durch Ammoniak im Überschuss niedergeschlagen. Es wird als Magnesiumpyrophosphat gewogen und auf Phosphor-pentoxyd berechnet. Hat man eine phosphatreiche Erde zur Untersuchung, so genügt es vielleicht nur 25 g zur Phosphorsäurebestimmung zu verwenden.

*) Ein völliges Einäschern sowie auch die Methode, die Zerstörung der organischen Substanz durch einen Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu begünstigen, hat unter Umständen einen grösseren oder kleineren Chlorverlust zur Folge.

**) Eine gut gedüngte oder humusreiche Ackererde ergibt 0,2 bis 0,5 $\frac{0}{100}$ absorbierte Kohlensäure, ein humusarmer Boden nur 0,01 bis 0,03 $\frac{0}{100}$. Die von der Ackererde eingeschlossene Luft ist stets reicher an Kohlensäure als die umgebende atmosphärische Luft.

Will man die Bestimmung der ungebundenen Kohlensäure ausführen, so placiert man etwa 1000 g des dem Acker möglichst frisch entnommenen Bodens in einem geeigneten flachen Gefässe unter eine am Rande mit einem dichtenden Kite bestrichene Glasglocke und senkt in der Mitte des Gefässes ein niedriges weites Gefäss in die Erde ein, das man mit einer Lösung von ca. 1,5 g Baryumhydroxyd oder auch mit zu Pulver zerriebenem Baryumhydroxyd beschickt hat. Man lässt die ganze Vorrichtung einige Tage stehen und bestimmt das ausgeschiedene Baryumkarbonat. — Die chemisch gebundene Kohlensäure bildet, wenn sie 5 % nicht viel übersteigt, einen schätzbaren Bestandteil des Bodens, während ein sehr kleiner Gehalt daran andeutet, dass die Mineralbestandteile des Bodens noch wenig aufgeschlossen sind, was eine alkalische Düngung oder eine Mergelung des Bodens wünschenswert erscheinen lässt. Die bei „Kohlensäure“ angegebenen gewöhnlichen Bestimmungsmethoden lassen sich hier nicht anwenden, wenigstens nicht bei den gewöhnlichen Ackererden. Nur bei einem Boden, der mehr als 10 % Karbonat enthält, lassen sich einige der dort angegebenen Methoden benützen.

Ein Verfahren, das sich für diesen Zweck bei den gewöhnlichen Ackererden, die beiläufig 2 bis 3 % Kohlensäure ausgeben, eignet, besteht in folgendem: In einen entsprechend geräumigen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, einer Sicherheitsröhre und Gasentbindungsrohrmontiert ist, giebt man 500 g der lufttrockenen Erde und soviel durch Aufkochen luftfrei gemachtes destilliertes Wasser, dass ein dünner Brei entsteht. Das Gasentbindungsrohr verbindet man, wie dies aus der Zeichnung ersichtlich ist, mit zwei mit einander kommunizierenden Absorptionsgefässen, in denen sich eine Mischung von klarem Barytwasser mit Weingeist

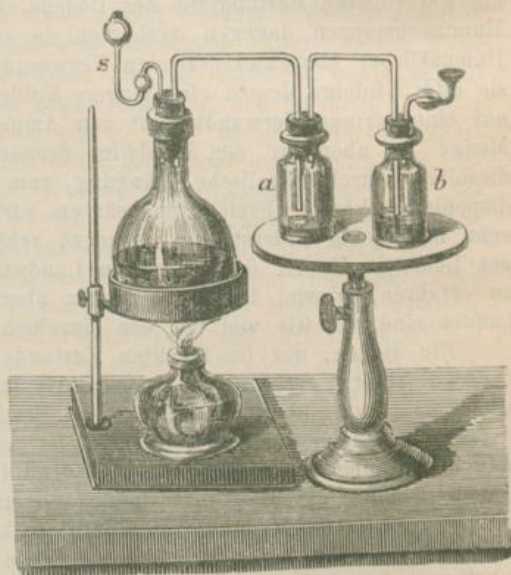


Fig. 138.

oder auch eine ammoniakalische Baryumchloridlösung befindet. Durch die Sicherheitsröhre gießt man nach und nach 100 cc verdünnte Schwefelsäure, so dass die Gasentwicklung nur ganz langsam vor sich geht und

erst wenn diese aufhört, erwärmt man den Kolben auf ca. 90 bis 100° und erhält diese Temperatur mindestens 1 Stunde lang, bis einige Gramm der Flüssigkeit überdestilliert sind. Ist dies geschehen, so nimmt man den Apparat auseinander, stellt die die Absorptionsflüssigkeiten enthaltenden Vorlagen wohl verkorkt an einen warmen Ort, damit sich das gebildete Baryumkarbonat besser absetzt, das man dann rasch auf einem Filter sammelt und gut auswäscht, um es dann samt dem etwa an der Gefäßwand oder in der Glasröhre fest angenommenen Beschlag von Baryumkarbonat in Salzsäure aufzunehmen und daraus als Baryumsulfat auszufällen und zu wägen. Das Gewicht des Baryumsulfats $\times 0,188842$ giebt den Kohlensäuregehalt, mit 0,43 wird dasselbe auf Calciumkarbonat umgerechnet. — Einfacher ist es, das Baryumkarbonat acidimetrisch zu bestimmen.

12. Bestimmung der Humussubstanzen. Wie schon eingangs erwähnt, sind die im Ackerboden vorkommenden Humussubstanzen von verschiedener chemischer Natur und dem entsprechend von verschiedener Bedeutung für die Fruchtbarkeit des Bodens. Die an Basen gebundenen und damit vollkommen gesättigten sogenannten Huminsäuren befinden sich in einem fortschreitenden Zersetzungsstadium und bilden deshalb die wertvollsten Bestandteile des Bodens. Die indifferenten (unlöslichen) Huminsubstanzen dagegen verharren in einem in Bezug auf den die Humuskörper charakterisierenden Verwesungsprozess passiven Zustande, sie bilden infolge dessen eine magere Kohlensäurequelle und zeigen auch nur eine geringe Verwandtschaft zum Ammoniak. Die Bestimmung ihrer Menge ist aber für den Landwirt dennoch von Bedeutung, da man dieselben durch alkalische Düngung zum Übergang in Huminsäuren disponieren kann. Freie Huminsäuren wirken, da sie der Verwesung sehr hartnäckig widerstehen, geradezu schädlich auf die Fruchtbarkeit des Bodens. Es ist daher für den Landwirt weniger von Wichtigkeit, zu erfahren, wieviel Humussubstanzen überhaupt in einem Boden vorhanden sind, als wie viel von den einzelnen Arten derselben.

Ein Boden, der im feuchten Zustande aufgelegtes Lackmuspapier dauernd rötet, enthält viel sauren Humus, dessen quantitative Bestimmung dann überflüssig ist. Die Ermittlung der beiden anderen Arten von Humussubstanzen dagegen ist schon insofern von Wert, als man einen humösen Boden mit vorwiegend indifferenter oder unlöslicher Humussubstanz, die die Vegetation weit weniger begünstigt als die mit Basen gesättigten Huminsäuren, durch alkalische Düngung in einen fruchtbaren Boden verwandeln kann. Diese beiden Arten von Humussubstanzen können neben einander in verschiedenem Verhältnis in einem Boden vertreten sein; in der Regel tritt die indifferente Humussubstanz bei Gegenwart von Calciumkarbonat und Ammoniak quantitativ sehr zurück.

Unter 6 ist der in jedem Boden vorkommenden, unvollkommen verwesten organischen Gebilde Erwähnung geschehen. Diese sind für die Fruchtbarkeit eines Bodens nicht ohne Wert, indem sie das Material

zur
sich
unter
die B
noch
von
zerte
keite
kann
werd
subst
subst

mitte
Trüm
übers
karb
währ
man
und
man
und
Wass
125°
schla
geäsc
kann
ab,
subst
folgen
indem
Acker
Temp
wird
Der
erde

lufttr
unvol
lang
die A
schwa
ihr e
verlus
reduz

zur Humusbildung abgeben, was jedoch erst nach 1 bis 2 Jahren vor sich geht. Wenn also ein Landwirt über diejenigen Bodenbestandteile unterrichtet sein will, die in den ersten zwei Jahren von Einfluss auf die Ergiebigkeit des Bodens sein können, so ist es unbedingt nötig, jene noch unvollkommen verwesteten organischen Gebilde mittelst eines Siebes von 1 mm Maschenweite zu entfernen. Bei trockener und pulverig zerteilter Erde hat diese mechanische Scheidung keinerlei Schwierigkeiten. Was die Berechnung dieser Bodenbestandteile anbelangt, so kann man deren Wert, wenn sie im Wasserbade getrocknet gewogen werden, zu ungefähr einem Drittel des Gewichtes als lösliche Humussubstanzen annehmen. Die Bestimmung der einzelnen Arten von Humussubstanzen geschieht nun in folgender Weise:

a) Man wägt 100 oder 200 g der lufttrockenen Erde ab, sondert mittelst eines Siebes alle gröberen, mangelhaft verwesteten organischen Trümmer, sowie alle mineralischen Substanzen, deren Durchmesser 1 mm überschreitet, aus, digeriert mit der 4fachen Menge einer Natriumkarbonatlösung, die circa 5% wasserfreies Natriumkarbonat enthält, während 24 Stunden und kocht schliesslich einige Male auf. Dann lässt man erkalten, filtriert, dampft das Filtrat auf $\frac{1}{8}$ seines Volumens ein und übersättigt dasselbe mit Salzsäure. Nach eintägigem Stehen sammelt man den ausgeschiedenen Niederschlag auf einem Filter, dessen Tara und Aschengehalt man kennt, wäscht ihn mit möglichst wenig kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende farblos erscheint und trocknet bei einer 125° nicht überschreitenden Temperatur. Der so getrocknete Niederschlag wird gewogen, mit Salpetersäure befeuchtet und samt Filter eingäschert. Zieht man nun das Gewicht dieser Asche (minus der bekannten Filterasche) von dem Gewichte des getrockneten Niederschlags ab, so erhält man in der Differenz die Menge der löslichen Humussubstanz. Die unlösliche Humussubstanz bestimmt man nach der folgenden, zur Bestimmung des Gesamthumusgehaltes dienenden Methode, indem man den in der Natriumkarbonatlösung unlöslichen Anteil der Ackererde mit Wasser auswäscht, bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur trocknet, wägt und dann einäschert. Der Aschenrückstand wird mit Ammoniumkarbonat gemischt und nochmals schwach geglüht. Der Glühverlust giebt die in den angewendeten 100 oder 200 g Ackererde enthaltene Menge der unlöslichen Huminkörper an.

b) Zur Bestimmung des Gesamthumusgehaltes werden 25 g der lufttrockenen Erde von den über 1 mm messenden Mineraltrümmern und unvollkommen verwesteten organischen Resten befreit, dann einen halben Tag lang zwischen 130° und 140° getrocknet, gewogen und nun eingäschert, die Asche mit Ammoniumkarbonat vermischt und nochmals, aber nur schwach, geglüht und gewogen. Da bei dem Glühen auch einige Silikate ihr chemisch gebundenes Wasser verlieren, so ist der gefundene Glühverlust durch Multiplikation mit 0,9 auf Humussubstanz annähernd zu reduzieren. Die Humussubstanz enthält mehr oder weniger fett-, harz-

wachsähnliche Körper (1 bis 10 %); gewisse Bodenarten sind reich daran. Soll diese Fettsubstanz bestimmt werden, so extrahiert man sie mit heissem absolutem Alkohol oder mit Chloroform.

13. Bestimmung der löslichen Kieselsäure. Zu diesem Zwecke kann man in ähnlicher Weise verfahren, wie bei der Bestimmung der löslichen Humussubstanzen. Man kocht eine gewogene Menge der lufttrockenen Erde mit dem 4fachen Gewichte einer 5 proz. Natriumkarbonatlösung eine Stunde lang in einem eisernen Gefäss, filtriert, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, verdampft zur Trockene und erhitzt längere Zeit, ohne jedoch die Masse zum Glühen zu bringen. Alsdann nimmt man den Rückstand in Wasser, dem 3 bis 4 % Ammoniumkarbonat zugesetzt sind, auf, sammelt das Ungelöste auf einem Filter, wäscht aus und äschert nach dem Trocknen samt Filter ein. Den so erhaltenen Aschenrückstand behandelt man mit 25 proz. Salzsäure und betrachtet das darin Unlösliche als Kieselsäure, die man wieder auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

14. Bestimmungen des Eisenoxyduls oder Ferrooxydes. Dass Eisenoxydul ein auf die Vegetation schädlich einwirkender Körper ist, wurde schon eingangs hervorgehoben, dasselbe findet sich häufig in thonigem Untergrunde. Behufs Bestimmung desselben giebt man von der feuchten Erde 250 g in einen Kolben, mischt dieselbe mit heissem Wasser und fügt 1 bis 2 g Natriumbikarbonat und dann allmählich 150 g verdünnte Schwefelsäure mit der Vorsicht hinzu, dass man eine zu stürmische Kohlensäureentwicklung, die die Flüssigkeit aus dem Kolben mit fortreißen könnte, vermeidet. Sobald das Aufbrausen beendet ist, verkorkt man den Kolben lose und stellt ihn unter bisweiligem Umschwenken einige Tage beiseite. Nun wird unter einer Decke von Petroleumäther filtriert, aus dem Filtrate das als Ferrioxyd vorhandene Eisen durch Digestion mit Baryumkarbonat abgeschieden, das im Filtrat bleibende Ferrooxyd durch Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydiert und nun als Ferrioxyd bestimmt. Um es richtig berechnen zu können, macht man eine gleich grosse Menge der feuchten Erde bei 30 bis 40° lufttrocken und berechnet die gefundene Menge auf die lufttrockene Erde. Man kann es auch nach Wilbur und Whittlesey bestimmen. Vergl. Seite 19 unter Bestimmung des Eisenoxyduls in Silikaten.

15. Bestimmung der Salpetersäure. Nitate finden sich in allen Bodenarten, die Calciumkarbonat enthalten, jedoch nur in sehr kleinen Mengen, 0,005 bis 0,15 %, vorausgesetzt, dass keine künstliche Salpeterdüngung vorangegangen ist. Um sie zu bestimmen, zieht man 1000 g der lufttrockenen Erde mit warmem Wasser, dem man 1 % Natriumkarbonat zugesetzt hat, aus, dampft den Auszug zur Trockene und bestimmt das Nitrat nach 4. Seite 759 Bd. I.

16. Beispielsweise Zusammenstellung der Resultate einer mit in der Nähe Berlins entnommenen Erde ausgeführten Analyse. Die Erde enthielt in lufttrockenem Zustande in 100 Teilen:

F
E
T
F
M
F
N
S
F
F

sind,

finde
zufäl
für
führe
Zink
teren
hygi
auf
dem
Flüss
verg
Arse
trach
verb
Grun
Bode
lösli
Kalk
gelös
nach
ein
selbs

In 15 proz. Salzsäure löslich:

Eisenoxyd	0,89	lösliche Humussubstanz	17,27
Eisenoxydul	0,00	unlösliche "	5,01
Thonerde	1,53	unvollkommen verweste Stoffe	7,09
Kalkerde	1,02	in Salzsäure unlösliche Stoffe	
Magnesia	0,30	(Sand, Gesteinstrümmer)	61,30
Kali	0,18	chem. gebundene Feuchtigkeit	4,50
Natron	0,05	Kohlensäure chem. gebunden	0,21
Stickstoff	0,02	saure Humussubstanz	0,00
Kieselsäure	0,51		
Phosphorsäure	0,12		
Summa		100	

Die mechanische Analyse ergab:

abschlümbaren, humus- und sandhaltigen Thon	36	%
Staubsand	23	"
groben Sand	32	"
Kiessand	9	"
Summa		100

Die Substanzen, die für den Landwirt vorwiegend von Interesse sind, sind durch gesperrten Druck gekennzeichnet.

Ausser den in dem Vorhergehenden abgehandelten Bodenbestandteilen finden sich bisweilen noch einzelne besondere, entweder seltenere oder zufällige Bestandteile in der Ackererde, deren eingehende Behandlung für den in der Einleitung des Kapitels vorgezeichneten Zweck zu weit führen würde. Es sind hierher zu rechnen: Strontian, Baryt, Kupfer, Zink, Schwefel, Arsen, von welchen nur noch die Ermittlung des letzteren erwähnt werden soll, da dieselbe bisweilen in der forensischen oder hygienischen Analyse gefordert wird, um zu bestimmen, ob eine exhumierte, auf Arsen zu untersuchende Leiche ihren Arsengehalt nicht etwa aus dem Erdreich aufgenommen haben kann oder auch ob arsenhaltige Flüssigkeiten auf einer gewissen Stelle des Erdbodens verschüttet oder vergraben sind etc. In hygienischer Hinsicht kommt ein eventueller Arsengehalt des Bodens vorzugsweise bei Anlage eines Brunnens in Betracht, oder aber auch bei Beurteilung des Einflusses, den die mit Arsenverbindungen arbeitenden Industriezweige auf das Erdreich oder das Grundwasser ausüben. Das Arsen, welches hie und da als normaler Bodenbestandteil angetroffen wird, befindet sich in diesem Falle stets in unlöslicher Form und zwar als Verbindungen der arsenigen oder Arsensäure Kalk, Magnesia oder Eisenoxydul, die sämtlich von kaltem Wasser nicht mit gelöst werden. Geringe Spuren von Arsen im Ackerboden sind ohne nachhaltige Wirkung auf die Vegetation; ein solcher Einfluss tritt erst ein bei einem Gehalte von 0,005 % und in diesem Falle lassen sich selbst in der Asche vieler Pflanzen Spuren von Arsen nachweisen.

Der Nachweis kleiner Spuren von Arsen geschieht am besten mit dem Marshschen Apparate oder nach der Hagerschen Methode des Hydrürnachweises. Behufs Vorbereitung des Prüfungsmaterials giebt man 1000 bis 1500 g der mit warmem Wasser und 50 bis 60 cc verdünnter Schwefelsäure sowie 20 cc 25 proz. Salzsäure*) zu einem halbflüssigen Brei angerührten Erde in einen geräumigen Deplaciertrichter und deplaciert nach 2 bis 3stündigem Stehen mit warmem Wasser. Die etwa 2 Liter betragende Kolatur wird in einer Porzellanschale eingengt und unter Eintragen von Kaliumchlorat und, falls die Säure nicht ausreicht, Zusatz von verdünnter Schwefelsäure soweit eingedampft, bis alle organische Substanz zerstört und das freie Chlor ausgetrieben ist. Die so vorbereitete saure Flüssigkeit eignet sich als Giftlösung für den Marshschen Apparat sowie auch zu der Methode des Hydrürnachweises von Hager. Eine quantitative Bestimmung des Arsens im Boden dürfte nur in den seltensten Fällen verlangt werden. Zu ihrer Ausführung wäre ein entsprechendes, nicht zu kleines Quantum der Erde mit heisser 5 proz. Salzsäure zu erschöpfen, der Auszug, unter Zusatz von Kaliumchlorat, durch Eindampfen zu konzentrieren und das Arsen nach vollständiger Zerstörung der organischen Substanz nach einer der bei Arsen angegebenen Methoden zu bestimmen.

Kohlenstoff, *Carboneum* C = 6 oder C = 12, findet sich in der Natur in freiem Zustande in drei allotropischen Modifikationen, in Verbindungen als wesentlicher Bestandteil sämtlicher organischer Körper, sowie in Form von Kohlendioxyd als ständiger Bestandteil der Luft schliesslich ebenso an Metalle gebunden und einen grossen Teil der festen Erdrinde bildend. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der drei Modifikationen von freiem Kohlenstoff sind sehr verschieden. Der im regulären System krystallisiert vorkommende Diamant ist chemisch reiner Kohlenstoff, er ist durchsichtig, ausserordentlich hart und lässt sich nur schwierig verbrennen. Der hexagonal krystallisierte Graphitkohlenstoff ist undurchsichtig, grau metallisch glänzend und so weich, dass er sich fettig anfühlt und abfärbt; auch er verbrennt nur schwierig. Die dritte Modifikation, der sog. Holzkohlenstoff, verdankt seine Entstehung der Zersetzung von organischen Körpern, er ist amorph und glimmt beim Erhitzen an der Luft leicht und verbrennt unter Zurücklassung von Asche zu Kohlendioxyd.

Der Kohlenstoff ist im wesentlichen durch folgende Eigenschaften charakterisiert: Er ist unschmelzbar, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in sauren und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, löst sich nur in geschmolzenem Eisen auf; sodann ist er selbst in den höchsten Temperaturen bei Abhaltung von Sauerstoff absolut unveränderlich, bei

*) Ist die Erde sehr reich an Calciumkarbonat, so muss der Säurezusatz erhöht werden, so dass das Ganze noch stark sauer reagiert.

Zutrit
brenn
Affinit
duktio
I
taran
in Ko
durch
weile
Mass
glänz
ab, b
spez.
Beim
schw
man
er se
kohle
kann
mit
gebil
reine
eine
stoff
das l
Strul
ausg
meta
er fr
im v
erstr
Bes
bren
2 o
Mitt
Porz
zart
gew
und
Wa
misch
und
vors

Zutritt der Luft dagegen verbrennt er, je nach der Energie des Verbrennungsprozesses zu Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd. Seine grosse Affinität zum Sauerstoff macht ihn zu einem unserer kräftigsten Reduktionsmittel.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs, die vorzugsweise bei der Elementaranalyse zur Ausführung gelangt, geschieht stets, indem man denselben in Kohlendioxyd verwandelt und dieses von Alkalien absorbieren lässt oder durch Verlust ermittelt.

Graphit, Wasserblei, Reissblei (*Plumbago*) findet sich bisweilen in sechseitigen grauen Blättchen, meistens jedoch in derben Massen oder formlosen oder nierenförmigen Stücken von metallisch glänzender grauer bis schwarzer Farbe. Er fühlt sich fettig an, färbt ab, blättert und giebt auf Papier einen dunkelbleifarbenen Strich. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 1,8 und 2,35; häufig enthält er erdige Beimengungen, wodurch sein Kohlenstoffgehalt zwischen 75 und 97 Proz. schwankt. Um ihn von den Beimengungen zu befreien, behandelt man denselben mit Kaliumchlorat und Schwefel- oder Salpetersäure, wobei er sehr stark aufbläht und eine voluminöse Masse von reinem Graphitkohlenstoff bildet, die durch starken Druck in Platten gepresst werden kann, aus welchen die Bleistifte gemacht werden. Beim Erstarren eines mit Kohlenstoff übersättigten Roheisens scheiden sich häufig wohl ausgebildete rhomboëdrische Krystalle von Graphit aus, die viel härter und reiner sind als der natürliche. Unter den natürlichen Graphitsorten ist eine der reinsten der Cornwallgraphit, der 95 bis 97 Proz. Kohlenstoff enthält; der wenig geschätzte spanische Graphit zeigt eine in das Bronzefarbene übergehende graue Färbung und ist mehr von körniger Struktur. Guter Ceylongraphit ist durch ein feinblättriges Gefüge ausgezeichnet, der sog. geschlämmte bildet mehr schwarzgraue, schwach metallisch glänzende Stücke oder ein solches Pulver.

Der Graphit ist um so wertvoller, je reiner er ist und je weniger er fremde Beimengungen enthält, die Analyse desselben wird sich deshalb im wesentlichen auf Ermittlung des Kohlenstoff- und Aschengehaltes zu erstrecken haben. Es finden sich untenstehend eine ganze Reihe von Bestimmungsmethoden, von denen man in Anbetracht der schweren Verbrennlichkeit des Graphitkohlenstoffs zweckmässig bei der Untersuchung 2 oder 3 Methoden auszuführen und aus den gefundenen Resultaten das Mittel zu ziehen hat. In allen Fällen ist der Graphit in einem Achat- oder Porzellanmörser unter Besprengen mit verd. Weingeist in ein möglichst zartes Pulver zu verwandeln. Dieses wird bei 80 bis 90° getrocknet gewogen, dann bei 200 bis 250° einen halben Tag weiter getrocknet und der dabei stattfindende Gewichtsverlust als Feuchtigkeits- oder Wassergehalt notiert. — 1. Von dem bei 200° entwässerten Pulver mischt man ca. 1 g mit 5 g einer Mischung von 1 Teil Kaliumnitrat und 4 Teilen wasserfreiem Natriumkarbonat, erhitzt das Gemisch anfangs vorsichtig bis zum Schmelzen und dann bis zur schwachen Rotglut.

Hierauf löst man die Schmelze in Wasser, sammelt die Graphitkohle nach dem Absitzen auf einem Filter und behandelt sie bei gelinder Digestionswärme mit 25proz. Salzsäure, der man $\frac{1}{20}$ ihres Volumens 25proz. Salpetersäure zugesetzt hat. Schliesslich wird die Graphitkohle gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen; ihr Gewicht $\times 1,05$ ergibt annähernd den wahren Kohlenstoffgehalt des Graphits. — 2) Der ausgetrocknete staubfeine Graphit wird (nach Gintl) mit der 30fachen Menge trockenen geglühten Bleioxyds gemischt und 1,5 bis 3 g dieses Gemisches in ein 10 bis 12 cm langes, etwa 1 cm im Lichten messendes Rohr aus schwerschmelzbarem Glase gebracht, das auf der einen Seite zugeschmolzen und zu einer mässigen Kugel aufgeblasen ist. Die angegebene Menge des Gemischs wird in die kuglige Erweiterung eingeführt und das Gewicht der Röhre samt Inhalt notiert, sodann das Glasrohr vor dem Gebläse so lange erhitzt, bis der Inhalt vollständig geschmolzen und kein Schäumen desselben mehr wahrnehmbar ist. Nach Beendigung der Reaktion, wozu etwa 15 bis 20 Minuten erforderlich sind, lässt man das Glasrohr erkalten und wägt es wieder. Der sich ergebende Gewichtsverlust rührt von dem Entweichen von Kohlendioxyd her, in welcher Form der Kohlenstoff des Graphits fortgeht; durch Multiplikation mit 0,27273 wird er auf Kohlenstoff berechnet. Um die Verbrennung während des Schmelzens zu beschleunigen, empfiehlt es sich, das Glasrohr fleissig um seine Axe zu drehen, was sehr gut möglich ist, da man das Rohr nur an einem Ende zu erhitzen braucht und es am offenen Ende in der blossen Hand halten kann. War der Graphit vollkommen ausgetrocknet und reines, frisch geglühtes Bleioxyd verwendet, so fallen die Resultate dieser Methode sehr genau aus. — 3) Man mischt (gleichfalls nach Gintl) eine gewogene Menge des zu untersuchenden fein gepulverten Graphits, der zu diesem Zwecke nicht absolut trocken zu sein braucht, aufs innigste mit einem Überschuss von Kaliumnitrat und erhitzt und glüht das Gemisch in einem Porzellantiegel so lange, bis man keinen unveränderten Graphit mehr wahrnehmen kann. Die erkaltete Schmelze, die nun den gesamten Kohlenstoffgehalt des Graphits als Karbonat enthält, kann in einem Kohlensäurebestimmungsapparat zersetzt und die Kohlensäure bestimmt werden, oder aber man kann aus der wässrigen Lösung der Schmelze das Karbonat durch Calciumchlorid als Calciumkarbonat ausfällen und dieses nach einer der dafür angegebenen Methoden bestimmen. Diese Methode ist leicht ausführbar und giebt ganz brauchbare Resultate. Der Einfluss, den ein etwaiger Kieselsäuregehalt des Graphits auf die Genauigkeit der Resultate auszuüben vermöchte, fällt bei der Bestimmung der Kohlensäure durch Verlust gänzlich weg. Indessen hat man bisweilen damit zu kämpfen, dass gewisse Graphitsorten beim Schmelzen mit Salpeter nur sehr schwer oxydiert werden, so dass man oft genötigt ist, das Glühen der Masse längere Zeit zu unterhalten. — 4) Eine gewogene Menge (ca. 0,5 g) des feingepulverten, entwässerten Graphits wird (nach Stolba) in einem Platin-

tiegel, der mit einem übergreifenden durchbohrten Platindeckel bedeckt ist, der stärksten Hitze, wie man sie mit einer einfachen Bunsenschen Lampe erreichen kann, ausgesetzt. Der Deckel hat in der Mitte eine runde Öffnung von ca. 5 mm Durchmesser und wird auf den geneigten Tiegel so aufgesetzt, dass die Tiegelöffnung etwa zu $\frac{1}{4}$ unbedeckt bleibt. Durch diese Anordnung wird in dem Tiegel ein lebhafter Luftzug hervorgerufen, so dass bei der hohen Temperatur der Kohlenstoff des Graphits nach und nach vollkommen verbrennt. Man beschleunigt dies, wenn man die Oberfläche des Graphits von Zeit zu Zeit erneuert, indem man denselben mit einem heißen Platindraht durchrührt. 0,5 g Graphit erfordert zur vollkommenen Verbrennung eine Erhitzungsdauer von 3 bis 4 Stunden. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass dabei die Mineralstoffe des Graphits in einer Form zurückbleiben, die ihre weitere Prüfung ermöglicht, was bisweilen insofern von Wichtigkeit ist, als die Natur die fremdartigen Beimengungen für die Verwendbarkeit eines Graphits für einen bestimmten Zweck entscheidend ist. Versuche, die Verbrennung des Graphits im Platintiegel durch Einleiten von Sauerstoff, zu unterstützen, führen nicht immer zu einem günstigen Erfolg. Einerseits läuft man Gefahr, die Mineralstoffe durch den Gasstrom mit fortzureißen, andererseits wird dadurch der Verbrennungsprozess so lebhaft, dass die Mineralstoffe schmelzen und Graphit in sich einschließen. Zu beachten bleibt ausserdem bei dieser Methode, dass der Kohlenstoffgehalt (aus der Differenz berechnet) um ein wenig höher ausfällt, als er in Wirklichkeit ist, was daher rührt, dass gewisse Silikate die letzten Wasserreste erst beim anhaltenden Glühen entlassen; ferner enthalten besonders die schuppigen Graphitsorten etwas Glimmer, derwegen seines Fluorgehaltes in der Glühhitze Spuren von Siliciumfluorid ausgiebt. Auch der Platintiegel erleidet beim lang anhaltenden Glühen einen kleinen Gewichtsverlust, der zu konstatieren und in Abrechnung zu bringen ist. —

5) Zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs und des Graphits in Eisensorten sind schon im I. Band Seite 393 einige Methoden angeführt, denen noch die von Boussingault angegebene anzureihen ist. Das feine Eisenpulver wird mit der 15fachen Menge Mercurichlorid und Wasser zu einem Brei gerührt, eine halbe Stunde lang im Achatmörser gerieben, mit Wasser verdünnt und in ein Becherglas gebracht, in dem man das Ganze bei 90 bis 100° digeriert. Der hierbei bleibende Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und in einem Platinschiffchen im trockenen Wasserstoffstrome allmählich bis fast zur Rotglühhitze gebracht, um das Mercurchlorid zu verflüchtigen, ohne den Kohlenstoff zu verändern. Der erkaltete Rückstand im Platinschiffchen wird nach dem Erkalten gewogen und an der Luft bei einer die Rotglut nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, wobei der chemisch gebundene Kohlenstoff verbrennt, während der Graphitkohlenstoff als Rückstand bleibt, der zu seiner Verbrennung einer Erhitzung im Sauerstoffstrome bedarf.

Kohlenoxyd, Kohlenmonoxyd CO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas von 0,967 spez. Gew. (Litergewicht = 1,251 g). Es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, unterhält das Verbrennen nicht, verbrennt aber selbst mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd mit bläulicher Flamme. Mit seinem halben Volumen Sauerstoff gemischt und angezündet, detoniert es ebenfalls zu Kohlendioxyd, ohne sein Volumen zu vermehren. Eingeatmet wirkt es ungemein giftig. — 100 Vol. Wasser vermögen nur etwa 3 Vol. Kohlenoxyd zu absorbieren, der Absorptionskoeffizient des Weingeistes ist etwa 7mal grösser. Von schmelzendem Kalium wird dasselbe reichlich, am reichlichsten aber von Cuprosalzlösungen aufgenommen, vorzugsweise von der salzsauren oder ammoniakalischen Lösung des Cuprochlorids oder auch von Cuprosulfidlösung. Diese Lösungen geben das Gas beim Erwärmen wieder unverändert ab. — Es entsteht, wenn Kohle oder kohlenstoffhaltige Körper bei mangelhaftem Luftzutritt verbrennen, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohlen, durch Reduction der Kohlensäure mittelst glühender Kohlen, ferner bei der Einwirkung von warmer konz. Schwefelsäure auf Ameisensäure, Oxalsäure (neben Kohlendioxyd), Milchsäure und andere organische Substanzen, sowie beim Erhitzen von Kaliumferrocyanid und anderen Cyaniden mit konz. Schwefelsäure. Es ist auch unter den Produkten der trockenen Destillation organischer Körper enthalten. — Eine charakteristische Reaktion zur Erkennung des Kohlenoxydes ist nicht bekannt. Heisse Kalilauge absorbiert Kohlenoxyd allmählich und bildet damit Kaliumformiat. Aus Palladiumchlorürlösung scheidet dasselbe metallisches Palladium ab. Ein mit einer Lösung dieses Salzes imprägnierter Papierstreifen schwärzt sich in Folge dessen, wenn es mit Kohlenoxyd zusammenkommt. Da Ammoniak sowie auch Schwefelwasserstoff ebenfalls eine Schwärzung hervorrufen, so muss man die auf Kohlenoxyd zu prüfende Gasart zuerst von diesen beiden Körpern befreien, was man erreicht, wenn man dieselbe durch verdünnten Bleiessig und verdünnte Schwefelsäure leitet.

Die Bestimmung des Kohlenoxydes kann entweder auf eudiometrischem Wege geschehen, indem man es mit Sauerstoff verbrennt und die gebildete Kohlensäure an Kali bindet und bestimmt, oder auf gasometrischem Wege, indem man der betr., in einem graduirten Cylinder eingeschlossenen Luft, nachdem man aus derselben die Kohlensäure durch Kalihydrat und den Sauerstoff durch Pyrogallussäure entfernt hat, das Kohlenoxyd durch eine mit Cuprochloridlösung getränkte Kugel aus Papiermaché entzieht und die dabei stattfindende Volumverminderung ermittelt.

Vergiftung. Das Kohlenoxyd bewirkt schon, wenn es nur zu 1 Proz. der Luft beigemischt ist, beim Einatmen schwere Vergiftungserscheinungen; für sich oder mit nur wenig Luft eingeatmet, wirkt es sofort tödlich. Die meisten absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen durch dieses Gas entstehen durch zu frühes Schliessen der Ofenklappen. Die an Kohlenoxyd reichen Hochofengase werden von den

Arbeitern zwar sorgsam gemieden, doch sind auch schon durch diese Gelegenheit Vergiftungen vorgekommen. In den sog. Windöfen, wie sie in pharmaceutischen, chemischen, metallurgischen Laboratorien verwendet werden, bildet sich bei schwachem Feuer, ebenso auch in den Wärmekohlenpfannen, stets viel Kohlenoxydgas. Auch die giftige Wirkung des Leuchtgases ist grösstenteils auf den Gehalt desselben an Kohlenoxyd zurückzuführen. Dieselbe erklärt sich in der Weise, dass das Kohlenoxydgas durch die Lungen in die Blutbahn übergeführt wird und da den Sauerstoff verdrängt. Als Vergiftungssymptome beobachtet man Kopfweh, Schwindel, Übelkeit, Erbrechen, Brustbeengung, Ohnmacht, Betäubung, Tod. — Gegenmittel sind Einatmen von frischer Luft, nötigenfalls durch künstliche Respiration hervorgerufen, ebenso Sauerstoffeinatmungen und Transfusion von normalem Blut. — Der Leichenbefund ergibt meist starke Leichenstarre, halb geschlossene Augen mit erweiterter Pupille, kirschrotes, dünnflüssiges Blut, verzögerte Verwesung, bei der sich die kirschrote Farbe des Blutes bis zu einer Woche lang erhält, selbst wenn man Kohlendioxyd in das Blut einleitet. Beim Erwärmen im Wasserbade koaguliert zwar das kohlenoxydhaltige Blut, es behält dabei aber eine ziegelrote Farbe, während normales Blut unter den gleichen Umständen ein graubraunes Koagulum bildet. — Chemischer Nachweis. Wird Kohlenoxydblut mit seinem doppelten Volum Natronlauge von 1,3 spez. Gew. durchschüttelt, so entsteht eine gelatinöse rote Mischung, die in dünnen Schichten auf weissem Untergrund zinnoberrot erscheint. Gewöhnliches Blut bildet unter den gleichen Umständen eine schleimige, schwarzbraune Masse, die in dünnen Schichten graubraun gefärbt ist. — Ammoniumchloridlösung färbt Kohlenoxydblut hellrot, gewöhnliches Blut kirschrot. — Calciumchloridlösung ruft eine schönrote bis karmoisinrote Färbung im Kohlenoxydblut hervor; im gewöhnlichen, sowie auch in dem Blut nach einer Blausäurevergiftung eine schmutzig-braune. — Wenn man eine Mischung von 2,5 Teilen 25proz. Calciumchloridlösung und 2 Teilen Natronlauge von 1,3 spez. Gew. mit Kohlenoxydblut zusammenreibt, so erhält man eine karminrote, bei gewöhnlichem Blute eine hellbraune bis braunrote Färbung, die häufig einen grünlichen Schein zeigt (Sonnenschein). — Spektroskopischer Nachweis. Das im Blute vorkommende Hämoglobin zeigt zwei charakteristische Absorptionsstreifen, die durch Zusatz von Säure sowohl, als auch von Alkali in ihrer Lage zum Spektrum verändert werden und hauptsächlich durch reduzierend wirkende Substanzen, wie Ammoniumsulfid, vollkommen verschwinden. Das Kohlenoxyd besitzt nun die Eigenschaft, mit dem Hämoglobin eine Verbindung einzugehen, die speziell in der letzteren Richtung viel widerstandsfähiger ist, als das reine Hämoglobin. Man nennt diese Verbindung Kohlenoxydhämoglobin und benützt dieselbe zum spektroskopischen Nachweis von Kohlenoxyd im Blute. Während bei gewöhnlichem Blute die beiden für das Hämoglobin charakteristischen Absorptionsstreifen durch einen Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniumsulfid zum Ver-

schwanden gebracht werden können, gelingt dies bei Kohlenoxydblut nicht. Man soll auf diese Weise, sowie auch durch die unter „chemischer Nachweis“ angeführte Natronprobe noch einen Gehalt von 0,1 Proz. Kohlenoxydhämoglobin im Hämoglobin erkennen können.

Das spektroskopische Verhalten des Kohlenoxydblutes kann auch zum Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft benützt werden. Man lässt zu diesem Zweck in dem auf Kohlenoxyd zu untersuchenden Luftraume eine mit Wasser gefüllte Flasche auslaufen und füllt sie so mit der betr. Luft. Diese schüttelt man mit einigen *ccm* Blut durch, das soweit mit Wasser verdünnt ist, dass es eben noch rot erscheint, aber die Absorptionsstreifen des Hämoglobins noch giebt. Ein Gehalt der Luft an Kohlenoxyd verrät sich durch die Rosafärbung des Blutes, sowie durch die Eigenschaft desselben, dass es auch noch nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniumsulfid die spektroskopischen Reaktionen des Oxyhämoglobins giebt.

Kohlensäure, Kohlendioxyd (*Acidum carbonicum*, fixe Luft), CO_2 = 22 oder 44, findet sich stets zu einem kleinen Bruchteil eines Prozentes (durchschnittlich 0,05 Vol. Proz.) unter den Bestandteilen der atmosphärischen Luft, in welche sie zum Teil durch tellurische Einflüsse, sodann aber zum grössten Teil als Produkt der Verbrennung org. Substanzen, als Gährungsprodukt, und als das Ausatmungsprodukt des tierischen Atmungsprozesses gelangt. Sie bildet ein farbloses, kondensierbares, nicht brennbares Gas von nicht unangenehm stechend säuerlichem Geruch und Geschmack. Sie ist irrespirabel, hat das spez. Gew. 1,520 (bei 0° nur 760 *mm*); 1 Liter wiegt infolge dessen 1,9781 *g*, oder 1 *g* Kohlensäure nimmt bei 0° 760 *mm* den Raum von 505,52 *ccm* ein. Wasser absorbiert bei gewöhnlichem Luftdruck und etwa 12,5° C annähernd sein gleiches Volumen Kohlensäure und nimmt dadurch schwach saure Reaktion an, sodass Lackmuspapier vorübergehend gerötet wird. Beim Kochen des mit Kohlensäure imprägnierten Wassers entweicht diese wieder vollkommen. Weingeist, Benzol und Petroleum absorbieren Kohlensäure in weit reichlicherer Menge. Ätzkali, sowohl im festen als im aufgelösten Zustande, absorbiert Kohlensäure rasch und begierig unter Bildung von Alkalikarbonat. — Die Kohlensäure wird aus den Karbonaten dargestellt, indem man auf dieselben eine stärkere Säure einwirken lässt; sie entweicht hierbei unter Aufbrausen und Aufschäumen der Flüssigkeit. — Von den Salzen der Kohlensäure, den sog. Karbonaten, sind die der Alkalimetalle in Wasser leicht löslich zu stark alkalisch reagierenden Flüssigkeiten, die mit allen Metallsalzlösungen Niederschläge von neutralem oder basischem Karbonat geben. Nur die in den Lösungen von Thonerde-, Antimon-, Urani- und Ferrisalzlösungen durch Alkalikarbonat hervorgerufenen Niederschläge sind keine Karbonate, sondern Hydroxyde. Die Alkalikarbonate sind auch durch ihre Feuerbeständigkeit ausgezeichnet. Die in Wasser unlöslichen neutralen Karbonate der Erdalkali- und Schwermetalle sind in kohlensäurehaltigem Wasser mehr

oder weniger löslich; diese Lösungen lassen aber beim Stehen an der Luft oder rascher beim Aufkochen, wobei die freie Kohlensäure entweicht, das Karbonat wieder fallen. Die Karbonate der Erd- und Erdalkalimetalle (ausgenommen das Baryum- und Strontiumkarbonat) werden durch starke Glühhitze (leichter bei Gegenwart von Kohle), diejenigen der Schwermetalle schon bei weniger hoher Temperatur in Kohlendioxyd und Metall-oxyd zersetzt. — Die Alkalimetalle bilden mit der Kohlensäure saure Salze, die sogenannten Bikarbonate, deren Lösungen noch schwach alkalisch reagieren. Diese Lösungen fällen die Lösungen von Salzen der Erd- und Schwermetalle nicht oder nur unvollständig (mit Ausnahme von Thonerde-, Antimon-, Urani- und Ferrisalzlösungen, die unter allen Umständen Hydroxyde fallen lassen).

Beim Kochen der Alkalibikarbonatlösungen entweicht Kohlensäure und es entstehen Monokarbonate; im trockenen Zustande erfordert diese Zersetzung eine weit höhere, selbst bis zum Glühen gesteigerte Temperatur.

Die Lösungen der neutralen Alkalikarbonate erzeugen in den Lösungen der Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalze weisse, in Essigsäure (Unterschied von Oxalat) und Salpetersäure leicht lösliche Niederschläge von Carbonaten der betreffenden Metalle; in Mercurichloridlösung entsteht ein ziegelroter Niederschlag von Mercurioxyd. Die Bikarbonate der Alkalimetalle rufen in Magnesiumsalzlösungen keinen Niederschlag hervor und geben mit Mercurichlorid nur eine nach und nach stattfindende weisse Ausscheidung. Letzteres Verhalten wird zum Nachweis von neutralem Karbonat in Bikarbonaten angewendet.

Alle Carbonate und deren nicht zu verdünnte Lösungen erkennt man daran, dass sie beim Übergießen oder Vermischen mit einer starken Säure aufbrausen und ein farbloses, kaum riechendes Gas entwickeln, das in Kalk- oder Barytwasser sowie in Bleiessig oder in mit Ammoniak versetzten dünnen Lösungen von Baryum- oder Calciumchlorid eine weisse Trübung oder Fällung hervorruft. Einige natürliche Carbonate, wie Spateisenstein und Dolomit erfordern zu ihrer Zersetzung Erwärmung mit einer konzentrierten Mineralsäure. Ausser den Carbonaten werden auch die Sulfit- und Cyanate beim Übergießen mit einer starken Säure unter Aufbrausen zersetzt. Die ersteren geben dabei das stechend riechende Schwefeldioxyd aus, die letzteren als Zersetzungsprodukt zwar auch Kohlendioxyd, jedoch mit dem eigentümlich scharfen Geruch des Cyansäuredampfes. Neben Kohlendioxyd bildet sich hierbei ein Ammoniumsalz.

Kohlensäure, Bestimmung und Trennung etc. Von den zahlreichen hierfür angegebenen Methoden sollen die gebräuchlichsten angeführt werden. 1. Die Bestimmung des freien Kohlendioxydes in der Luft oder in Gasgemengen führt man aus, indem man entweder ein gemessenes Volumen der Luft in getrocknetem Zustande einen mit Kaliumhydroxyd gefüllten Absorptionsapparat passieren lässt und die Gewichtszu-

nahme feststellt oder indem man in das über Quecksilber abgesperrte, genau gemessene Gasvolum eine an einem Platindrahte befestigte Kugel aus Kaliumhydroxyd einführt und so lange damit in Berührung lässt, bis keine Volumverminderung mehr stattfindet, die man sodann konstatiert. In Leuchtgas oder in dem Saturationsgas der Zuckerfabriken lässt es sich mittelst des Scheiblerschen Apparates bestimmen, der später bei „Knochenkohle“ besprochen werden wird. — 2. Gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure. — a) Man bringt an Stelle der oben erwähnten Kalikugel ein genau gewogenes, Kaliumhydroxyd enthaltendes und mit Handschuhleder überbundenen Glasgefäß in den über Quecksilber abgesperrten Raum, in welchem sich das gut getrocknete Gas befindet und ermittelt nach mehrstündigem Stehen die stattgehabte Gewichtszunahme. — b) Bequemer ist es, ein gemessenes Volumen des auf Kohlensäure zu bestimmenden Gases oder auch das durch Erhitzen oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus einem Karbonat entwickelte Gas in eine klare ammoniakalische Lösung von Baryumchlorid oder in Kalkwasser zu leiten und das ausgeschiedene Calcium- oder Baryumkarbonat entweder als solches oder als Sulfat zu wägen oder auch acidimetrisch zu bestimmen. — Das Gewicht des Baryumkarbonats giebt mit 0,22336 das entsprechende Kohlendioxyd, — das des Calciumkarbonats durch Multiplikation mit 0,44, — das des Baryumsulfates mit 0,18885. — 1 *ccm* Normalsäure indiziert 0,022 *g* Kohlendioxyd. — c) Karbonate, die durch eine Säure nur schwierig oder nur in erhöhter Temperatur zersetzt werden, erhitzt man mit der fünffachen Menge Kaliumhydrosulfat und leitet das freiwerdende Kohlendioxyd in die ammoniakalische Baryumsalzlösung. Liegt ein von sonstigen flüchtigen Bestandteilen freies Karbonat zur Kohlensäurebestimmung vor, so kann man dasselbe auch mit dem mehrfachen Gewichte wasserfreiem Borax zusammenschmelzen und das Kohlendioxyd durch den Gewichtsverlust ermitteln. — 3) Bestimmung der Kohlensäure durch Gewichtsverlust. Zur Ausführung dieser Bestimmung hat man sehr mannigfache Apparate, die im Prinzip alle auf dasselbe hinauslaufen, nämlich auf die Zersetzung einer gewogenen Menge des Karbonats durch eine starke Säure und Ermittlung der Gewichtsverminderung des ganzen Apparates, der mit der Substanz, der starken Säure und der Feuchtigkeit zurückhaltenden Substanz gewogen ist. — a) Der Kölbchenapparat von Will und Fresenius besteht aus zwei annähernd gleich grossen Kölbchen von 30 bis 50 *ccm* Inhalt, die durch enge Glasröhren in der durch Fig. 1 veranschaulichten Weise miteinander verbunden sind. Das Kölbchen A ist zur Aufnahme der Karbonatlösung oder der zur Untersuchung bestimmten trockenen Karbonats bestimmt, das man im letzteren Falle mit 2 *ccm* Wasser übergiesst. Durch die eine Öffnung des doppelt durchbohrten Gummistopfens, mit dem das Kölbchen geschlossen wird, geht ein bis auf den Boden des Kölbchens reichendes Luftrohr (1), das an seinem äusseren Ende mit etwas Harzcerat oder Wachs dicht geschlossen wird.

Das Kölbchen B ist zu $\frac{2}{3}$ seines Rauminhaltes mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt, welche den Zweck hat, der durch g und s entweichenden Kohlensäure die Feuchtigkeit zu entziehen. Um sich von der Absorption von Kohlensäure durch die Schwefelsäure unabhängig zu machen, sättigt man die zur Füllung des Kölbchens bestimmte Säure vor dem Einfüllen mit Kohlensäure, was am einfachsten in der Weise erreicht wird, dass man derselben ca. 0,25 g Natriumbikarbonat zusetzt, umrührt und bedeckt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen lässt, bis die Kohlensäurebläschen verschwunden sind. Nachdem man das Kölbchen A mit der Substanz, B mit der Schwefelsäure beschickt hat, verbindet man die beiden



Fig. 139.

Kölbchen mit der doppelt gebogenen Röhre, setzt den Wachspropf auf und wägt den ganzen Apparat genau ab. Hierauf saugt man bei s in Pausen von 5 zu 5 Minuten Luft aus dem Apparate, was zur Folge hat, dass etwas von der Schwefelsäure von B nach A tritt, die auf das darin befindliche Karbonat zersetzend einwirkt und Kohlendioxyd frei macht, das durch die Schwefelsäure tretend bei s entweicht. Ist das Karbonat in A vollkommen zersetzt, was man daran erkennt, dass beim erneuten Auffließen von Säure keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet, so beseitigt man den Wachsverschluss und aspiriert bei s, bis alles Kohlendioxyd aus dem Apparate verdrängt und durch atmosphärische Luft ersetzt ist. Alsdann wägt man den Apparat wieder genau, inkl. Wachspropf und berechnet den Gewichtsverlust als Kohlendioxyd. Die Resultate sind recht genau. Will man die Kohlensäurebestimmung nach dieser Methode ausführen, um den Alkaligehalt von Alkalikarbonaten zu bestimmen, so müssen diese stets als Monokarbonate vorliegen oder durch vorheriges Glühen in solche umgewandelt werden. — b) Der Geisslersche Apparat kommt in verschiedenen Abänderungen im Handel vor, er erscheint handlicher konstruiert als der vorhergehende, giebt aber keine genaueren Resultate als dieser und hat den Nachteil geringerer Stabilität, so dass er in einen entsprechend geformten Dreifuss eingesetzt werden muss; da bei ihm die zersetzende Säure Salzsäure ist, so eignet er sich auch zur Kohlensäurebestimmung in den Karbonaten, deren Base mit Schwefelsäure eine unlösliche Verbindung eingeht. Fig. 140 ist die Abbildung des Apparates. A ist der Kolben zur Aufnahme des Karbonats, B wird zu $\frac{2}{3}$ mit konzentrierter Schwefelsäure, C mit Salzsäure beschickt. C ist in die Mündung des Kölbchens A dicht eingeschliffen und ragt mit dem verjüngten Ende bis zum Boden von A; es hat die Form einer Pipette und wird durch einen Kork geschlossen, durch dessen Bohrung ein Luftrohr v bis zum verjüngten

Ende geschoben ist, wo es gleichzeitig den Verschluss der Pipette bildet. Dieses Luftrohr (v) wird, wie dasjenige beim Will-Freseniuschen

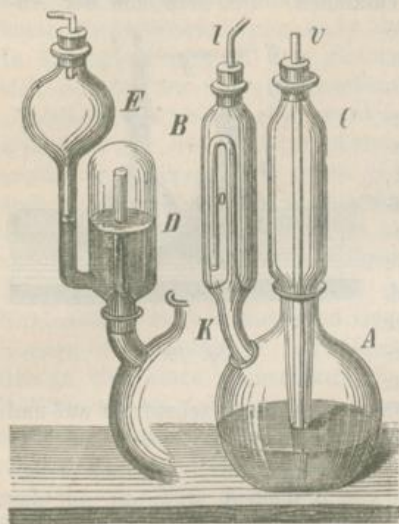


Fig. 140.
Geisslerscher Kohlensäurebestimmungsapparat. $\frac{1}{2}$ lin. Grösse.

Weilers Apparat (Fig. 141) Bunsensche Kohlensäureapparat.

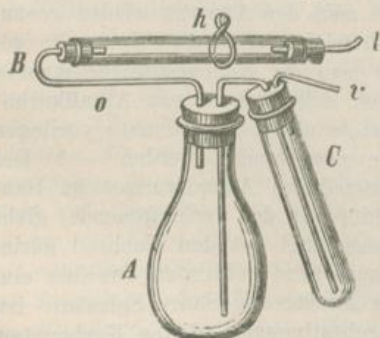


Fig. 141.
Weilerscher Kohlensäurebestimmungsapparat. $\frac{1}{3}$ lin. Grösse.

Trocknen von Kohlensäure verwendet. Noch einfacher wird dieser Zweck erreicht, wenn man der Calciumchloridlösung beim Abdampfen Salmiak zusetzt. — 4. Massanalytische Bestimmung der Kohlensäure nach alkalimetrischen Grundsätzen. Dieselbe lässt sich vor-

Apparate, mit einem Wachsstopfen verschlossen, der bei den Wägungen nicht vergessen werden darf. Bei momentaner Öffnung des Ventil- und Luftrohrs v fließt die Salzsäure zum Karbonat und macht daraus das Kohlendioxyd frei, das seinen Weg durch K und das abwärts gekrümmte Rohr o nimmt und bei l entweicht. Da bei einer etwas lebhaften Kohlensäureentwicklung eine Spur Schwefelsäure aus dem Luftrohr l mit fortgeschleudert werden könnte, so hat man dem die Zurückhaltung der Feuchtigkeit bezweckenden Schwefelsäurebehälter auch die in D und E veranschaulichte Einrichtung gegeben. Im übrigen kommen bei dem Gebrauche des Apparates die gleichen Kautelen in Betracht, wie sie unter a beim Will-Freseniuschen Apparate genannt wurden.

ist im Principe dasselbe wie der Beide unterscheiden sich von den vorhergenannten dadurch, dass die Feuchtigkeit nicht durch Schwefelsäure, sondern durch ein mit dem Apparat verbundenes und damit gewogenes Chlorcalciumrohr zurückgehalten wird. Das zur Füllung dieses Rohres dienende Calciumchlorid darf nicht im geringsten alkalisch reagieren, was bisweilen der Fall ist, wenn dasselbe zu stark erhitzt worden war. In diesem Falle muss man das Calciumoxyd durch längeres Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd in Karbonat verwandeln, bevor man das Calciumchlorid zum

zug
sch
säu
kan
der
aus
we
Me
vor
sel
od
Me
sal
Su
de
gie
zie
Ka
au
du
U-
de
nu
ge
Ch
ül
w
C
g
ca
C
g
V
k
e
d
f
s
F
d
T
r
l
a

zugsweise auf Monokarbonate anwenden und wird mittelst Normal-
schwefel-, -salpeter- oder -oxalsäure ausgeführt. Jeder *ccm* Normal-
säure entspricht 0,022 *g* Kohlendioxyd. — 5. Bei Monokarbonaten
kann man auch in der Weise verfahren, dass man die Lösungen
derselben, je nach deren Gehalt, mit einem Baryum- oder Calciumsalz
ausfällt und das ausgeschiedene Karbonat nach dem Auswaschen ent-
weder acidimetrisch nach 4. oder auf sonst eine der angegebenen
Methoden bestimmt. Liegen Sesqui- oder Bikarbonate zur Bestimmung
vor, so maceriert man die Substanz oder vermischt die Lösung der-
selben mit überschüssiger Ammoniumsalzlösung (wie Ammoniumnitrat
oder -sulfat) die man mit einer dem Ammoniakgehalte gleichwertigen
Menge von freiem Ammoniak versetzt hat und fällt mit Baryum-
salz als Baryumkarbonat, das man entweder acidimetrisch oder als
Sulfat gewichtsanalytisch bestimmen kann. — 6. Bestimmung aus
der Gewichtszunahme eines vorgelegten Absorptionsrohrs. Diese
gibt die genauesten Resultate, erfordert aber zu ihrer Ausführung einen
ziemlich komplizierten Apparat. Auch hier wird das Karbonat in einem
Kolben, der auf einer erwärmbaren Platte steht, durch Salzsäure (event.
auch durch Salpetersäure) zersetzt und das entwickelte Kohlensäuregas
durch einen von Kohlensäure befreiten Luftstrom durch ein System von
U-förmigen Röhren gesogen, die auf folgende Weise beschickt sind: In
der der Kohlensäureentwicklung zunächst liegenden Röhre befindet sich
nur in der unteren Biegung etwas Chlorcalcium, die darauf folgende ist
ganz damit angefüllt; eine weitere ist, um etwa mit entweichendes
Chlorwasserstoffgas zu binden, mit Bimssteinstücken gefüllt, die mit
überschüssiger konz. Kupfervitriollösung getränkt und bis zur Ent-
wässerung des letzteren erhitzt worden sind. Dieser folgt wieder ein
Chlorcalciumrohr und nun kommen zwei kleinere, mit Natronkalk und
gegen den Austritt der Gasströmung mit einer Schicht trockenen Chlor-
calciums gefüllte Röhren, die zur Absorption der von Feuchtigkeit und
Chlorwasserstoff befreiten Kohlensäure bestimmt und vor dem Versuch
genau gewogen worden sind. Zur Vermeidung, dass vom Aspirator her
Wasserdampf oder Kohlensäure in die Absorptionsröhren zurücktreten
können, ist zwischen diese und den Aspirator noch eine U-förmige Röhre
eingeschaltet, deren einer Schenkel Natronkalk, der andere Chlorcalcium
enthält. Die Absorption in den Natronkalkröhren macht sich durch eine
deutlich wahrnehmbare Erhitzung bemerkbar, in der man einen Massstab
für den Gang der Absorption in der Hand hat. Die Resultate sind
sehr genau und die basischen Bestandteile des Karbonats bleiben in dem
Entwicklungskolben in einer Form zurück, dass sie ohne weiteres zu
den übrigen Bestimmungen verwendet werden können. — 7. Die
Trennung des Kohlendioxyds vom Schwefeldioxyd bewerkstelligt
man, indem man das letztere durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte
Lösung von Kaliumdichromat absorbieren lässt und das Kohlendioxyd
an Kaliumhydroxyd bindet. — 8. Schwefelwasserstoff kann man

einem Gemisch desselben mit Kohlendioxyd durch Silbernitrat oder Cuprisulfat entziehen.

Kohlensäure als Gift und Nachweis derselben. Die Kohlensäure kommt bekanntlich in kleinen Mengen als ein normaler Bestandteil in der atmosphärischen Luft vor. Der Gehalt derselben beträgt durchschnittlich 0,04 Vol.-Proz., er wird aber durch die verschiedenen natürlichen Kohlensäurequellen, unter denen die Respiration der Tiere eine Hauptrolle spielt, beständig beeinflusst und ist in schlecht ventilirten Schulräumen schon zu 0,72 Proz., in Kasernen zu 1 Proz. gefunden worden. In vollkommen abgeschlossenen Räumen hat man den Kohlensäuregehalt durch den Atmungsprozess schon bis zu 10 Proz. steigen sehen, infolge der Verbrennung von organischen Substanzen sogar bis zu 12 Proz. Bei einem über dieses Mass hinausgehenden Kohlensäuregehalt hört der Verbrennungsprozess auf, was man am besten daran sieht, dass eine brennende Kerze in einer solchen Atmosphäre erlischt. Bezüglich des kleinsten Gehaltes der Luft an Kohlensäure, bei dem schon ein störender Einfluss auf die Respiration wahrnehmbar ist, gehen die Angaben auseinander. Man behauptet, dass schon bei einem Gehalte von 1 Proz. Unbehagen stattfindet und dass längere Zeit fortgesetztes Einatmen einer solchen Luft chronische Vergiftungserscheinungen bewirken könne. Nach anderen Angaben soll bei einem Gehalt von 2 Proz. das Atmen erschwert sein und eine gewisse Unbehaglichkeit eintreten. Ich habe die Luft von Mineralwasserfabriken schon wiederholt auf ihren Kohlensäuregehalt geprüft selbst bei einem Durchschnittsgehalte von 4 Vol.-Proz. keine Klagen der darin beschäftigten Arbeiter gehört und mich selbst längere Zeit in der betreffenden Atmosphäre aufgehalten, ohne irgend einen störenden Einfluss auf die Atmung wahrnehmen zu können. Als Maximalgehalt, bei dem die Respiration noch einige Zeit möglich ist, kann man 10 Proz. annehmen. Die schädliche Wirkung der Kohlensäure erklärt man sich so, dass dem Blute, das unter gewöhnlichen Umständen nicht mit Kohlensäure gesättigt ist, beträchtliche Mengen dieses Gases zugeführt werden, wodurch die Abgabe der im Blute gebildeten Kohlensäure gehemmt wird. — Als Gegenmittel bei Kohlensäurevergiftung wendet man an: frische Luft, kalte Begiessungen, Anregung zum Atmen, Riechen an verdünntem Salmiakgeist. Als Symptome bei einer leichten Intoxikation treten auf: Kopfschmerz (ein Gefühl, als ob sich das Gehirn von seiner Umhüllung gelöst hätte), Ohrensausen, Schwindel, Übelkeit, oft aber auch Aufregung, Lustigkeit und Berauschungszustand, darauf Mattigkeit und Schlafsucht. Der Druck im Kopfe dauert gewöhnlich ein bis zwei Tage. Bei einer heftigen Vergiftung tritt nach ganz kurzem Übelsein sofort Besinnungslosigkeit und einige Momente später der Tod ein. Der Leichenbefund ergibt meist (nicht in allen Fällen) strotzende Blutgefäße des Kopfes und der Brust, stark gerötete Lungen und ein dunkelrotes Blut; das Gesicht erscheint bleifarben. — Der chemische Nach-

weis einer stattgehabten Kohlensäurevergiftung kann direkt nicht erbracht werden, da Kohlensäure ein normaler Bestandteil (bis zu 30 Vol. Proz.) des Blutes ist. Auch sind die Veränderungen, die das Blut durch abnorme Kohlensäurezufuhr erleidet, so wenig charakteristisch, dass man daraus keinen sicheren Schluss auf eine Kohlensäurevergiftung ziehen kann. Dagegen tritt häufig die Frage an den Chemiker heran, den Kohlensäuregehalt der Luft in einem Raume, in dem etwa Vergiftung stattgefunden haben kann, zu bestimmen. Man erreicht diesen Zweck entweder gewichtsanalytisch, indem man ein bestimmtes Volumen der betreffenden Luft mittelst einer Aspiratorvorrichtung durch eine mit Natronkalk gefüllte und zuvor gewogene Röhre leitet und die Gewichtszunahme ermittelt, wobei man selbstverständlich vor der Absorptionsröhre eine mit Schwefelsäure und Bimsstein oder mit Phosphorsäureanhydrid beschickte Röhre einschalten muss, um den Wassergehalt der Luft zurückzuhalten. Oder man entnimmt der zu untersuchenden Luftschicht ein bestimmtes Volumen, lässt so rasch als möglich ein gemessenes Volumen Barytwasser von bekannter Alkalinität zufließen, schüttelt kräftig durch, giebt die milchig gewordene Flüssigkeit so rasch als möglich auf ein Faltenfilter und bestimmt in einem aliquoten Teile des Filtrates die Alkalinität mittelst Normalsalzsäure. Berechnet man die hierzu erforderliche Zahl der *ccm* auf das ganze Volumen des angewendeten Barytwassers und zieht die so gefundene Zahl von der auf ein gleiches Volumen des Barytwassers erforderlichen Zahl der *ccm* Salzsäure ab, so ergiebt die Differenz eine der Kohlensäure der zum Versuch genommenen Luftmenge äquivalente Menge von Salzsäure. 1 *ccm* der Normalsalzsäure entspricht auf diese Weise 0,022 Kohlendioxyd. Die Entnahme des Luftvolumens geschieht am besten in der Weise, dass man in eine etwa 5 bis 10 Liter fassende, genau ausgemessene und mit einem Gummi- oder Glasstöpsel verschliessbare trockene Flasche mit einem Blasebalg, dessen Rohr man soweit verlängert hat, dass es bis zum Boden der Flasche reicht, ungefähr 5 Minuten lang von der zu untersuchenden Luft einbläst und so die vorher in der Flasche enthaltene Luft verdrängt. Das Volumen des zugesetzten Barytwassers muss man von der Gesamtkapazität der Flasche abziehen und an dem Volumen noch die üblichen Korrekturen für die herrschende Temperatur und den Barometerstand vornehmen.

Gelegenheiten zu Kohlensäurevergiftungen bieten sich häufig. Da im Erdboden, speziell in vulkanischem Boden, unterirdische Kohlensäureentwicklung stattfindet, so enthalten Höhlen, Schachte, Brunnen, Minen, Keller oder Erdspalten in solchen Gegenden oft eine Luft, die so reich an Kohlensäure ist, dass kleinere Tiere sofort bewusstlos werden, ja sterben. In Kellerräumen, in denen grössere Mengen von in Gährung befindlichen Substanzen enthalten sind, häuft sich ebenfalls öfter die Kohlensäure in einer Menge an, die die Respiration unmöglich macht etc., wie dies schon eingangs erwähnt worden ist. Die Unglücksfälle, die

schon durch das Einatmen von Kloakenluft, die ebenfalls grosse Mengen von Kohlensäure enthält, aufgetreten sind, sind mehr auf Konto des in dieser Luft gleichfalls vorhandenen giftigen Schwefelwasserstoffgases zu schreiben.

Knochenkohle, gebranntes Elfenbein, Spodium (*Ebur ustum*) wird bei der trockenen Destillation der Knochen als Rückstand erhalten und besteht aus den Mineralbestandteilen derselben und Kohlenstoff in feiner Zerteilung. Die Knochenkohle bleibt in der Form der Knochen zurück und kommt je nach der technischen Anwendung in gekörntem oder gepulvertem Zustande im Handel vor. Sie ist häufigen Verfälschungen ausgesetzt, wie z. B. mit schon gebrauchter Knochenkohle, mit den verkohlten Knochen aus Leimsiedereien, Torfkohle, Braunkohle, Schieferkohle und der Kohle verschiedener bituminöser Mineralien. Eine gute frische Knochenkohle, wie sie in der Zuckerfabrikation zur Entfärbung und Entkalkung der Zuckerlösungen verwendet wird, bildet linsen-, erbsen- bis bohnergrosse Stückchen, deren Kanten und Ecken nicht abgeschliffen erscheinen. Sie muss von matt tiefschwarzer, auf dem frischen Bruche sammetschwarzer Farbe sein und soll, unter der Lupe betrachtet, rauh und nicht glattflächig erscheinen. Ein gerütteltes Liter der gekörnten Knochenkohle soll etwa 730 bis 780 g wiegen, je nachdem sie mehr grossporigen oder dichteren Knochen entstammt. *) Eine schon gebrauchte Knochenkohle bildet an den Ecken und Kanten mehr oder weniger abgeschliffene, glatte Stücke, die nicht sammetschwarz, sondern mehr grauweiss sind und sich beim Betrachten mit der Lupe meist glattflächig erweisen. Das spez. Gewicht einer solchen Kohle ist wesentlich höher; ein Liter davon wiegt über 780, selbst bis zu 1200 g. Auch eine Verfälschung mit verkohltem Bitumenschiefer und anderen mineralischen Zusätzen giebt sich durch ein erhöhtes spez. Gewicht zu erkennen, so dass man eine Knochenkohle von der das Liter über 800 g wiegt, fast durchweg als verdächtig bezeichnen kann. Eine bräunliche oder rötlich-schwarze Färbung der Knochenkohle rührt von unvollständiger Glühung her, eine bläulichgraue oder gar weisslich-schwarze Kohle ist kohlenstoffarm und „überbrannt“, d. h. es war während der Verkohlung der Luftzutritt nicht genügend abgehalten; auch alte, an der Luft verwitterte, sowie die aus Leimsiedereien abfallenden Knochen geben eine derartige Kohle. Ist die Kohle mit leichten, blasigen und glänzenden Kohlenteilchen untermischt, so können diese von mitverbrannten Fettsubstanzen herrühren oder aber es können schon gebrauchte, mit Zucker getränkte und wieder geglühte Knochenkohlen sein.

*) Die entfärbende Kraft einer Knochenkohle steht zu ihrer feinen Zerteilung in direktem Verhältnis, eine gröbere Kohle, in etwa linsengrossen Stücken lässt sich aber wieder beleben und für denselben Zweck mehrmals verwenden.

Die chemischen Bestandteile bewegen sich nicht innerhalb bestimmt fixierter Grenzen, da ja schon die Knochen verschiedener Körperteile und verschiedener Tiere in ihrer chemischen Zusammensetzung bekanntlich variieren. Man rechnet zu den normalen Bestandteilen einer guten Knochenkohle die folgenden:

Kohlenstoff (einschliesslich des in Form von Cyan an Stickstoff gebundenen)	9 bis 14	Proz.
Tricalciumphosphat	65	„ 80 „
Magnesiumphosphat	1	„ 1,5 „
Calciumkarbonat	6	„ 9,5 „
Natriumchlorid	0,3	„ 0,6 „
Ferrooxyd	0,15	„ 0,4 „
Schwefel, Alkalien und Calciumfluorid	0,5	„ 2,0 „
Kohlensäure, Ammoniak und sonstige gasförmige Verbindungen	0,05	„ 0,15 „
Silikate und Sand	0,5	„ 1,5 „
Feuchtigkeit	2	„ 5 „

Man nimmt die Knochenkohle in dem Feuchtigkeitszustande zur Untersuchung, wie sie sich in einer Durchschnittsprobe der gerade vorliegenden Menge entnehmen lässt und bestimmt darin:

a) den Wassergehalt, indem man etwa 100 g der Knochenkohle in einer Porzellanschale einen Tag lang bei einer 30⁰ nicht übersteigenden Temperatur stehen lässt und die Gewichts Differenz ermittelt. Beträgt der so gefundene Feuchtigkeitsgehalt wesentlich mehr als 3 Proz. so ist eine absichtliche Beschwerung mit Wasser wahrscheinlich.

b) Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes werden etwa 2,5 g der lufttrocknen Kohle bei 200⁰ vollkommen ausgetrocknet, gewogen, mit spirituöser Lösung von Ammoniumnitrat in einer flachen Platinschale eingetrocknet und geglüht. Resultiert hierbei eine noch grau gefärbte Asche, so trocknet man sie nochmals mit spirituöser Ammoniumnitratlösung ein und glüht abermals, wobei ein öfteres Umwenden der Asche mit einem Metalldraht die Verbrennung des Kohlenstoffs wesentlich fördert. Die Gewichtsabnahme zwischen dem Aschengewicht und dem der (bei 200⁰ getrockneten) Knochenkohle giebt den Kohlenstoffgehalt der in Arbeit genommenen 2,5 g an. Die Asche beträgt bei einer guten Knochenkohle höchstens 86 Proz., obgleich der Kohlenstoffgehalt in der Wirklichkeit nur 9 bis 11 Proz. ausmacht. Der Grund dieser Differenz erklärt sich durch den von der Kohle absorbierten Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, die zusammen bis zu 5 Proz. betragen können. Eine gelbe oder rötliche Asche deutet auf Verfälschung der Knochenkohle mit verkohlten Mineralien.

c) Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kalkerde und Phosphorsäure, oder des Calciumphosphates. Diese Bestimmung dient entweder zur Identifizierung einer Kohle als Knochenkohle oder auch zur Ermittlung des Dungwertes einer Kohle. Behufs Ausführung

derselben werden ca. 2,5 g der lufttrockenen, feingepulverten Knochenkohle zweimal mit je 12 *ccm* 25proz. Salzsäure einige Stunden digeriert und eine Viertelstunde gekocht oder auch der sub b resultierende Aschenrückstand durch Digestion mit 10 *ccm* 25proz. Salzsäure in Lösung gebracht, in beiden Fällen die filtrierte Lösung mit 1 bis 2 *ccm* Salpetersäure versetzt und zur Entfernung des Säureüberschusses eingedampft. Der Rückstand wird mit Ammoniumacetat und, falls eine nicht stark ausgesprochene saure Reaktion vorhanden ist, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und aufgeköcht. Hierbei scheidet sich Ferriphosphat aus, das auf einen Filter gesammelt, gut gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Das Gewicht des Glührückstandes, das 0,75 Proz. der angewandten Kohle nicht überschreiten soll, wird durch Multiplikation mit 0,47195 auf Phosphorpentoxyd, mit 1,026403 auf Tricalciumphosphat oder mit 0,736 auf Magnesiumpyrophosphat berechnet. Häufig findet keine Fällung von Ferriphosphat statt. In diesem Falle wird die Flüssigkeit oder auch das Filtrat vom Ferriphosphat mit einem Überschuss von Ammoniumoxalatlösung versetzt, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und nach dem schwachen Glühen in einer Atmosphäre von Ammoniumkarbonat als Calciumkarbonat gewogen oder auch durch 10 Minuten langes Erhitzen zur Weissglühhitze in Ätzkalk verwandelt und als solcher gewogen. Hat man als Calciumkarbonat gewogen, so rechnet man dasselbe durch Multiplikation mit 0,56 in Calciumoxyd um. Der Gehalt einer guten Knochenkohle an Kalk, als Karbonat gerechnet, soll höchstens ca. 82 Proz. betragen. Aus dem Filtrate vom Calciumoxalat fällt man, nachdem man dasselbe stark ammoniakalisch gemacht hat, die Phosphorsäure durch Magnesiamischung und wägt dieselbe als Magnesiumpyrophosphat. Das Gewicht der Phosphorsäure soll höchstens 58 Proz. der Knochenkohle betragen, kann aber bei einer kohlenstoffreichen sowie bei einer bereits gebrauchten Kohle bis auf 46 Proz. heruntergehen. Das Gewicht des Magnesiumpyrophosphats wird durch Multiplikation mit 1,3946 in Tricalciumphosphat umgerechnet. Man kann die Phosphorsäure in der essigsäuren Lösung auch durch Titrieren mit normierter Uranlösung bestimmen.

d) Bestimmung der absorbierten Kalkerde. Die Knochenkohle schlägt bei ihrer Anwendung zur Entfärbung und Entkalkung von Zuckerlösungen auf ihrer Oberfläche Kalkerde nieder, die an der Luft in Calciumkarbonat übergeht. Dieses Calciumkarbonat wird der Knochenkohle bei der sog. Wiederbelebung durch Salzsäure entzogen; man darf aber nicht mehr Salzsäure hierzu anwenden als gerade zur Lösung der absorbierten Kalkerde nötig ist, da andernfalls auch das als normaler Bestandteil in der Knochenkohle vorhandene Calciumkarbonat, sowie das Calciumphosphat in Lösung gingen, welche die physikalischen Eigenschaften der Knochenkohle zum Teil bedingen. Man kann die dazu erforderliche Salzsäuremenge nur ermitteln, wenn die Menge des absor-

bierten Calciumkarbonats bekannt ist. Es sind verschiedene Bestimmungsmethoden hierfür angegeben, von denen jedoch die meisten nur sehr ungenügende Resultate geben. 1. Die Schattensche Methode beruht auf der irrigen Annahme, dass eine 7,5proz. Essigsäure nur den absorbierten Kalk löse. Zu ihrer Ausführung ist ein Aräometer (Kalkwage) konstruiert, dessen Grade den Calciumkarbonatgehalt direkt in Prozenten angeben. Die zu der Probe zu verwendende Essigsäure muss so verdünnt sein, dass das Aräometer in derselben gerade bis zum Nullpunkt einsinkt. Die Probe selbst wird so ausgeführt, dass man 120 g der gepulverten Kohle mit 240 g der verdünnten Essigsäure übergiesst, 15 Minuten lang bei 60 bis 70° digeriert, nach dem Erkalten das Gewicht wieder durch Zusatz von der verdünnten Essigsäure ergänzt und filtriert. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen auf 15° mittelst des Aräometers auf seine Dichtigkeit geprüft und an der Skala der Gehalt an Calciumkarbonat in Prozenten abgelesen. Hatte man, was bei sehr kalkreichen Kohlensorten empfehlenswert ist, nur 60 g Knochenkohle in Arbeit genommen, so hat man die Grade des Aräometers zu verdoppeln. Die auf diese Weise gewonnenen Resultate kommen der Wirklichkeit nur wenig nahe. — 2. Die Ottosche Methode besteht darin, dass man 50 g der gepulverten Knochenkohle mit 200 *ccm* Wasser zum Kochen erhitzt und in die kochende Flüssigkeit aus einer Bürette Normalsalzsäure eintreten lässt bis zur sauren Reaktion, was man am besten auf die Weise ermittelt, dass man die Flüssigkeit einige Augenblicke vom Feuer nimmt und nach dem Absitzen mit Lackmuspapier prüft. Verdampfendes Wasser ist von Zeit zu Zeit zu ergänzen. 1 *ccm* der Normalsalzsäure entspricht 0,05 g Calciumkarbonat oder bei Verwendung von 50 g Substanz 0,1 Proz. Die Resultate sind nicht genau, weil auch das ursprünglich in der Knochenkohle enthaltene Calciumkarbonat zum Teil von der Säure zersetzt wird. — 3. Gasometrische Ermittlung des Kohlendioxydes mittels des Scheiblerschen Apparates. Hierzu wird zunächst sämtlicher von der Kohle absorbierter Kalk durch Eintrocknen mit Ammoniumkarbonat kohlensäuer gemacht und das überschüssige Ammoniumkarbonat durch Erhitzen verjagt. Da bei der darauf erfolgenden Behandlung mit Salzsäure sämtliches, auch das ursprünglich vorhandene Calciumkarbonat zersetzt wird, so nimmt Scheibler 7 Proz. als normalen Calciumkarbonatgehalt an, der von dem Gesamtergebnis in Abzug zu bringen ist. Der Apparat ist mit Beschreibung und Gebrauchsanweisung, sowie mit den dazu gehörigen Tabellen in jeder grösseren Apparatenhandlung käuflich. Der Ernst Dietrichsche Apparat ist ein Derivat des Scheiblerschen. — 4. Nach der Hagerschen Methode lässt sich sowohl auf mass- als auch auf gewichtsanalytischem Wege die Menge des absorbierten Calciumkarbonates für sich ziemlich genau ermitteln. Dieselbe stützt sich auf folgende Thatsachen: a) Dass eine Ammoniumchloridlösung in der Siedehitze durch Calciumkarbonat umgesetzt wird und sich das gebildete Ammoniumkarbonat mit

den Wasserdämpfen abdestillieren lässt, b) dass die Knochenkohle auch in der Siedehitze des Wassers ein ihrem Absorptionsvermögen entsprechendes Quantum von Ammoniumkarbonat zurückhält, c) dass diese Menge nicht abhängig ist von der bereits absorbierten Kalkerde und d) dass eine Ammoniumchloridlösung die Knochenerde auch in der Siedehitze fast unberührt lässt. Die Bestimmung wird durch Titration ausgeführt

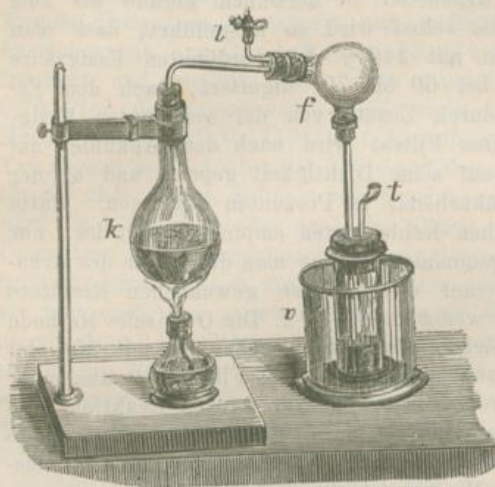


Fig. 142.

mörser zu einem grüblichen Pulver zerriebenen Knochenkohle, 2,5 g Ammoniumkarbonat und circa 50 *ccm* Wasser. Man kocht eine Viertelstunde lang und wäscht den Kohlenrückstand durch Dekantation mit kochend heissem Wasser und Filtration durch genetzte Baumwolle so lange aus, bis ein angenäherter, mit verdünnter Salzsäure befeuchteter Glasstab keine weissen Nebel mehr verursacht. Nachdem man die Substanz auf diese Weise in die Lage versetzt hat, sich soweit mit Ammoniumkarbonat zu sättigen, wie dies unter den Versuchsbedingungen möglich ist, bringt man sie samt dem zur Filtration verwendeten Baumwollpfropf in den Kolben zurück, fügt 5 bis 6 g Ammoniumchlorid und 55 *ccm* Wasser hinzu und verbindet den Kolben in der aus obestehender Abbildung ersichtlichen Weise mit der zur Absorption des Ammoniumkarbonats bestimmten Vorlage. In die zur Fortleitung des entweichenden Ammoniakdampfes dienende Röhre schaltet man zweckmässig, um einem Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit vorzubeugen, eine Fangkugel *f* ein, die mit einem durch Quetschhahn verschliessbaren Luftrohr *l* versehen ist. Das von der Fangkugel abwärts gehende Rohr richtet man so in die Vorlage, dass die Mündung ca. 5 *mm* unter das Niveau der Absorptionsflüssigkeit einragt. Die Vorlage selbst muss ca.

geführt und kann in der gleichen Probe, sofern die Kohle kein absorbiertes Calciumsulfat enthält, gewichtsanalytisch kontrolliert werden. Zu berücksichtigen ist, dass sich Calciumkarbonat und Ammoniumchlorid in kochender Lösung in Ammoniumkarbonat und Calciumchlorid umsetzen, während der Prozess beim Erkalten der Flüssigkeit wieder umgekehrt vor sich geht.

Die Methode wird auf folgende Weise ausgeführt: In einen etwa 160 *ccm* fassenden Kolben giebt man 10 g der in einem Porzellan-

60 *ccm* fassen, sie wird in ein grösseres, mit kühl gehaltenem Wasser gefülltes Gefäss *v* eingestellt und mit einem gemessenen Volumen (ca. 6 bis 10 *ccm**) Normalschwefelsäure, die man mit etwas Lackmuskinktur rot gefärbt hat, beschickt. Bei dem Erhitzen des Kolbens hat man darauf zu achten, dass der Inhalt in einem beständigen Kochen erhalten bleibt, damit die Absorptionsflüssigkeit nicht unnötigerweise zurücksteigt. Wenn etwa 40 *ccm* überdestilliert sind, so kann man die Operation als beendet betrachten, man unterbricht dieselbe alsdann, indem man zunächst den Quetschhahn des Luftrohrs *l* öffnet. Schliesslich wird die in der Vorlage enthaltene Flüssigkeit sorgfältig in einen Kolben gespült, behufs Austreibung der in ihr gelöst enthaltenen Kohlen-säure aufgeköcht und der Säureüberschuss zurücktitriert. Jedes *ccm* der von dem überdestillierten Ammoniumkarbonat neutralisierten Normal-schwefelsäure entspricht 0,05 *g* Calciumkarbonat; man erfährt daher, da 10 *g* Substanz genommen waren und das Mol-Gew. des Calciumkarbonats = 100 ist, aus der Zahl der verbrauchten *ccm* die Calciumkarbonat-prozente direkt durch Multiplikation mit 0,5.

In dem Destillationsrückstande kann man die Kalkerde zur Kontrolle noch gewichtsanalytisch bestimmen. Man kocht denselben zu diesem Behufe nochmals unter Zusatz von etwas Ammoniumchlorid, filtriert kochend heiss und wäscht mit kochend heissem Wasser gut aus. Aus dem ammoniakalisch gemachten Filtrat fällt man das Calcium durch Ammoniumoxalat und wägt entweder als Karbonat oder besser als Ätzkalk. Bei einem erheblichen Gehalt der Kohle an Calciumsulfat fällt das Resultat etwas zu hoch aus. Will man die gewichtsanalytische Bestimmung für sich ausführen, so ist die Kohle mit der Ammoniumchloridlösung in einer Porzellanschale mindestens eine Viertelstunde lang zu kochen; eine vorhergehende Sättigung derselben mit Ammoniumkarbonat fällt dabei weg.

5. Bestimmung des Calciumsulfats. Die feingepulverte Knochenkohle wird mit der dreifachen Menge krystallisiertem Natriumkarbonat und der zur Lösung ausreichenden Menge Wasser einige Zeit gekocht, die Flüssigkeit filtriert, der Filtrerrückstand ausgewaschen und im Filtrate die Menge des Sulfates nach dem Übersättigen mit Salpetersäure als Baryumsulfat bestimmt. Die Menge des Baryumsulfats wird durch Multiplikation mit 0,5837 in Calciumsulfat umgerechnet. — Die Bestimmung lässt sich auch volumetrisch ausführen, wenn man die Aufschliessung mittelst titrierter Kaliumkarbonatlösung bewerkstelligt und im Filtrat ermittelt, um wieviel die Alkalinität zurückgegangen ist.

6. Bestimmung des Calciumsulfidgehaltes. Sie geschieht am einfachsten in der Weise, dass man eine gewogene Menge der

*) Sollte sich mehr Ammoniumkarbonat bilden, als die vorgeschlagene Säure zu absorbieren im Stande ist, was man an der eintretenden Blaufärbung der Flüssigkeit merkt, so giesst man durch das trichterförmig erweiterte Rohr *t* ein weiteres gemessenes Vol. Normalschwefelsäure in die Vorlage.

Knochenkohle durch Salzsäure zersetzt, den entweichenden Schwefelwasserstoff in eine Ferrichloridlösung einleitet und das darin entstehende Ferrochlorid durch einen Permanganattiter ermittelt. Das gefundene Eisen giebt mit 0,6464 die entsprechende Menge Calciumsulfid. — Man kann auch die Knochenkohle mit Natriumkarbonatlösung auskochen und das Natriumsulfid im Auszug durch ammoniakalische Zinklösung titrieren, wie dies Seite 223 Band I angeführt ist.

7. Absorptionsvermögen der Knochenkohle für Kalk. Die Bestimmung wird mit einer Calciumsaccharatlösung*) von bekanntem Gehalte (ca. 2 Proz.) ausgeführt, indem man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Knochenkohle in gepulvertem oder gekörntem Zustande, oder auch in grösseren Stücken, in einer verschlossenen Flasche unter bisweiligem Umschütteln zwei Stunden lang damit stehen lässt. Nach dieser Zeit wird filtriert, die Kohle ausgewaschen und in dem Filtrate ermittelt, um wieviel der Kalkgehalt abgenommen hat. Feingepulverte Kohle kann bis zu 50 Proz. Kalkerde fixieren, feingekörnte bis zu 35 Proz. und dieselbe Kohle in bohngrossen Stücken nur ca. 18 Proz. Das Absorptionsvermögen steht mithin in einer direkten Beziehung zum Feinheitsgrad, in dem die Kohle angewendet wird. Wiederbelebte Kohle zeigt ein geringeres Absorptionsvermögen.

8. Entfärbungsvermögen der Knochenkohle. Es existieren für diesen Zweck verschiedene Instrumente, der Decolorimeter von Ventzke und das Chromoskop von Stammer. Im allgemeinen ist das Entfärbungsvermögen einer Knochenkohle um so grösser, je mehr Kalkerde dieselbe zu absorbieren im Stande ist.

9. Die Stickstoffbestimmung in der Knochenkohle ist nur da von Wert, wenn es sich um Ermittlung des Dungwertes handelt. Der Stickstoff ist darin zum Teil in Form von Cyan, zum Teil von absorbiertem Ammoniak enthalten. Durch Kalihydrat wird der gesamte Stickstoff, wie dies unter „Guano“ angegeben ist, als Ammoniak ausgetrieben und kann derselbe auf diese Weise bestimmt werden.

Brennmaterialien. Bestimmung des Heizeffektes derselben. Die wichtigsten, hier in Betracht kommenden Körper sind: Holz, Holzkohle, Torf, Torfkohle, Braunkohle, Steinkohle, Kohks, Anthracit, Petroleum, Leuchtgas etc.

Die bei der Verbrennung der gleichen Menge eines und desselben Heizmaterials frei werdende Wärmemenge ist stets gleich gross, die Verbrennung mag in der atmosphärischen Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Luftdruck stattfinden.

*) Man bereitet dieselbe, indem man 100 g Zucker in 300 ccm Wasser löst und die Lösung mit 30 g Ätzkalk, den man zuvor in Hydrat verwandelt hat, mehrere Minuten lang kocht. Der Calciumgehalt der filtrierten Lösung wird durch Titrieren mit Normalschwefelsäure bestimmt und auf das gewünschte Mass eingestellt.

Die sogenannte Verbrennungswärme, das heisst die Wärmemenge, die beim Verbrennen der Gewichtseinheit eines Körpers frei wird, ist für die verschiedenen Körper eine verschiedene; Wasserstoff giebt z. B. beim Verbrennen eine sechsmal grössere Wärmemenge aus, als das gleich grosse Gewicht Braunkohle. Als Mass zur Vergleichung verschiedener Wärmemengen hat man eine Wärmeeinheit oder Calorie angenommen; es ist dies diejenige Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Temperatur von 1 *kg* Wasser um 1° der Celsius'schen Thermometereinteilung zu erhöhen. Der Heizeffekt eines Brennstoffs wird bemessen durch die Zahl von Wärmeeinheiten, die beim Verbrennen der Gewichtseinheit des brennbaren Körpers in Freiheit gesetzt werden. Dieser Heizeffekt wird entweder durch den direkten Versuch bestimmt und empirischer oder faktischer Heizeffekt genannt im Gegensatz zu dem aus der chemischen Zusammensetzung des Brennmaterials durch Rechnung ermittelten theoretischen Heizeffekt.

Bestimmung des faktischen Heizeffektes auf kalorimetrischem Prinzip. Sie geschieht gewöhnlich durch Übertragung der Wärme auf Wasser. Bedient man sich hierzu eines gut konstruirten Dampfapparates, so erhält man als Resultat den nutzbaren Heizeffekt. Das Brennmaterial wird in diesem Falle, wenn es nicht gleichartig durch seine Masse ist, gehörig durchmischt, ferner getrocknet und gewogen in Anwendung gezogen. Man nimmt zweckmässig von mehreren Versuchen, bei denen man genau die gleichen Bedingungen einhalten muss, das Mittel. Unter diesen Bedingungen sind in erster Linie hervorzuheben, dass der Dampf jedesmal unter derselben Spannung entlassen und auch die Füllung des Dampfkessels in gleicher Art erhalten, besonders das Speisewasser in gleich bleibender Menge und von der gleichen Temperatur zugegeben werden muss. Die erzeugte Wärmemenge wird einerseits aus dem Gewicht des gebildeten Kondensationswassers, andererseits aus der

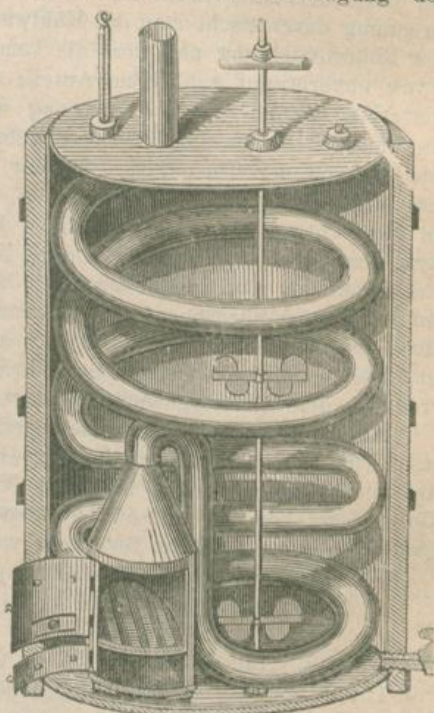


Fig. 143.
Heisswasserkalorimeter ($\frac{1}{2}$ nat. Grösse.)

Kesselfüllung und der Quantität des zugeführten Speisewassers berechnet. Für Versuche im kleinen hat man Kalorimeter von verschiedener Konstruktion, ein solches von einfacherem Bau veranschaulicht Fig. 143. Es besteht im wesentlichen aus einem kleinen, zur Aufnahme des Brennmaterials bestimmten Herde, der in einem ziemlich geräumigen, zur Vermeidung der Ausstrahlung mit einem schlechten Wärmeleiter (Holz) umgebenen metallenen Behälter angebracht ist. Die Verbrennungsgase werden durch einen verkehrt trichterförmigen Aufsatz aufgefangen und durch ein schlangenförmiges Rohr, das mit einer genau bekannten Menge Kühlwasser von bekannter Temperatur umgeben ist, weitergeleitet. In das Kühlwasser ragt ein durch eine Öffnung des Deckels eingefügtes Thermometer, durch eine weitere Öffnung ist eine Rührvorrichtung angebracht.

Beim Gebrauch des Apparates wird zunächst der Behälter mit einer dem Gewicht nach bekannten Menge Wasser von gemessener Temperatur beschickt, und auf dem Roste des Herdchens eine gewogene Menge des zu untersuchenden Brennmaterials verbrannt. Nach geschehener Verbrennung durchmischt man das Kühlwasser noch einmal gründlich mittelst der Rührvorrichtung und liest die Temperatur auf dem Thermometer ab. Etwa unverbrannt gebliebene Anteile des in Arbeit genommenen Brennmaterials werden nach Entfernung der Asche gewogen und von dem ursprünglichen Gewicht in Abzug gebracht. Aus der Menge des Kühlwassers und der Temperaturerhöhung, die dasselbe erfahren hat, findet man die Anzahl der Wärmeeinheiten, die von der Verbrennungswärme an das Wasser übergegangen sind. Zur genaueren Bestimmung muss man ferner noch das Gewicht und die Natur der einzelnen Metalle kennen, aus denen der Apparat besteht, um auch noch die von den Metallen aufgenommene Wärmemenge in Rechnung ziehen zu können. Man rechnet diese zweckmässig in Wasserkalorien um, indem man das Gewicht jedes einzelnen Metalls mit seiner spez. Wärme multipliziert und die erhaltenen Produkte dem Wassergewichte hinzurechnet.

Angenommen, das Kalorimetergefäss fasse gerade 100 *kg* Wasser, das Eisenblech desselben habe ein Gewicht von 12 *kg*, das Kupfer ein solches von 10 *kg*; bei dem Versuche sei die Temperatur des Kühlwassers von 15° auf 55° gestiegen und vom Brennmaterial (einer Pechkohle) seien 0,85 *kg* verbrannt worden, so lautet die Rechnung

$$\begin{array}{r} \text{Eisenblech } 12 \times 0,11 \text{ (sp. W. d. E.)} = 1,32 \\ \text{Kupfer } 10 \times 0,1 \text{ (sp. W. d. K.)} = 1,00 \\ \hline 2,32 \end{array}$$

$$2,32 + 100 \text{ kg} = 102,32 \text{ kg Wasser.}$$

102,32 \times 40 = 4092,8 und diese Zahl durch 0,85 geteilt giebt 4815 Kalorien. Auch bei diesen kalorimetrischen Versuchen entnimmt man als Resultat zweckmässig aus mehreren Versuchen den Durchschnitt.

Der Heizeffekt verschiedener Brennstoffe ist nach Dulong (in Wärmeeinheiten ausgedrückt) folgender:

Wasserstoff	34742	Kohlenwasserstoff	
Kohlenstoff		(schwerer)	12032
zu CO verbrennend	1386	„ (leichter)	13205
„ CO ₂ „	7174	Weingeist	6855
Kohlenoxyd	2488	Terpentinöl	10836
Schwefel	2601	Olivenöl	9862
		Äther	9430

Nach anderen Angaben geben

Wasserstoff	34215	Kohlenwasserstoff schwerer	11942
Kohlenstoff (als Holzkohle)	8080	„ leichter	13108
„ (als Diamant)	7777	Kohlenoxydgas	2430

Berechnung des theoretischen (absoluten) Heizeffektes. Dieselbe wird auf Grund der chemischen Zusammensetzung der Brennstoffe ausgeführt. In Betracht kommen a) Kohlenstoff (mit 7174 Kalorien), Wasserstoff (mit 34742 Kalorien), als die beiden verbrennlichen und Heizeffekt erzeugenden Elemente; b) Sauerstoff, um aus dessen Menge die zur Wasserbildung erforderliche Menge Wasserstoff zu berechnen und den Heizeffekt dieser Menge, sowie die durch die notwendige Verdampfung des gebildeten Wassers verbrauchte latente Wärme von obigen Heizwerten in Abzug zu bringen. Das Verhältnis, in welchem der Sauerstoff bei der Wasserbildung Wasserstoff bindet, erfährt man durch Multiplikation seines Gewichtes mit dem Quotienten 0,125; c) der Feuchtigkeitsgehalt des Brennmaterials, da diese Feuchtigkeit beim Verbrennungsprozess verdunstet werden muss und dabei eine Wärmemenge latent macht, die von dem absoluten Heizeffekt in Abzug kommt; man bestimmt diese Feuchtigkeit bei Holz durch Austrocknen von Spähnen im Glycerinbade bei 120 bis 130°; bei Braunkohle im Sandbade bei 150 bis 180°; bei Steinkohle bei circa 200°; d) der Aschengehalt, der keinen Heizeffekt hervorbringt, ebenso der Gehalt an Stickstoff; den letzteren kann man daher bei der Berechnung der Asche hinzuaddieren.

Der Heizeffekt eines zusammengesetzten Körpers ist gleich der Summe der Heizeffekte seiner brennbaren Bestandteile unter Berücksichtigung der oben unter b erwähnten Modalität.

Das Holz besteht im wesentlichen aus Cellulose nebst anderen organischen Substanzen mit relativ höherem Wasserstoffgehalt. Nimmt man die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Hauptbestandteile des Holzes zu 49,46 Proz. Kohlenstoff, 6,34 Proz. Wasserstoff und 44,16 Proz. Sauerstoff (nach Dulong) an, so würde sich der theoretische Heizeffekt desselben, wie folgt, berechnen: Die 44,16 Proz. Sauerstoff binden bei der Wasserbildung 5,52 Proz. Wasserstoff, es bleiben somit noch 0,82 Proz. Wasserstoff im Überschuss. $0,4946 \text{ Kohlenstoff} (\times 7174) = 3546 \text{ Kalorien}$; $0,0082 \text{ Wasserstoff} (\times 34742) = 285 \text{ Kalorien}$. Das Heizvermögen eines wasserfreien Holzes von obiger Zusammensetzung berechnet sich mithin zu $3546 + 285 = 3831 \text{ Kalorien}$. Enthält das gleiche Holz 20 Proz. Feuchtigkeit, so sinkt der Heizeffekt

in erster Linie um diese 20 Proz., ausserdem subtrahiert sich davon noch die Wärme-Menge, die zur Verdampfung dieses Wassers erforderlich ist. Von den oben berechneten 3831 Kalorien gehen mithin noch ab 20 Proz., es bleiben dann 3064 Kalorien, ferner $\frac{540}{5} = 108$ (Verdampfungswärme), so dass schliesslich noch 2956 Kalorien resultieren. Für den Asche- und Stickstoffgehalt kann man in der Regel noch einen Verlust von 2 Proz. annehmen.

Weiches und hartes Holz haben zwar annähernd gleichen Heizeffekt, doch verbrennt das letztere langsamer als weiches. Weiches Holz giebt daher einen starken, aber nicht lange anhaltenden Heizeffekt, das harte einen weniger starken, aber länger anhaltenden.

Die Härte des Holzes und damit auch die langsamere Verbrennung ergeben sich im allgemeinen aus dem spez. Gewichte der Holzarten im lufttrockenen Zustande.

Spezifische Gewichte einiger Holzarten:

	sp. Gew.		sp. Gew.
Weissbuche	circa 0,765	Kiefer	circa 0,550
Eiche	„ 0,700	Tanne	„ 0,480
Esche	„ 0,650	Weide	„ 0,480
Ahorn	„ 0,640	Fichte	„ 0,470
Birke	„ 0,620	Linde	„ 0,435
Rotbuche	„ 0,585	Pappel	„ 0,380

Das Alter eines Holzes übt einen wesentlichen Einfluss auf das spez. Gew. desselben aus, in dem Sinne, dass jüngere Holz stets spezifisch schwerer ist, als altes. Die verschieden darüber gemachten Angaben sind wegen des sehr verschiedenen Wassergehaltes nur schwierig vergleichbar.

Der Wert und auch der Kaufpreis der verschiedenen Brennmaterialien steht zu dem Heizeffekt gewöhnlich in direktem Verhältnisse, sofern nicht besondere örtliche Verhältnisse, Fracht, Arbeitslohn etc. modifizierend einwirken. Da der Kaufpreis der Brennholzarten meist nach dem Volumen derselben (Ster, Klaffer etc.) festgesetzt wird, so muss man, da die kalorimetrischen Bestimmungen dem Gewichte nach ausgeführt werden, den so gefundenen Heizeffekt aus dem spez. Gew. des Holzes auf die Volumeneinheit desselben berechnen, um zu erfahren, wie hoch ein einheitlicher Heizeffekt zu stehen kommt.

Nach Chevandier wiegt ein Kubik-Meter (Ster) lufttrockenen Holzes:

	kg.		kg.
Fichte, Stamm	256	Rotbuche, Stamm	380
Knüppel	283	Knüppel	314
Äste	281	Äste	304
Tanne, Stamm	277	Weissbuche, Stamm	370
Knüppel	312	Knüppel	313
Äste	287	Äste	298

Eiche, Stamm	380	Birke, Stamm	338
Knüppel	317	Knüppel	318
• Äste	277	Äste	269

Die Wärmemenge, die das Holz beim Verbrennungsprozess durch Strahlung abgibt, beträgt circa 0,3 der gesamten Wärmemenge; bei weichem Holz verhältnismässig mehr als bei hartem.

Es folgen nun einige der am häufigsten zur Anwendung gelangenden Heizmaterialien:

Gerberlohe giebt annähernd denselben Heizeffekt wie Holz.

Holzkohle enthält in lufttrockenem Zustande noch ungefähr 10 Proz. Feuchtigkeit (inkl. der verdichteten Gase) und im Durchschnitt 2,5 Proz. Asche. Eine solche Kohle giebt also bei einem Gehalt von 87,5 Proz. reinem Kohlenstoff $(0,875 \times 7174) = 6277$ Kalorien, von welchen die durch die 10 Proz. Feuchtigkeit latent werdenden Wärmeeinheiten $\left(\frac{540}{10}\right) = 54$ Kalorien abgezogen werden müssen.

Das spez. Gewicht der verschiedenen Holzkohlen-Sorten findet man, sofern man den von derselben inkl. der eingeschlossenen Luft eingenommenen Raum als das Volumen der Kohle annimmt, zu folgenden Werten:

Kohle von

	Spez. Gew.		Spez. Gew.
Birkenholz	0,203	Ahornholz	0,164
Eschenholz	0,200	Eichenholz	0,155
Rotbuche	0,187	Birnbaumholz	0,152
Weissbuche	0,183	Ellernholz	0,134
Ulmenholz	0,180	Lindenholz	0,160
Rottanne	0,176		

Bei der Holzkohle wird fast die Hälfte der ganzen bei der Verbrennung entstehenden Wärmemenge durch Strahlung abgegeben.

Torf. Der Feuchtigkeits- und Aschengehalt des Torfs bewegt sich innerhalb so weiter Grenzen, dass sich eine durchschnittliche Zusammensetzung desselben kaum angeben lässt. Ein sehr guter Torf enthält ca. 15 Proz. Feuchtigkeit, 5 bis 7 Proz. Aschenbestandteile und ca. 1,5 Proz. Stickstoff. Derselbe enthält relativ mehr Kohlenwasserstoff als das Holz und enthält — bei 120° getrocknet — 57 Proz. Kohlenstoff, 6 Proz. Wasserstoff und 31,3 Proz. Sauerstoff bei einem Aschengehalt von 5 bis 6 Proz. Der verbrennbare Wasserstoffgehalt desselben beträgt mithin 2,1 Proz. — Knapp fand in einem lufttrockenen Torfe 44,5 Proz. Kohlenstoff, 4,5 Proz. Asche und 16,0 Proz. Wasser. Der Aschengehalt des Torfes geht bei einzelnen Sorten bis zu 2 Proz. herunter. Hinsichtlich des Strahlungsvermögens verhält sich der Torf wie die Holzkohle. — Torfkohle hat einen grösseren Aschengehalt (4 bis 10 Proz.) bei einem Wassergehalt von durchschnittlich 10 Proz. Ihr Heizeffekt berechnet sich wie derjenige der Holzkohle; auch das Strahlungsvermögen ist das gleiche wie bei der letzteren. Eine bei

150° getrocknete Torfkohle ergab bei der chemischen Analyse 73 Proz. Kohlenstoff, 2,5 Proz. Wasserstoff und 14,5 Proz. Sauerstoff, sowie einen Aschengehalt von 10 Proz.

Braunkohle, Lignite. Die Braunkohle ist ein brennbares Mineral, das seine Entstehung in ähnlicher Weise, wie dies bei der Steinkohle der Fall ist, einer früheren Vegetation verdankt. Sie hat ein erdiges, geschichtetes Gefüge und zeigt häufig noch deutlich die Struktur des Holzes, in welchem Falle man dieselbe mit dem Namen Lignit bezeichnet. Die Braunkohle steht etwa in der Mitte zwischen dem Torf und der Steinkohle, unterscheidet sich von dem ersteren durch ihre Textur, von der Steinkohle durch die mehr ins Braune übergehende Färbung; ferner dadurch, dass sie beim Erhitzen in einem Reagiercylinder saure Dämpfe entwickelt, während die von der Steinkohle ausgehenden Dämpfe alkalisch reagieren. Die meisten Braunkohlenarten geben an Kalilauge eine braune Färbung ab. Die Asche der Braunkohle enthält 0,5 bis 2,5 Proz. Alkalikarbonat, während die Steinkohlenasche nahezu frei von Alkaliverbindungen ist. Die hauptsächlichsten als Brennmaterialien Verwendung findenden Braunkohlenarten sind: 1. Lignit, eine holzartige Braunkohle mit noch deutlicher Struktur des Holzes, von brauner bis schwärzlichbrauner Farbe und mattem Glanze; das spez. Gew. desselben schwankt von 1,1 bis 1,8. — 2. Erdige Braunkohle, leicht zerreiblich, erdig, gelbbraun bis schwärzlich-braun, von 1,2 bis 1,5 spez. Gew. — 3. Muschelige Braunkohle (Pechkohle, böhmische Braunkohle) zeigt muscheligen Bruch, ist von schwärzlichbrauner Farbe und glänzend. — 4. Moorkohle. Bei ihr ist die Holzstruktur nicht mehr zu erkennen, sie ist zerklüftet und zerborsten (trapezoidische Trümmer bildend), von flachem oder muscheligem Bruch. — 5. Blättrige Braunkohle von dünnblättrigem Gefüge, wie aus Blättern entstanden. — 6. Papierkohle (Stinkkohle), aus dünnen, biegsamen Blättern bestehend und Überreste von Wassertieren enthaltend. — Eine Braunkohle mit einem Gehalte an Thon und Eisenkies bezeichnet man als Alaunerde, eine solche, die Schwefelkies und viel Sulfat enthält, als Schwefelkohle. Die Wachskohle von Merseburg giebt, wie die Stinkkohle aus der Bonner Gegend, reichlich Paraffin aus.

Der Wassergehalt der frisch geförderten Braunkohle kann bis zu 50 Proz. betragen, derselbe geht bei längerer Lagerung mehr und mehr herunter und beträgt nach Einwirkung anhaltender Sommertemperatur circa 16 Proz. In feuchter Luft zieht die so ausgetrocknete Braunkohle wieder Wasser an (selbst bis zu 10 Proz.). Das Vol.-Gew. bewegt sich zwischen 0,8 und 1,6.

Der Aschengehalt ist sehr verschieden und schwankt zwischen 1 und 50 Proz. Braunkohlen mit mehr als 50 Proz. Asche sowie auch solche mit einem grossen Gehalt an Schwefelkies können kaum als Brennmaterialien verwendet werden.

Die chemische Zusammensetzung der reinen Braunkohle lässt sich

durchschnittlich in Prozenten zu 63 Kohlenstoff, 5 Wasserstoff, 31 Sauerstoff und 1 Stickstoff annehmen, der verbrennbare Wasserstoffgehalt beträgt also 1 bis 1,2 Proz., steigt aber in gewissen Braunkohlensorten bis 2,5 und mehr Prozent. Der durchschnittliche Heizeffekt einer Braunkohle mit 16,6 Proz. Wasser und 10 Proz. Asche lässt sich zu 4350 Kalorien annehmen.

Aus Bruchstücken von Braunkohlen fertigt man sog. Presssteine. Braunkohlenkohls lässt sich nur aus einigen Ligniten und Pechkohlen gewinnen, weil die Braunkohle im allgemeinen die Eigenschaft hat, beim Erhitzen zu kleinen Bruchstücken zu zerfallen.

Steinkohlen sind die fossilen Reste einer untergegangenen Pflanzenwelt. Man findet sie in unendlich vielen Varietäten, die in physikalischer und chemischer Hinsicht mehr oder weniger von einander abweichen und darin sämtlich übereinstimmen, dass ihre Entstehung, die „Steinkohlenformation,“ zwischen die Ablagerung der devonischen Grauwacke und die Zechsteinbildung fällt.

Hinsichtlich des Gefüges unterscheidet man hauptsächlich folgende Varietäten von Steinkohle. 1. Schieferkohle (Blätterkohle oder Glanzkohle), schwarz (oft mit etwas Grau), glänzend, blättrig geschichtet, von unebenem oder unvollkommen muscheligen Bruche. Spez. Gew. 1,2 bis 1,4. — 2. Kännelkohle, schwarz (ebenfalls häufig mit etwas Grau), schwach fettglänzend oder matt, derb, von ebenem oder muscheligen Bruche. Spez. Gew. 1,22 bis 1,28. — 3. Pechkohle (Glanzkohle, Gagat), eine Kohle von sammetschwarzer Farbe, starkem Fettglanze, von dichter Konsistenz, spröde und von grossmuscheligem Bruche. — 4. Russkohle, pechschwarz, fettglänzend bis matt, locker und wie aus sandkorn- oder staubähnlichen Teilen bestehend, daher auf dem Bruche erdig (findet sich meistens in Begleitung der Schieferkohle). — 5. Faserkohle bildet feinfaserige, nicht harte, seidenglänzende Massen, deren schwarze Färbung oft einen Stich ins Graue oder Bräunliche zeigt. Sie ist leicht zerreiblich (findet sich meist nur in dünnen Lagen oder in Schieferkohle eingesprengt). — 6. Grobkohle (Kohlenschiefer), bräunlichschwarz bis schwarz, nur mattglänzend oder matt, dickschiefrig, sehr schwer (wegen hohen Gehaltes an erdigen Bestandteilen und deshalb auch schwer verbrennbar). — 7. Anthracit (muschelige Glanzkohle), eisenschwarz (oder schwach grauschwarz), metallglänzend, derb, auf dem Bruche muscheligen, ohne jede organisierte Struktur. Der Anthracit verbrennt nur schwierig und hinterlässt nur wenig Aschenbestandteile. — 8. Stangenkohle oder stängeliger Anthracit, dem Anthracit ähnlich, aber matter und weniger metallglänzend, porös, stängeligen abgesondert. — 9. Ein für Steinkohle gehaltenes bituminöses Fossil ist Boghead- oder Torbanehill-Kohle, welche circa 0,75 Proz. Alkalien enthält.

Mit Rücksicht auf das Verhalten der Steinkohle bei der Verbrennung unterscheidet man a) Backkohle, die sich in der Hitze unter anfänglichem Erweichen schaumig aufbläht und dann zu einer homogenen,

porösen Masse zusammenbackt. — b) Sinterkohle, eine Steinkohle, die in der Hitze ebenfalls anfänglich erweicht, dann aber, ohne sich aufzublähen, zu einer festen Masse zusammenbackt. — c) Sandkohle. Sie erweicht nicht, ändert auch ihre Form nicht, oder zerfällt in Stücke und verbrennt mit nur geringer Flammenentwicklung, indem sie zu Asche verglimmt oder auch einen pulverigen, kohleartigen Rückstand hinterlässt. — Die Flammenbildung beim Verbrennen der Steinkohle ist nicht allein abhängig von dem Gehalte an überschüssigem Wasserstoff, sondern auch von demjenigen, der mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser bildet. Aus diesem Grunde besprengt man in der Praxis die Steinkohlen behufs Flammenerzeugung mit Wasser, obgleich dadurch die Zahl der Kalorien vermindert wird.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Steinkohlen ist im grossen und ganzen gering, am kleinsten beim Anthracit (ca. 3 Proz. oder ganz fehlend). Als höchster Wassergehalt wurden 12 Proz. ermittelt (bei sächsischer Kohle). Im Durchschnitt kann man den Wassergehalt zu 6 Proz. annehmen.

Der Aschengehalt der verschiedenen Steinkohlensorten ist sehr verschieden und schwankt zwischen 0,5 und 30 Proz., in einigen Sorten kann er sogar bis über 50 Proz. steigen. Sehr viele Steinkohlensorten enthalten Schwefelkies. Die Aschenmenge ist bei der Verbrennung auf Herden stets eine grössere, da unverbrannte Kohlstücke mit der Asche durch den Rost fallen. Im allgemeinen kann man bei Steinkohlen, die bis zu 5 Proz. chemisch bestimmter Asche geben, annehmen, dass die durch den Rost fallende Asche das 4,5fache dieser Zahl beträgt.

Das Verhältniss der chemischen Bestandteile der Steinkohle ist ein sehr variables. Peters fand z. B. folgende Werte:

	Mit langer Flamme brennende Kohlen			Mit kurzer Flamme brennende Kohlen		
	mager	sinternd	backend	mager	sinternd	backend
Kohlenstoff	80,88	83,36	84,79	91,91	90,75	89,02
Wasserstoff	5,25	5,39	5,16	4,04	4,54	5,07
Sauerstoff u. Stickstoff	13,87	11,25	10,05	4,05	4,71	5,91

Knapp giebt folgende Durchschnittszahlen an: Kohlenstoff 79,3, Wasserstoff 4,8, Sauerstoff 7,8, Stickstoff 0,8, Schwefel 7,7, Asche 5,5.

Im allgemeinen lässt sich der durchschnittliche Heizeffekt einer guten trockenen Steinkohle mit 1 bis 3 Proz. Asche zu 7500, bei einem Aschengehalt von 6 bis 9 Proz. zu 7000 und bei einem solchen von 10 bis 13 Proz. zu 6500 Kalorien annehmen.

Der Anthracit ist die kohlenstoffreichste Steinkohlenart, sein durchschnittlicher Kohlenstoffgehalt kann zu 85 Proz., der an verbrennbarem Wasserstoff zu 3 Proz. angenommen werden. Sein Heizeffekt erreicht bei einem Aschengehalt bis zu 5 Proz. durchschnittlich die Höhe von 7500 Kalorien.

Kohks, Coaks. Man versteht darunter die bei der trockenen Destillation der Steinkohle verbleibenden Rückstände, die von den flüchtigen Bestandteilen, sowie auch vom Schwefel fast gänzlich befreit sind. Es werden in der Regel vorzugsweise Backkohlen verwendet. Die Kohks bilden eisengraue, matte oder metallglänzende, mehr oder weniger spröde Massen oder Stücke, welche in feuchter Luft bis zu 5 Proz. Feuchtigkeit aufsaugen. Da die Kohks gewöhnlich durch Übergießen mit Wasser abgekühlt werden, so steigt der Wassergehalt selbst bis zu 20 Proz. — Der Aschengehalt ist in den Kohks selbstverständlich stets ein relativ höherer als in der Steinkohle, er beträgt im Durchschnitt ca. 5 Proz., erreicht aber auch mitunter eine Höhe bis 20 Proz. Als durchschnittliches Verhältniss seiner chemischen Bestandteile kann man folgendes annehmen: Kohlenstoff 90 Proz., Wasserstoff 0,75, Sauerstoff 5, den Rest als Asche. Der Heizeffekt entspricht annähernd 6500 Kalorien.

Wasserstoff, Hydrogenium, $H = 1$. Ein sehr verbreitetes Element, das sich übrigens kaum in freiem Zustande findet. Es bildet einen Hauptbestandteil des Wassers und ist in fast sämtlichen organischen Körpern enthalten. Das Wasserstoffgas ist farb-, geruch- und geschmacklos und ist erst in der neuesten Zeit durch Anwendung hoher Druckkräfte und ganz enormer Temperaturerniedrigung zu einer Flüssigkeit verdichtet worden. Es verbrennt, an der Luft angezündet, mit einer kaum leuchtenden Flamme unter sehr ausgiebiger Wärmeentwicklung zu Wasser. Die Löslichkeit desselben in Wasser ist sehr gering; es ist der leichteste Körper, sein spez. Gew. beträgt 0,06926; 1 Liter wiegt 0,0896, welche Gewichtszahl man bisweilen mit dem Ausdrücke „Krieth“ belegt hat. Mit $\frac{1}{4}$ Vol. Sauerstoffgas gemischt bildet es ein sehr explosives Gasgemenge, das Knallgas, das beim Annähern eines brennenden Körpers unter heftiger Detonation explodiert. Auch ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor bildet ein ähnlich explodierendes Gasgemisch, das schon durch die Einwirkung des Sonnenlichtes zu Chlorwasserstoff verknallt. In chemischer Hinsicht hat der Wasserstoff den Charakter eines kräftigen Reduktionsmittels, vorzugsweise, wenn er in statu nascendi auf reduzierbare Körper einwirken kann, sodann aber auch, wenn er mit gewissen Metalloxyden in erhöhter Temperatur zusammenkommt. Man kann von dieser Eigenschaft in der Analyse Gebrauch machen, wenn es sich darum handelt, den Wasserstoff aus Gemengen mit anderen Gasen zu entfernen; ferner beruht auch die Wasserstoffbestimmung in der Elementaranalyse auf dieser Eigenschaft. An dem Atmungsprozess nimmt der Wasserstoff keinen Anteil, es kön-

nen aber grössere Mengen desselben in der Luft enthalten sein, ohne dass hierdurch ein schädlicher Einfluss eintritt.

Von dem Sumpfgas, mit dem das Wasserstoffgas in gewissen Eigenschaften Ähnlichkeit zeigt, unterscheidet es sich dadurch, dass es mit einer kaum leuchtenden Flamme verbrennt, während die Sumpfgasflamme mehr gelblich und bläulich gesäumt ist. Ferner dadurch, dass die Mischung von Chlorgas und Sumpfgas im zerstreuten Tageslicht neben Chlorwasserstoff noch Chlorsubstitute des Sumpfgases liefert.

Bestimmung des Wasserstoffs. 1. In organischen Verbindungen geschieht dieselbe durch Verbrennen der Substanz mit Cuprioxyd oder Bleichromat und Auffangen des sich bildenden Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohr. — 2. In Gasgemengen lässt sich das Wasserstoffgas ebenfalls durch Verbrennen mit Cuprioxyd bestimmen; man leitet zu diesem Zwecke das Gasgemenge über zum Glühen erhitztes Cuprioxyd und lässt das Wasser von Chlorcalcium absorbieren. Die Analyse des Wassers folgt weiter unten unter „Wasser.“ — 3. In seinen Verbindungen mit Schwefel oder auch in einem Gemenge desselben mit Schwefelwasserstoff geschieht die Bestimmung in letzterem Falle gasometrisch, indem man dem in einer graduierten Röhre abgesperrten Gasgemenge den Schwefelwasserstoff durch Kalihydrat oder durch eine aus fein geschlämtem Manganhyperoxyd und sirupdicker Phosphorsäure geformte Kugel entzieht und den übrig bleibenden freien Wasserstoff misst. Die Anwendung von Kalihydrat ist nur in dem Falle möglich, wenn nicht gleichzeitig auch andere, durch Kali absorbiert werdende Gase zugegen sind. Man kann auch den Schwefelwasserstoff oder das Gemenge desselben mit Wasserstoff der Reihe nach über eine gewogene Menge glühenden Kupfers und dann über erhitztes Cuprioxyd leiten. Die Gewichtszunahme des Kupfers repräsentiert das Gewicht des Schwefels, das Gewicht des Wasserstoffs wird wieder durch die Gewichtszunahme einer eingeschalteten gewogenen Chlorcalciumröhre ermittelt. Das Gewicht des Wassers mal 0,111 giebt die darin enthaltene Menge Wasserstoff. — 4. In Verbindung mit Phosphor oder in einem Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff. Auch diese Bestimmung kann wie die des Schwefels (sub 3) ausgeführt werden, indem man das Gemisch der Reihe nach über heisses metallisches Kupfer und Cuprioxyd leitet. Der Phosphor verbindet sich mit dem metallischen Kupfer zu Phosphorkupfer, der Wasserstoff oxydiert sich auch hier auf Kosten des Sauerstoffs vom Cuprioxyd zu Wasser. Man kann auch das Phosphorwasserstoffgas über erhitztes Cuprochlorid leiten und erhält in diesem Falle neben Phosphorkupfer Chlorwasserstoffsäure. Aus einem Gemenge von Phosphorwasserstoffgas mit anderen gegen Cuprisulfat indifferenten Gasen kann man das erstere auch durch eine Lösung von Cuprisulfat absorbieren lassen und dessen Menge aus der stattfindenden Volumverminderung berechnen. Die Absorption findet in ca. 48 Stunden statt. — 5. Aus

einem Gemische von Wasserstoffgas mit Arsenwasserstoff, sowie auch aus reinem Arsenwasserstoffgas lässt sich das Arsen abscheiden, indem man das betreffende Gasgemisch langsam durch eine warme verdünnte Silbernitratlösung aspiriert. Es findet dabei eine Ausscheidung von metallischem Silber statt, während das Arsen als Trioxyd in Lösung geht.

Wasserstoffoxyd, Wasser findet sich an einer späteren Stelle, auf die hiermit verwiesen sei.

Wasserstoffsuperoxyd, auch Wasserstoffhyperoxyd oder -dioxyd, *Hydrogenium peroxydatum*, HO_2 oder H_2O_2 , bildet in konzentriertem Zustande eine sirupartige Flüssigkeit, ist äusserst wenig konstant und lässt sich in absolut wasserfreiem Zustande kaum darstellen. Es wirkt ätzend, bleicht organische Farbstoffe und giebt seinen Sauerstoffüberschuss überhaupt sehr gerne an andere Körper ab. Es besitzt einen eigenartigen, nicht gerade angenehmen Geruch und schmeckt zusammenziehend. Das spez. Gew. beträgt 1,45. Beim Erwärmen zersetzt sich das Wasserstoffhyperoxyd in konz. Zustande sehr leicht, sogar mit heftiger Explosion. In verdünntem Zustande ist es beständiger und zersetzt sich selbst in der Siedehitze nicht vollkommen, sondern destilliert in geringer Menge mit den Wasserdämpfen über und lässt sich dann im Destillat nachweisen. Bei der Berührung mit gewissen pulverförmigen Körpern, wie fein zerteiltem Braunstein, Platinschwamm, Silber und Gold in feiner Zerteilung etc. spaltet es sich in Wasser und freien Sauerstoff, selbst wenn es mit viel Wasser verdünnt ist. Bringt man Wasserstoffhyperoxyd mit den Oxyden der Edelmetalle zusammen, so findet der gleiche Zersetzungsvorgang statt und es pflanzt sich derselbe gewissermassen durch eine Art von Kontaktwirkung auf diese Oxyde fort. Die Oxyde der Schwermetalle, die höhere Oxydationsstufen bilden, werden dabei zu diesen oxydiert. In angesäuertem Zustande scheidet es aus Kaliumjodid Jod aus, aus diesem Grunde bläut es in kohlensäurehaltiger Luft feuchtes Kaliumjodidstärkepapier. Das sogenannte Ozonwasser kann aufgefasst werden als eine wässrige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd. Die charakteristischste Reaktion des Wasserstoffhyperoxyds, die auch die empfindlichste Probe zum Nachweis kleiner Mengen von Chrom ist, besteht in der blauen Färbung, die es mit einer angesäuerten Auflösung von Kaliumdichromat giebt und die durch Äther daraus ausgeschüttelt werden kann.

Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds. — a) Kaliumjodidstärke- oder der jetzt gebräuchliche Liquor Amyli volumetricus, eine haltbare Zinkjodidstärke- oder Zinkjodidstärkelösung, wird durch Wasserstoffhyperoxyd bei gleichzeitiger Gegenwart eines Ferrosalzes und etwas freier Säure intensivblau gefärbt. Der Zusatz des Ferrosalzes ist hier sehr wesentlich, da bekanntlich noch eine ganze Menge von Körpern aus der Jodidlösung Jod in Freiheit setzen; das Wasserstoffhyperoxyd bewirkt an sich keine Jodausscheidung, dieselbe findet erst bei Zusatz

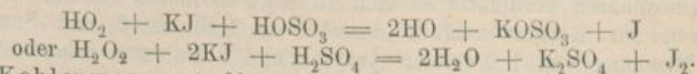
des Ferrosalzes statt. — b) Aus einer stark verdünnten Kaliumferri-
cyanidlösung, die mit einer geringen Menge einer von Ferrosalz absolut
freien Ferrisalzlösung versetzt ist,*) scheidet Wasserstoffhyperoxyd momen-
tan den bekannten blauen Niederschlag, das Turnbulls-Blau, aus. Bei
einer Verdünnung des Wasserstoffhyperoxydes von 1 : 50 000 findet an-
fangs nur eine Grünfärbung statt und der blaue Niederschlag erscheint
erst nach einiger Zeit; die Lösungen müssen möglichst genau neutral
gehalten werden. — c) Fügt man eine mit verdünnter Schwefelsäure
angesäuerte wässrige Kaliumpermanganatlösung zu einer Auflösung
von Wasserstoffhyperoxyd, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter Ent-
wicklung von Sauerstoffgas. — d) Eine mit Indigolösung bläulich ge-
färbte Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd wird auf Zusatz von stark
verdünnter Ferrosalzlösung mehr oder weniger rasch entfärbt. — e) Auch
die oxydierende Wirkung, die Wasserstoffhyperoxyd auf frisch gefälltes
Bleihydroxyd ausübt, kann zum Nachweis desselben dienen. Zu 100 *ccm*
einer verdünnten wässrigen Wasserstoffhyperoxydlösung setzt man circa
5 Tropfen einer klaren Auflösung von Bleihydroxyd in Kalilauge, dann
successive soviel Bleiessig, dass ein bleibender Niederschlag entsteht.
Die trübe Mischung wird umgeschüttelt, etwa 4 Stunden stehen gelassen
und der gut abgesessene Niederschlag auf einem nassen Filter ge-
sammelt und gut ausgewaschen. Von diesem Niederschlag fügt man
eine kleine Menge zu einem auf einer weissen porzellanenen Fläche aus-
gebreiteten Gemisch von 1 bis 2 Tropfen Kaliumjodidstärkelösung und
1 bis 2 Tropfen Wasser, dem man noch 1 Tropfen Essigsäure zugesetzt
hat. Bei Gegenwart von Bleihyperoxyd findet sofortige Blaufärbung statt.

Die allerempfindlichste Reaktion, die noch die geringsten Mengen
von Wasserstoffhyperoxyd erkennen lässt, ist die schon oben erwähnte
Blaufärbung mit Kaliumdichromat, charakteristisch dadurch, dass damit
geschüttelter Äther gleichfalls blau gefärbt wird.

Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes kann
in der Weise ausgeführt werden, dass man die oben angegebene Reak-
tion gegen Bleihydroxyd quantitativ ausführt und den Gehalt des Nieder-
schlags an Bleihyperoxyd durch Destillation mit Salzsäure und Auffangen
des dabei entwickelten Chlors in Kaliumjodidlösung nach den jodometri-
schen Grundsätzen ermittelt. — Houseau schlägt vor, die Wasserstoff-
hyperoxydlösung mit einer bekannten Menge von freier Säure, z. B. ver-
dünnter Schwefelsäure, anzusäuern und dann mit einem Überschuss von
Kaliumjodidlösung in Wechselwirkung zu bringen. Wenn man alsdann
das ausgeschiedene Jod durch Kochen entfernt, so kann man die Ver-
minderung der Acidität durch einen Rücktitler mit normierter Alkali-
lösung erfahren und daraus schliesslich, wie viel Kaliumjodid durch das
vorhandene Wasserstoffhyperoxyd zerlegt worden ist. Bei Anwendung

*) Man stellt dieselbe dar, indem man eine 0,1-prozentige Kaliumferri-
cyanidlösung bis zur deutlichen Gelbfärbung mit Ferrisulfatlösung versetzt.

von Schwefelsäure würde der Vorgang nach folgender Gleichung verlaufen:



Kohlenwasserstoffgas. Der Kohlenstoff tritt mit dem Wasserstoff in den mannigfaltigsten Atomverhältnissen zusammen. Es giebt ganze Reihen von Kohlenwasserstoffen, die sowohl in ihrer chemischen Struktur als auch in ihren chemischen Eigenschaften eine gewisse Übereinstimmung zeigen; für den vorliegenden Zweck kommen zunächst nur einige Glieder der „Fettsäurereihe“ in Betracht.

1. Methan, Methylwasserstoff, Sumpf- oder Grubengas, leichter Kohlenwasserstoff, C_2H_4 oder CH_4 der atomistischen Schreibweise. Dasselbe findet sich in der Natur als Zersetzungsprodukt organischer Substanzen in Sümpfen und deren Umgebung, sowie in Bergwerken, wo es Ursache der mit Recht so gefürchteten „schlagenden Wetter“ wird. Ausserdem entsteht es bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe, auf welche Weise es auch einen Hauptbestandteil des Leuchtgases ausmacht. Es ist in reinem Zustande ein farb- und geruchloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt und in Mischung mit Luft oder Sauerstoff durch eine angenäherte Flamme in der heftigsten Weise detoniert. Das spez. Gew. beträgt 0,5576; 1 Liter wiegt daher 0,7243 g. Wasser löst nur wenig davon auf. Es unterhält den Atmungsprozess nicht, ist aber nicht irrespirabel, sondern wird, auch wenn es in erheblicher Menge der Luft beigemischt ist, ohne merklichen Schaden längere Zeit hindurch ertragen. — Konz. Schwefelsäure, rauchende, sowie auch Salpetersäure und andere Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung auf Grubengas. — Chlorgas wirkt im zerstreuten Tageslicht (im Dunkeln nicht) substituierend auf dasselbe ein und bildet je nach dem Mengenverhältnis, unter gleichzeitiger Chlorwasserstoffabscheidung, eine Reihe von Chlorsubstituten, deren Endglied das Kohlenstofftetrachlorid ist. — Leitet man Grubengas über glühendes Cuprioyd, so verbrennt es mit dem Sauerstoff des letzteren zu Kohlendioxyd und Wasser. Es lässt sich auf diese Art quantitativ analysieren, indem man die über das Cuprioyd geleitete Gasmenge ermittelt und das gebildete Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre, das Kohlendioxyd in Kaliumhydroxyd auffängt. Vergl. unter „Leuchtgas“.

2. Äthylen, ölbildendes Gas, schweres Kohlenwasserstoffgas, C_2H_4 oder C_2H_2 , entsteht neben Sumpfgas bei der trockenen Destillation, besonders von sauerstoffarmen organischen Körpern (daher gleichfalls ein Bestandteil des Leuchtgases), und wird durch Erhitzen von 1 Teil Äthylalkohol mit 6 Teil konz. Schwefelsäure erhalten. — Es ist ein farbloses, eigentümlich ätherisch, aber durchaus nicht angenehm riechendes Gas, das auf Pflanzenfarben nicht wirkt und mit stark russender aber helleuchtender Flamme verbrennt. Es wirkt giftig und soll diese Wirkung schon äussern bei einem Gehalt der Luft von 20 Vol.

Proz. davon. Bei -110° oder bei $+1^{\circ}$ und einem Drucke von 48 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, beim Erhitzen zur Rotglut zerfällt dasselbe in Kohlenstoff und Sumpfgas. Eine Mischung von 1 Volumen Äthylen und 3 Volumen Sauerstoff oder der entsprechenden Menge Luft verbrennt unter heftiger Explosion zu Kohlendioxyd und Wasser. — Mit Chlor, Brom und Jod tritt es anfangs direkt zusammen und bildet damit ölartig aussehendes Äthylenchlorid, -bromid und -jodid; ein Überschuss der Halogene wirkt ausserdem substituierend. — Auch mit Sauerstoff tritt das Äthylen direkt zu Athylenoxyd, das mit dem Aldehyd isomer ist, zusammen. — Von höchst konzentr. Schwefelsäure, am besten von rauchender, wird es, wie überhaupt die Mehrzahl der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, absorbiert und zwar unter Bildung von Äthylschwefelsäure. — Wenn man es über glühendes Cuprioxyd leitet, so verbrennt es vollkommen zu Kohlendioxyd und Wasser.

Porpylen, C_6H_6 oder C_3H_6 , entsteht aus verschiedenen organischen Verbindungen, wenn man deren Dämpfe durch ein glühendes Rohr leitet; ferner findet es sich unter den Produkten der trockenen Destillation mehrerer organischer Substanzen. Es ist ein durch hohen Druck bei niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit kondensierbares Gas. Von rauchender Schwefelsäure wird dasselbe begierig, von englischer Schwefelsäure nur allmählich absorbiert. Gegen die Halogene verhält es sich dem Äthylen analog.

Butylen, C_8H_8 oder C_4H_8 , verhält sich gegen die obengenannten Reagentien wie die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe und verdichtet sich schon wenig unter 0° zu einer Flüssigkeit.

Leuchtgas. Das seit nun schon längerer Zeit als Beleuchtungs- und Heizmaterial in Städten verwendete Leuchtgas, vulgo Gas, ist das Produkt der trockenen Destillation gewisser organischer oder fossiler Substanzen. Das hauptsächlichste Material bildet die Steinkohle. Von den flüchtigen Destillationsprodukten, die sich dabei bilden, werden eine grosse Anzahl, wie der Teer, Wasser und Ammoniak etc. bei der Leuchtgasbereitung durch geeignete Vorrichtungen zurückgehalten; immerhin stellt das Leuchtgas noch ein Gemenge der verschiedenartigsten chemischen Verbindungen dar, deren relatives Mengenverhältnis sich nach dem Ursprungsmaterial richtet. Man klassifiziert die Bestandteile des Leuchtgases gewöhnlich in 1. lichterzeugende oder Leuchtbestandteile, welche bei der Verbrennung einen erheblichen Teil ihres Kohlenstoffs in fester Form in der Flamme abscheiden und so die Leuchtkraft des Gases bedingen. Es gehören hierher vorzugsweise die sogenannten ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Acetylenreihe, sowie überhaupt alle diejenigen Kohlenwasserstoffverbindungen, deren Wasserstoffgehalt im Verhältnis zum Kohlenstoffgehalt gering ist. 2. Nichtleuchtende Bestandteile, die bei ihrer Verbrennung einen hohen Temperaturgrad hervorbringen, so dass dieselben den durch die vorstehend

erwähnten Körper abgeschiedenen Kohlenstoff weissglühend erhalten und so nur indirekt das Leuchtvermögen des Gases bedingen. Es gehören hierher vorzugsweise der freie Wasserstoff, das Sumpfgas und das Kohlenoxyd; sie betragen oft 70 bis 90 Volum-Proz. des Gases und haben, abgesehen von der obigen Eigenschaft, die Bestimmung, als gasförmige Lösungsmittel für gewisse im Leuchtgas enthaltene Körper zu dienen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig sind. 3. Eine weitere Klasse von Bestandteilen des Leuchtgases ist weder auf den Leucht- noch auf den Heizeffekt von günstigem Einfluss, sie können als förmliche Verunreinigungen desselben aufgefasst werden. Es gehören hierher die auch bei der sorgfältigsten Darstellung nicht zu vermeidenden Bestandteile der atmosphärischen Luft, Sauerstoff und Stickstoff, sowie, wenn die Reinigungsarbeiten nicht gründlich ausgeführt werden, Kohlendioxyd, Ammoniak, Cyan, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. — Man unterscheidet Steinkohlengas, Holzgas, Torfgas, Ölgas und Harzgas, je nach der Natur des zur Bereitung verwendeten Rohmaterials. Die Zusammensetzung des Leuchtgases ist keine konstante, die einzelnen Bestandteile desselben können in sehr verschiedenartigen Verhältnissen darin enthalten sein; es hängt dies, abgesehen von der Zusammensetzung des Rohmaterials, von dem Grade der Erhitzung derselben ab. Die nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung von zwei Gassorten, die aus den hauptsächlich hierzu verwendeten Steinkohlensorten gewonnen wurden.

100 Volumen enthalten	Gas aus Kännelkohle	Gas aus gewöhnlicher Steinkohle
Wasserstoff	25,82	47,6
Grubengas	51,20	41,53
Schwere Kohlenwasserstoffe	13,06	3,05
Kohlenoxyd	7,85	7,82
Stickstoff, Sauerstoff u. Kohlendioxyd	2,07	—
	100,00	100,00
Die Leuchtkraft betrug	34,4	13,0

Leuchtkraft des Leuchtgases und Prüfung desselben. Die Leuchtkraft eines Gases wird bedingt durch den in der Flamme sich ausscheidenden Kohlenstoff und den Grad der Erhitzung, die derselbe in der Flamme erfährt. Die Kohlenstoffausscheidung ist um so ausgiebiger, je spärlicher der Luftzutritt stattfindet und je mehr das betr. Leuchtgas von den schweren Kohlenwasserstoffen enthält. Ein Gehalt des Gases an Kohlendioxyd wirkt auf die Leuchtkraft desselben in doppelter Beziehung schädlich. Einerseits beeinträchtigt es die Intensität des Verbrennungsprozesses und drückt so die Temperatur der Flamme

herunter; andererseits vereinigt es sich in der Flamme mit dem darin ausgeschiedenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, welches mit nicht leuchtender Flamme brennt.

Behufs qualitativer Analyse des Leuchtgases wird in erster Linie das Volumgewicht desselben festgestellt. Sodann prüft man sein Verhalten zu Kaliumhydroxyd; dieses nimmt daraus mit Begierde Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und etwa darin enthaltenes Cyan auf. Wenn man dann das damit in Berührung gewesene Kaliumhydroxyd durch eine Säure zerlegt, so erhält man bei Anwendung der geeigneten Apparate die absorbierten Gase wieder für sich. Man erkennt darin einen Kohlendioxydgehalt durch Schütteln mit Kalkwasser, einen solchen von Schwefelwasserstoff entweder schon durch den Geruch, sicherer aber durch seine Wirkung auf Bleizuckerpapier. Schwefeldioxyd wird nachgewiesen, indem man dasselbe an Kali bindet, mit Chlorwasser zu Sulfat oxydiert und die bekannte Identitätsreaktion dieses hervorruft. Cyan wird in der kalischen Flüssigkeit durch Erwärmen mit Ferrosalz in Kaliumferrocyanid verwandelt und durch einen Zusatz von etwas Ferrisalz als Berlinerblau gefällt. Ammoniak verursacht beim Annähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes die bekannten weissen Nebel. Eine Trennung der einzelnen Bestandteile des Leuchtgases lässt sich auch in der Weise bewerkstelligen, dass man dasselbe der Reihe nach durch folgende Absorptionsmittel aspiriert: a) verdünnte Schwefelsäure, b) wässrige Silbernitratlösung, c) eine Schicht feuchten Manganhyperoxyds, d) feuchtes Mercurioxyd, e) Kaliumhydroxydlösung. In a wird das Ammoniak, in b der Schwefelwasserstoff und das Acetylen,* in c das Schwefeldioxyd, in d Cyanwasserstoff und in e das freie Cyan zurückgehalten. Bringt man ein an einem Platindraht befestigtes feuchtes Phosphorkügelchen in das über Quecksilber oder Wasser abgesperrte Leuchtgas und lässt an einem warmen, sonnigen Ort darauf einwirken, so bilden sich um das Phosphorkügelchen weisse Nebel, sofern Sauerstoff in dem Gase enthalten ist. Die schweren Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe erkennt man an ihrem Verhalten zum Chlor, sie bilden damit ölartige Tropfen an der Röhrenwandung, die dem Absperrwasser einen ätherartigen Geruch verleihen. Wendet man viel Chlor an und exponiert das Gemisch dem zerstreuten Tageslicht, so findet man nach 3 bis 5 Stunden Chlorwasserstoffsäure, die sowohl aus vorhandenem freiem Wasserstoff, als auch durch Substitution der gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie Sumpfgas etc. entstanden sein kann. Kohlenoxyd veranlasst bei gleicher Behandlung die gleichzeitige Bildung von Kohlendioxyd, man muss daher das Leuchtgas vor seiner Behandlung mit Chlor durch eine konz. salz-

*) Die sogenannten schweren Kohlenwasserstoffe (der Acetylenreihe) erzeugen in der Silbernitratlösung, sowie auch in ammoniakalischer Cuprosalzlösung mehr oder weniger explosive Niederschläge. Aus der Silberverbindung kann das Gas durch Salzsäure wieder ausgetrieben werden.

saure Cuprochloridlösung von Kohlenoxyd befreien, was am besten geschieht, indem man die Lösung von einer Papiermachékugel aufsaugen lässt und diese in das betreffende Gas bringt. Auch muss das Gas zuvor durch Schütteln mittelst Kalilauge von den hierdurch absorbierbaren Bestandteilen befreit sein. Der Nachweis von Wasserstoff kann in der Weise geführt werden, dass man aus mit Kalilauge gewaschenem Leuchtgas durch alkalische Pyrogallussäurelösung den Sauerstoff, durch salzsaure Cuprochloridlösung das Kohlenoxydgas, durch rauchende Schwefelsäure das Äthylen und die übrigen schweren Kohlenwasserstoffe wegnimmt und nun das übrig bleibende, in einem sogenannten Retortencylinder über Quecksilber abgesperrte Gas mit geschmolzenem Kaliummetall in Berührung bringt. Man führt zu diesem Behufe mittelst eines Platindrahtes ein Stückchen Kaliummetall in den bauchigen Teil des Retortencylinders, bringt dasselbe durch Erwärmen zum Schmelzen und erhält längere Zeit in geschmolzenem Zustande. Bei einer geeigneten, zwischen 200 und 300° liegenden Temperatur absorbiert das Kaliummetall den freien Wasserstoff und bildet damit Kaliumwasserstoff, einen festen krystallinen Körper von der Formel K_2H . — Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas wird erkannt, indem man das durch Behandeln mit Bleiessig vom Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd befreite Gas unter Erwärmen durch weingeistige alkalische Bleilösung leitet, wobei sich der Schwefel mit dem Blei verbindet und als Bleilösung ausfällt. Nach Vogel kann man das Leuchtgas auch durch weingeistige Kalilauge leiten, wobei der etwa in dem Gase enthaltene Schwefelkohlenstoff als xanthogensaures Kalium absorbiert sind, welches mit Cuprisulfat einen zeisiggrünen Niederschlag giebt. Naphtalin scheidet sich aus dem Leuchtgas in Form von schuppigen Krystallen an der Gefässwandung aus, wenn das naphtalinhaltige Gas einige Tage einer Temperatur von minus 20° ausgesetzt wird. Um Anilin nachzuweisen, muss man, da dies stets nur in kleiner Menge im Gase enthalten ist, ein grösseres Quantum Leuchtgas mit verdünnter Schwefelsäure schütteln, die das Anilin als Sulfat bindet. Will man eine Identitätsreaktion auf Anilin ausführen, so dampft man diese Lösung in verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade möglichst weit ein und setzt einen Tropfen Kaliumdichromatlösung hinzu. Es entsteht hierdurch im Verlauf von einigen Minuten eine schön blaue, anhaltende Färbung. Die verdünnte Schwefelsäure nimmt gleichzeitig auch Picolin, Leucolin und verwandte Basen auf, die aber in verschwindend kleiner Menge im Leuchtgase enthalten sind. Karbolsäure oder Phenol ist ebenfalls nur in geringer Menge im Leuchtgase enthalten, bildet aber einen nahezu ständigen Begleiter



Fig. 144.

desselben. Zu ihrem Nachweis schüttelt man ein grösseres Volumen des Leuchtgases mit Weingeist und ruft in der — nötigenfalls bei gelinder Wärme konzentrierten — Flüssigkeit die für Phenol charakteristische Reaktion (mit Ferrichlorid eine Färbung) hervor. Benzol lässt sich in der Weise erkennen, dass man das Leuchtgas durch eine mit rauchender Salpetersäure beschickte Kugelhöhre leitet, wodurch das Benzol in Nitrobenzol verwandelt wird. Die Säure wird alsdann mit dem fünf-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit einem Gemisch von 9 Teilen Chloroform und 1 Teil Äther ausgeschüttelt. Aus dieser Lösung wird das Nitrobenzol durch Verdunsten unter Zusatz einiger Tropfen Wasser gewonnen, der feuchte Rückstand in Alkohol gelöst und in dieser Lösung das Nitrobenzol durch naszierenden Wasserstoff (verdünnte Schwefelsäure und Zink) zu Anilin reduziert, das man wie oben erkennt.

Die Untersuchung der Luft auf Leuchtgasgehalt. Eine solche dürfte wohl seltener Gegenstand einer chemischen Untersuchung werden, da sich ja grössere Mengen schon durch den Geruchsinn wahrnehmen lassen, und ein solches Gemisch wohl noch explosive Eigenschaften zeigt. Will man den Nachweis doch auf chemischem Wege erbringen, so leitet man die betreffende Luft durch ein System von Absorptionsröhren, die mit den oben eingehender bezeichneten Absorptionsmitteln für die einzelnen Bestandteile des Leuchtgases gefüllt sind. Ein sehr einfaches und deshalb gerne angewandtes Reagens ist ein mit Palladiumchlorür getränkter Papierstreifen. Ein solcher wird durch das im Leuchtgas enthaltene Kohlenoxyd geschwärzt. Bei einem einiger-massen erheblichen Leuchtgasgehalt wird auch das spez. Gew. der Mischung niedriger sein, als das der atmosphärischen Luft.

Quantitative Analyse des Leuchtgases. Dieselbe setzt eingehende Kenntnisse und Fertigkeiten in der Ausführung von Gasanalysen voraus, worüber eine sehr ausführliche Spezialliteratur existiert. Es wird deshalb genügen, wenn an dieser Stelle nur die Grundzüge und die hauptsächlichsten zur Verwendung kommenden Apparate erwähnt werden. — Die Messung der Gase wird stets in genau kalibrierten „Eudiometern“ vorgenommen. Es sind dies am einen Ende zugeschmolzene Glasröhren von starkem, schwer schmelzbaren Glase, die in der Nähe des zugeschmolzenen Endes mit zwei durch das Glas durchgehenden Platindrähten und auf ihrer äusseren Wandung mit einer gut eingezätzten Teilung versehen sind (vergl. Fig. 74, 75 und 78, Bd. I, sowie auch das dort auf Seite 150—158 Gesagte). Die Messung hat in einem besonders dazu bestimmten, keiner zu grossen Temperaturschwankung unterworfenen Raume zu geschehen und wird, nachdem das Eudiometer in die richtige Stellung fixiert ist, aus einiger Entfernung mittelst eines mit einem Fadenkreuz versehenen Fernrohrs vorgenommen, das bei gleichbleibender horizontaler Lage an einem Stativ (Kathetometer) in senkrechter Richtung verschoben werden kann. Da bekanntlich die Gase kein selbständiges Volumen haben, das letztere vielmehr von dem darauf

lastenden Druck und der Temperatur abhängig ist, so bedarf das abgelesene Gasvolumen einer Korrektion auf Normaldruck und Normaltemperatur, und zwar 760 mm bei 0°. Die erste Korrektion ergibt sich aus dem Mariotteschen Gesetze und wird, wenn v das gemessene Volumen p den beobachteten Druck und p_1 den Druck, auf den das Gasvolumen berechnet werden soll, bezeichnet, durch folgende Formel ausgedrückt:

$$v^1 = \frac{v \cdot p}{p_1}$$

Der Ausdehnungskoeffizient der Gase durch die Wärme ist nach dem Gay-Lussacschen Gesetze bei allen Gasen für jeden Temperaturunterschied gleich und beträgt für jeden Temperaturgrad $\frac{1}{273}$ oder 0,00366 des Volumens. Die Formel zur Temperaturkorrektion ist daher für das Volumen v von der Temperatur t

$$v^1 = \frac{v \cdot (1 + 0,00366 t^1)}{(1 + 0,00366 t)}$$

oder

$$v^1 = \frac{v \cdot (273 + t^1)}{273 + t}$$

t^1 in diesem Falle = 0° u. $p^1 = 760$ mm.

Der Druck p , unter dem das Gas bei der Beobachtung steht, setzt sich zusammen aus dem herrschenden Barometerstand abzüglich der Niveaudifferenz des Quecksilberstandes im Eudiometer und in der Wanne.

Hat man nun ein auf seine einzelnen Bestandteile zu untersuchendes Gasmengemenge in dem Eudiometer abgesperrt, so sucht man zunächst einzelne derselben durch geeignete Absorptionsmittel daraus auszuziehen und deren Mengen aus der stattgehabten Volumverminderung zu berechnen. Feste und zugleich schmelzbare Absorptionsmittel, wie dies z. B. Kaliumhydroxyd ist, bringt man am besten durch Einschmelzen in einen Kugelgiesser, in den man das hin- und hergebogene Ende des Platindrahtes hält, in Kugelform. Andere Absorptionsmittel imprägniert man auf Kugeln, die aus porösen und chemisch indifferenten Körpern, wie Kohls oder Papiermaché, bestehen. Zur Darstellung der ersteren mischt man zwei Teile Kohls und ein Teil Backkohle oder Sinterkohle in fein gepulvertem Zustande und presst das Gemisch in den Kugelgiesser, in dem sich das Platindrahtende wieder befindet. Die ebenfalls sehr zweckmässigen Papierkugeln fertigt man an, indem man Filtrirpapierbrei mit Leim oder Gummiwasser vermischt und ebenso wie das Kohlgemisch

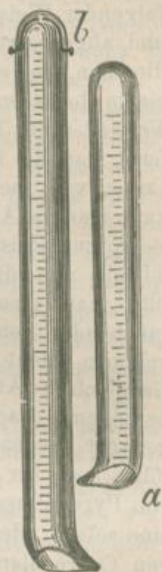


Fig. 145.

im Kugelgiesser presst. Vor der Einführung der Kugeln hat man auf thunlichste Beseitigung der denselben etwa anhaftenden Luftbläschen zu achten.

Bei der Ausführung der Leuchtgasanalyse verfährt man nun in folgender Weise: Zuerst führt man in das über Quecksilber abgemessene und abgesperrte Gasvolum die am Platindraht befestigte Kalikugel ein, die man, um einem Anhaften an die Röhrenwandung vorzubeugen, mit einem lockeren Drahtgeflecht umhüllt hat. Findet nach 12stündigem Verweilen der Kugel eine weitere Volumverminderung nicht statt, so entfernt man die Kugel und führt zur Vorsorge nochmals eine zweite auf die Dauer von mehreren Stunden ein. Bleibt das Volumen konstant, so kann man die Absorption aller durch Kaliumhydroxyd absorbierbaren Körper — vorzugsweise des Kohlendioxydes — als beendet betrachten. Man ermittelt nun die dabei stattgefundene Volumverminderung genau und führt nach einander in gleicher Weise 2 bis 3 Kohlskugeln ein, die mit rauchender Schwefelsäure imbibiert sind, bis auch hierdurch das Gasvolumen nicht mehr vermindert wird. Auf diese Weise werden dem Gasgemisch Äthylengas und die übrigen schweren Kohlenwasserstoffe entzogen. Nachdem man dann wieder das restierende Gasvolumen unter genauer Beobachtung des nun herrschenden Druckes abgelesen hat, führt man zur Entfernung des Sauerstoffs eine mit einer konz. Auflösung von Pyrogallussäure in Kalilauge getränkte Kohlskugel ein. Dieser folgt eine solche, oder auch eine Papiermachékugel, mit einer salzsauren Lösung von Cuprochlorid, die das Kohlenoxydgas aufnimmt. Vor der jeweiligen Einführung einer neuen Kugel und Feststellung des Gasvolums sind die in das Gas eingeführten Wasser- und Säuredämpfe durch abwechselnde Ätzkali- und Chlorcalciumkugeln zu entfernen. Der nach diesem Gange behandelte Gasrest enthält noch Sumpfgas, Wasserstoff und Stickstoff. Man führt nun wiederholt kleine gemessene Mengen von chemisch reinem Sauerstoff ein und lässt den elektrischen Funken durchschlagen. Dies wird so lange fortgesetzt, bis trotz der Gegenwart von etwas überschüssigem Sauerstoff keine Detonation mehr beim Durchschlagen des elektrischen Funkens erfolgt. Nun lässt man das Eudiometer mit dem Gasinhalt die Temperatur der Umgebung annehmen, entfernt das entstandene Wasser durch eine Chlorcalciumkugel und ermittelt unter den bekannten Kautelen das Restvolumen. Aus diesem entfernt man das Kohlendioxyd mittelst einer Kalikugel unter Feststellung der dabei eintretenden Volumverminderung. Sodann nimmt man den überschüssig zugesetzten Sauerstoff durch eine Kugel mit alkalischer Pyrogallussäure und misst den jetzt allein noch im Rückstand verbleibenden Stickstoff. Das Volumen des Sumpfgases berechnet man aus dem des Kohlendioxyds, das bei dem eudiometrischen Versuche entstanden ist, unter Zugrundlegung der Thatsache, dass ein Volumen Sumpfgas dabei ein ihm gleiches Volumen Kohlendioxyd giebt. Der Wasserstoff ergibt sich aus der bei der Explosion stattgehabten Kontraktion und beträgt zwei Dritteile der

selben. — Ausführliches über gasometrische und volumetrische Untersuchungen findet sich in: „Gasometrische Methoden“ von Robert Bunsen, Braunschweig; „Anleitung zur organischen und Gasanalyse“, J. Schiel, Erlangen. Eine Anleitung zur technischen Analyse und rasch ausführbaren Bestimmung der Leuchtgasbestandteile von Ad. Richter ist in Dinglers Polytechnischem Journal, Bd. 186, Seite 394, sowie auch in Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie, VII, S. 360, enthalten.

Bestimmung des Wertes des Leuchtgases aus seinem spez. Gew. Sie wird gerne angewendet, da sie rasch ausführbar ist. Im allgemeinen ist nämlich dasjenige Leuchtgas das bessere, welches das höhere spez. Gew. besitzt, was jedoch nicht so zu verstehen ist, als ob die spezifisch leichteren Gasarten das Gas verschlechterten, wie dies bei den sogenannten verdünnenden Bestandteilen der Fall ist. Die leichten Kohlenwasserstoffe haben vielmehr den Zweck, diejenige Temperaturerhöhung hervorzubringen, bei welcher der in der Flamme aus den schweren Kohlenwasserstoffen ausgeschiedene Kohlenstoff weissglühend wird. Die Leuchtkraft eines Gases wird durch das Produkt aus seiner Dichtigkeit und der Verbrennungswärme ausgedrückt.

Man hat verschiedene Vorrichtungen zur Ermittlung der Dichtigkeit des Leuchtgases. Ein von Schilling nach Bunsens Angaben konstruierter Apparat für diesen Zweck gründet sich auf den physikalischen Grundsatz, dass die Ausströmungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Gase den Quadratwurzeln aus ihren Dichtigkeiten umgekehrt proportional sind, und sein wesentlicher Teil besteht in einer dünnen Metallplatte mit einer engen Öffnung, durch die das Gas ausströmt. Dasselbe wird also bei gleichem Druck um so rascher ausfliessen, je geringer seine Dichtigkeit ist.

Der Lippowitzsche Apparat ermöglicht es, das spez. Gew. durch direkte Vergleichung gleicher Volumina von Gas und Luft oder einer andern Gasart von bekannter Dichtigkeit zu ermitteln. Er besteht aus einem luftdicht verschliessbaren cylindrischen Hohlgefässe aus Weissblech (Fig. 146) von etwa 18 cm Durchmesser und 12—15 cm Höhe.

In der Seitenwandung befinden sich an zwei gegenüberliegenden Stellen je ein Röhrchen eingelötet, das eine möglichst nahe am Boden, das andere möglichst nahe an der Decke; ausserdem ist das Gefäss noch mit einem Haken versehen, um es bequem an die Wage hängen zu können. Die Anwendung des Apparats ergibt sich wohl von selbst. Man

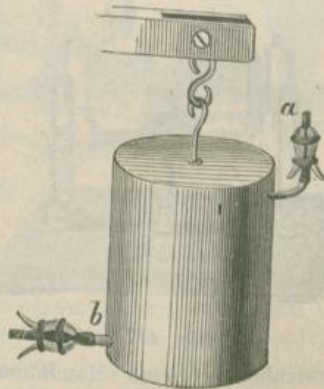


Fig. 146.

lässt das spezifische leichtere Gas durch die obere Öffnung eintreten, treibt damit die Luft aus, bis nach wiederholten Wägungen das Gewicht konstant bleibt. Rauminhalt und Tara des Gefässes (luftleer verstanden) sind bekannt, man hat das durch die Wage ermittelte Gewicht auf das der Volumeneinheit umzurechnen. — Wie bei allen Arbeiten, bei denen ein Gasvolumen gemessen oder gewogen wird, so hat man auch hier Temperatur und Druckschwankungen zu berücksichtigen. Eine Korrektion auf Normaldruck und Temperatur umgeht man in der Weise, dass man den Apparat unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Luft gefüllt wägt; das Verhältnis des Luftgewichts in das Gewicht des Leuchtgases giebt das spezifische Gewicht.

Photometrische Bestimmungen. Die photometrischen Apparate gründen sich auf das Gesetz, dass die Intensität einer Lichtquelle mit wachsender Entfernung, und zwar im umgekehrten Verhältnis des Quadrats der letztern, abnimmt. Das gebräuchlichste Instrument für diesen Zweck ist das von Bunsen angegebene, dessen wesentlicher Teil ein an einer Stelle durch einen Stearinleck transparent gemachter Papierschirm ist. Dieser Schirm wird von einer Seite her durch eine in bestimmter Entfernung angebrachte sogenannte Normalkerze erleuchtet; auf der andern Seite brennt das auf seine Lichtstärke zu untersuchende und direkt einem Messapparat entströmende Leuchtgas aus einem Brenner, der auf einer graduierten Skala dem Papierschirm genähert oder

von demselben entfernt werden kann, bis der Fettleck von beiden Seiten gleich hell erleuchtet ist und scheinbar verschwindet. Ist z. B. die Normalkerze 1 m von dem Papierschirm entfernt, so wird auf der andern Seite in der doppelten Entfernung eine solche von vier Normalkerzen, in der dreifachen eine von neun erforderlich sein.

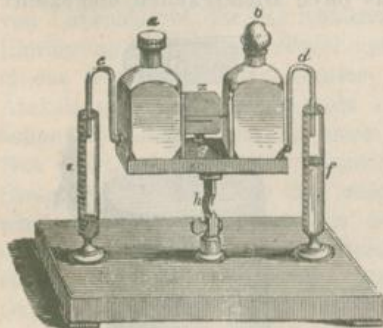


Fig. 147.

Lichtstrahlen. Seine Handhabung ist viel komplizierter als die des Bunsenschen Photometers, so dass dieses in der technischen Photometrie des Leuchtgases wohl ausschliesslich zur Verwendung gelangt.

Erdmanns Gasprüfer giebt eigentlich zunächst das Verhältnis an, in welchem eine Leuchtgasflamme Kohlenstoff ausscheidet, was man an der Luftmenge erkennt, die einer Gasflamme von einheitlicher Länge zugeführt werden muss, um ihr die Leuchtkraft vollkommen zu nehmen. Die dazu erforderliche Luftmenge giebt einen Massstab für den Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen, die ja die Ursache der

Das sogenannte Woodsche Aktinometer, das Fig. 147 vergegenwärtigt, beruht auf der chemischen und wärmeerzeugenden Wirkung der

Kohlenstoffausscheidung sind. Die wahre Leuchtkraft hängt aber noch von der Temperatur der Flamme ab, die ihrerseits zu dem Gehalt des Gases an leichten Kohlenwasserstoffen in direktem Verhältnis steht. Die mit dem Erdmannschen Gasprüfer erhaltenen Resultate weichen daher von den direkt auf photometrischem Wege gewonnenen Werten häufig erheblich ab. Derselbe ist nichts destoweniger ein sehr bequemes Instrument zur Vergleichung des relativen Leuchtwertes verschiedener Leuchtgassorten.

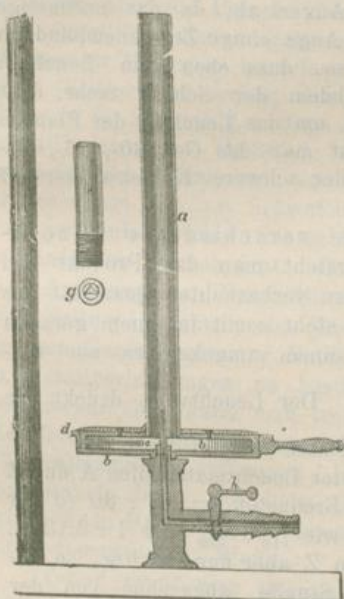


Fig. 148.

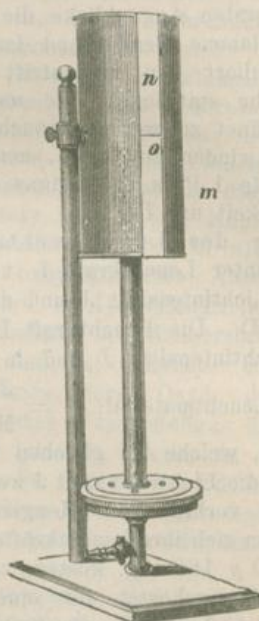


Fig. 149.

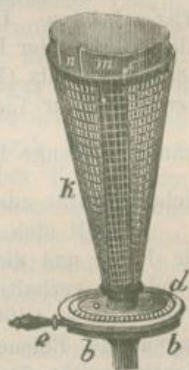


Fig. 150.

Das Instrument ist ein modifizierter Bunsenscher Brenner (Fig. 148, 149, 150); *a* ist ein 195 mm langes und 18 mm weites Rohr, das unten, wo die Mischung mit Luft stattfindet, zu einem 96 mm weiten und 11 mm hohen Hohlzylinder erweitert ist. Die Luft tritt in diesen Hohlzylinder durch einen in dessen Wand befindlichen 1 mm weiten Schlitz. Um denselben ist ein Ring gelegt, der ebenso wie der Cylinder von einem nahezu 0,75 mm weiten Schlitz durchbrochen ist. Infolge dieser Einrichtung kann mittelst des durch einen Handgriff *e* beweglichen Ringes der Schlitz beliebig geschlossen und der Luftzutritt reguliert werden. Die Drehung des Ringes und also auch die Öffnung des Schlitzes kann an einer Skala abgelesen werden, woraus sich die zugetretene Luft ergibt. Über dem Brennrrohr befindet sich ein Cylinder von geschwärztem Messingblech, 8 cm weit und 20 cm hoch, mittelst einer Stellschraube

befestigt. In der vorderen Seite des Cylinders ist eine Glasplatte *n* zur Beobachtung der Flamme eingelegt. Auf einer an der Glasplatte, sowie an der hintern Wand des Cylinders angebrachten Marke kann die Höhe der Flamme genau eingestellt werden. Der Cylinder *m* soll ein ruhiges Brennen der Flamme bewirken und ist unterhalb desselben ein Drahtnetzkegel *k* eingesetzt, durch den die Luft eintreten kann. Bei Gebrauch des Apparats reguliert man erst unter Beobachtung beider Marken die Höhe der Flamme genau, hierauf lässt man Luft hinzutreten, wendet aber im ersten Augenblicke die Augen ab, da das erstmalige Aufflackern der Flamme blendet und das Auge einige Zeit unempfindlich macht, und reguliert den Luftzutritt so, dass eben kein Leuchten der Flamme mehr stattfindet. Je nachdem der Schlitz mehr oder weniger weit geöffnet zu werden braucht, um das Leuchten der Flamme vollständig verschwinden zu lassen, nennt man das Gas 30-, 35-, 40- u. s. w. grädig. Je 1 Proz. Äthylengas oder schwerer Kohlenwasserstoff erhöht die Grädigkeit um $1,1^0$.

Berechnung des Leuchtwertes verschiedener Leuchtmaterialien. Unter Leuchtkraft *L* versteht man das Produkt aus Lichtstärke oder Lichtintensität *J* und dazu verbrauchter Quantität des Leuchtmaterials (*M*). Die Leuchtkraft *L* steht somit in einem geraden Verhältnis zur Lichtintensität *J* und in einem umgekehrten zur verbrauchten Menge Leuchtmaterial; $L = \frac{J}{M}$. Der Leuchtwert drückt die Lichtintensität aus, welche bei gleichen Kosten erzeugt wird.

Verhält sich die Lichtintensität *J* zweier Leuchtmaterialien *A* und *Z* wie 1 : 4 und die verbrauchten Mengen Brennstoff = 16 : 30 (*g* per Stunde), so verhalten sich ihre Leuchtkräfte wie $\frac{1}{16} : \frac{4}{30}$ oder 1 : 2,1333. Wenn von *A* 1000 *g* 180 Pfg. kosten, von *Z* aber nur 60 Pfg., so betragen die Beleuchtungskosten für eine Stunde, abgesehen von der Lichtintensität für *A* 2,88 Pfg., für *Z* 1,8 Pfg. Wollte man aber mit *A* die gleiche Lichtintensität erzeugen, so müsste man die vierfache Menge Brennmaterial verbrauchen. Die Kosten auf gleiche Intensität berechnet, betragen also für *A* 11,52 und für *Z* 1,8 Pfg. Der Leuchtwert, also die bei gleichen Kosten erzeugte Lichtmenge, ist für *Z* 3,412 mal so gross als der von *A*.

Von Bolley haben wir folgende Angaben:

Leuchtmaterial.	Konsum in 1 St.	Lichtintensität.	Leuchtkraft.
Wachs	9,03	100,0	100,0
Stearin	9,94	95,5	84,1
Walrat	8,87	108,3	108,2
Paraffin, gering	8,50	80,5	83,5
„ gereinigt	5,84	81,7	123,8
Talg	8,87	90,2	90,0

Sauerstoff, Oxygenium, $O = 8$ oder 16 (mod. Schreibw.). Dieses Element bildet selten den Gegenstand einer chemischen Prüfung. Es kommt wohl nur seine Bestimmung in Gasgemengen oder in Hyperoxyden in Betracht. Es ist ein farb- und geruchloses Gas von 1,10563 spez. Gew., dessen Kondensation zu einer Flüssigkeit erst in neuester Zeit unter Anwendung sehr hoher Druckkräfte und einer sehr niederen Temperatur möglich gewesen ist. Der Sauerstoff ist bekanntlich der wesentliche Bestandteil der atmosphärischen Luft. Er ist selbst nicht brennbar, aber die Ursache fast sämtlicher Verbrennungserscheinungen. Sein hauptsächlichstes Erkennungsmerkmal besteht darin, dass ein glimmender Holzspan in reinem Sauerstoff mit Flamme zu brennen beginnt (Stickoxydul verhält sich ebenso). Der Absorptionskoeffizient des Wassers für Sauerstoff beträgt bei 0° und 760 mm 0,04114 und sinkt bei 20° schon auf 0,02836. Seine Absorption durch andere Körper ist meist von chemischen Vorgängen begleitet; aus diesem Grunde wird er absorbiert von mit Schwefelsäure befeuchteten Kupferspänen, ebenso von ammoniakalischer Cuprochloridlösung oder in alkalischer Lösung suspendiertem Ferrohydrat. Das hauptsächlichste Absorptionsmittel ist eine Auflösung von Pyrogallussäure in Ätzkalilauge (s. volum. Gasanalyse, Seite 84). Dass seine Mischungen mit Wasserstoffgas und einigen anderen Gasen explosiver Natur sind, ist bekannt. Um den Sauerstoff in Metallverbindungen zu bestimmen, deren Oxyde durch Wasserstoff reduzierbar sind, kann man trockenes Wasserstoffgas über die erhitzten Metalloxyde leiten und das sich bildende Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auffangen. In den Oxyden der Edelmetalle kann man ihn einfach durch den beim Glühen eintretenden Gewichtsverlust bestimmen, in Hyperoxyden oder sonstigen hochoxydierten Körpern indirekt auf jodometrischem Wege.

Ozon nennt man eine „allotropische Modifikation“ des Sauerstoffs mit aktiveren chemischen Eigenschaften. Dasselbe lässt sich in reinem Zustande nicht isolieren, sondern nur zu einigen Prozenten im gewöhnlichen Sauerstoff darstellen. Das Verhältnis der Verdichtung wird verschieden angegeben, dem entsprechend sind die Angaben über das spez. Gew. verschieden. Es wird neuerdings zu 1,658 angenommen, während ältere Berechnungen 3,3 ergeben haben. Bei Erhitzung auf etwa 300° verwandelt es sich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff, wobei es sich seiner frühern Verdichtung entsprechend ausdehnt. Es ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und giebt den überschüssig im Molekül enthaltenen Sauerstoff gerne an andere Körper ab. So oxydiert es metallisches Silber ohne Volumveränderung; ferner scheidet es aus Kaliumjodid Jod ab. Die letztere Reaktion dient zu seinem qualitativen und, so weit dies möglich ist, auch zu seinem quantitativen Nachweis.

Ozonwasser. Unter diesem Namen hat vor etwa 15 Jahren und auch wieder neuerdings eine Flüssigkeit in den Arzneischatz Eingang gefunden, deren Wirkung in darin aufgelöstem Ozon bestehen sollte. Es

ist jedoch bekannt, das sich Ozon bei Berührung mit Wasser allmählich in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt, und es sind deshalb häufig wässrige Lösungen von anderen Körpern, die in ihrem chemischen Verhalten dem Ozon gleichen, unter der Firma „Ozonwasser“ gereist. Nicht gerade die unehrlichste Substitution dieser Art stellt sich als eine Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd heraus, dessen Gegenwart sich übrigens leicht durch die Überchromsäurereaktion zu erkennen giebt. Ein anderes Surrogat erwies sich als eine Hypochloritlösung, was übrigens durch salpetersaures Silber leicht erkannt wird. Beide Surrogate geben die für Ozon charakteristische Schwärzung von blankem Silberblech nicht. Aus dem Gesagten geht hervor, dass von einer Gehaltsbestimmung eines Ozonwassers kaum gesprochen werden kann. In einem frisch bereiteten Ozonwasser liesse sich der Gehalt sehr leicht durch die Jodmenge berechnen, die eine bestimmte Menge desselben aus einer Kaliumjodidlösung in Freiheit setzt, wobei man als selbstverständlich die Abwesenheit aller andern aus Jodkalium Jod abscheidenden Körper voraussetzt.

Wasser, Aqua. HO oder H₂O mod. Schreibw. Reines Wasser ist geruch- und geschmack-, in dünnen Schichten auch farblos. Dasselbe ist vollkommen flüchtig und destillierbar. Sein Gefrier- und Siedepunkt sind als einheitliche Temperaturen zur Fixierung der Thermometerskalen benutzt worden. Ein absolut chemisch reines Wasser ist schwer zu beschaffen, es lässt sich herstellen, wenn man Wasserdämpfe vor ihrer nachträglichen Verdichtung durch glühende Platinröhren leitet. Das sogen. destillierte Wasser ist selten ganz rein, sondern meistens durch organische Stoffe verunreinigt. Die Pharm. Germ. verlangt von demselben, dass es klar, farb-, geruch- und geschmacklos und beim Abdampfen vollständig flüchtig sei. Ferner soll dasselbe weder durch Mercurichlorid, Silbernitrat, noch durch sein doppeltes Volumen Kalkwasser getrübt werden. Man hätte ausserdem noch durch Kaliumpermanganat ermitteln können, ob das destillierte Wasser keine zu grossen Mengen von organischen Substanzen enthält. Ferner könnte man von einem destillierten Wasser, das zu subcutanen Injektionen dienen soll, verlangen, dass dasselbe bei der mikroskopischen Untersuchung keine Mikroorganismen erkennen lässt, was man am besten durch Sterilisation, d. h. Erhitzen des Wassers im geschlossenen Gefässe, erreicht.

Das Wasser hat die Fähigkeit, sowohl feste als auch flüssige und gasförmige Körper aufzulösen. Aus diesem Grunde ist das Wasser, welches uns die Natur auf die verschiedensten Weisen liefert, nie ganz rein. Es enthält vielmehr grössere oder kleinere Mengen derjenigen Körper aufgelöst, mit denen es in Berührung gekommen ist. Das Löslichkeitsvermögen für gewisse Substanzen wird durch die Gegenwart freier Kohlensäure wesentlich erhöht. Je nach dem Ursprung unterscheidet man mehrere Sorten von Wasser, z. B. Regen-, Quell-, Brunnen- und Flusswasser.

Regenwasser entsteht durch Verdichtung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Wasserdampfes, es steht hinsichtlich seines Reinheitsgrades dem destillierten Wasser am nächsten und kann dieses für viele Zwecke ersetzen. Es enthält stets, wenn auch nur in kleiner Menge, Kohlendioxyd, Ammoniumnitrit und -nitrat. Ausserdem kann dasselbe in der Luft suspendierte Mikroorganismen, sowie andere in Form von Staub darin enthaltene Fremdkörper aufnehmen. Dazu gesellt sich noch als weiterer verunreinigender Umstand, die dem Regenwasser bei der üblichen Sammelweise dargebotene Gelegenheit, sich die auf Dächern u. s. w. vorhandenen Stoffe durch Abschwemmen oder Lösung anzueignen. Der Gehalt an Nitrit und Nitrat ist, wenn gerade grössere elektrische Entladungen in der Atmosphäre stattgefunden haben, grösser als in gewitterfreier Zeit. In technischer Hinsicht stellt Regenwasser ein „weiches“ Wasser dar.

Die übrigen in der Natur vorkommenden Wässer enthalten die verschiedenen mineralischen Stoffe in wechselnden Mengen, die auf die technische Verwendbarkeit von dem grössten Einfluss sind.

Bei der chemischen Prüfung hat man sein Augenmerk hauptsächlich auf folgende Punkte zu richten:

1. Temperatur, Klarheit, Verhalten beim Stehenlassen an der Luft, Geruch, Geschmack, Reaktion und spez. Gew.
2. Gasförmige Bestandteile, wie Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas, Luft. Wasser aus der Nähe von Leuchtgasleitungen kann auch Bestandteile des letztern, z. B. Äthylengas, Kohlenoxyd enthalten.
3. Verdampfungsrückstand als Gesamtmenge gelöster organischer und mineralischer Bestandteile.
4. Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandteile, wie Basen, Säuren.
5. Bestimmung gelöster organischer Substanzen.
6. Suspendierte Stoffe, wie Sand, Thon, Schlamm, Eisenoxyd, Carbonate der Erden, Infusorien, Algen, bituminöse Substanzen etc.

Je nach dem Zweck, dem ein Wasser dienen soll, wird man bei der chemischen Untersuchung entweder auf sämtliche Bestandteile Rücksicht nehmen, eine sogenannte Gesamtanalyse ausführen, oder aber es genügt für gewisse Zwecke der Nachweis einzelner Bestandteile, man nennt dies eine Partialanalyse.

Unter den Wasseruntersuchungen, die dem Chemiker vorkommen, nimmt die erste Stelle ein:

Die Untersuchung der Mineralwässer. Man versteht darunter solche natürliche Wässer, die im allgemeinen eine grössere Menge fester und gasförmiger Stoffe aufgelöst enthalten, als das gewöhnliche Trinkwasser, oder solche, die mit erhöhter Temperatur zu Tage treten, oder überhaupt solche, die im Geschmack, Geruch oder Farbe vom gewöhnlichen Trinkwasser abweichen und denen man aus diesem Grunde eine heilsame Wirkung auf den menschlichen Organismus zuschreibt.

Man teilt die natürlichen Mineralwässer je nach dem Gehalte ihrer vorwaltenden Bestandteile ein in:

a) Salinische Mineralwässer, die sich durch einen relativ hohen Gehalt an Sulfaten und Haloidsalzen auszeichnen. Die an Chloriden, vorzugsweise Natriumchlorid, besonders reichen nennt man Salzsolen. Die mit viel Magnesiumsulfat Bitterwässer, solche mit einem erheblichen Gehalt an Ferroverbindungen salinische Eisenwässer etc.

b) Säuerlinge. Sie enthalten viel freie Kohlensäure und können je nach der Art ihrer übrigen Bestandteile in salinische, alkalische, eisen- oder jodhaltige etc. Säuerlinge unterschieden werden.

c) Alkalinische Wässer enthalten vorzugsweise Natriumkarbonat oder Silikate oder Borate der Alkalimetalle gelöst.

d) Schwefelwässer zeichnen sich durch einen Gehalt an Schwefelwasserstoff oder gelösten Sulfiden aus.

Einzelne andere Mineralwässer werden noch nach ihrem Gehalt an gewissen selteneren Stoffen benannt, z. B. Lithionquelle etc.

Die Gesamtanalyse eines Mineralwassers ist eine sehr umständliche Arbeit, wenn auf genaue Resultate Wert gelegt wird. Sie kann zum Teil nur an der Quelle ausgeführt werden und auch das zur Untersuchung im Laboratorium bestimmte Wasser muss unter besonderen Vorsichtsmassregeln gesammelt werden. Ausserdem ist die Zusammensetzung der Mineralwässer nicht zu allen Zeiten gleich, sondern von der Jahreszeit, Witterungseinflüssen und ähnlichen Umständen abhängig, sodass die zu verschiedenen Zeiten mit einer und derselben Quelle ausgeführten Analysen verschiedene Resultate ergeben können. Es ist deshalb erforderlich, bei der Zusammenstellung der Analysenresultate Angaben über Datum und Witterungsverhältnisse zu machen.

Die Bestandteile der Mineralwässer, auf die bei der Gesamtanalyse Rücksicht genommen werden muss, sind:

1. Von gasförmigen Körpern: Stickstoff und Sauerstoff, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, sowie allenfalls noch Sumpfgas und Ammoniak.

2. Von den basischen Grundlagen der in den Mineralwässern enthaltenen Salze: die Alkalien einschliesslich der Cäsium- und Rubidiumverbindungen, Ammoniak, Lithium, Kalkerde (Baryt und Strontian), Magnesia und Thonerde, Ferro-, Ferri- und Manganverbindungen.

3. Von den die salzartigen Verbindungen bildenden Säuren und Salzbildnern: Schwefelsäure (auch schweflige und unterschweflige Säuren), (Phosphorsäure, Borsäure, Arsen- und arsenige Säure), Kieselsäure, Salpetersäure (einige Säuren aus der Fettsäurereihe, Humussäuren oder sogen. organische Substanz).

4. Organische Substanzen, die chemisch indifferent sind und gewöhnlich „Bitumen“ genannt werden, und Humussubstanz, sowie Mikroorganismen des Pflanzen- und Tierreichs (Algen, Infusorien etc.).

Die Reihenfolge, in der die einzelnen Prüfungen vorgenommen werden, ist keine willkürliche, sondern diese müssen nach einem ganz bestimmten analytischen Gang geschehen.

1. Die Temperatur eines Mineralwassers wird mittelst eines genauen und mit deutlicher Skala versehenen Thermometers, das man in die Quelle einlegt, gemessen. Bei tiefer liegenden Quellen bedient man sich für diesen Zweck eines Maximal- oder Minimalthermometers. Zu den Temperaturangaben gehören noch Notizen über das Datum der Messung, über die Temperatur der umgebenden Luft, sowie darüber, ob die Quelltemperatur zu verschiedenen Jahreszeiten eine konstante ist.

Die Entnahme des zur Untersuchung dienenden Wasserquantums hat unter besonderen Vorsichtsmassregeln zu erfolgen, die sich nach den örtlichen Verhältnissen der Quelle richten. Zu einer sehr genauen Untersuchung sind mindestens 30 Liter des Wassers erforderlich. Zu einer Partialanalyse bedarf man entsprechend weniger. Man hat in erster Linie darauf zu achten, dass man das Wasser beim Eintauchen des Gefässes nicht anrührt und auch einen Luftzutritt zum Wasser thunlichst verhindert. Man erreicht dies, indem man eine mit einem doppelt durchbohrten Kork versehene Glasflasche in die gewünschte Tiefe unter den Wasserspiegel einführt und durch die eine Öffnung des Stopfens eine bis auf den Boden des Gefässes reichende, nur wenig über den Stopfen herausragende Glasröhre gehen lässt, während eine andere Glasröhre durch die zweite Öffnung nur in den Gefässhals der Flasche einreicht und bis über den Wasserspiegel emporragt. Eine Filtration des Wassers ist, wenn es irgend angeht, zu vermeiden; dieselbe kann in den meisten Fällen umgangen werden, indem man das mit der nötigen Vorsicht in Flaschen gefüllte Wasser an einem schattigen Orte absetzen lässt und mit einem Heber abzieht. Lässt sich eine vollkommene Klärung auf diesem Wege nicht erreichen, so muss das Wasser so rasch als möglich an Ort und Stelle durch ein ganz reines Filter filtriert werden. Die zur Mitnahme des Wassers bestimmten Flaschen sind wohl zu verschliessen (am besten sind Glasstöpsel- flaschen) und zu bezeichnen.

Physikalische Eigenschaften. Man beobachtet, ob das Wasser klar oder getrübt, farblos oder etwas gefärbt ist, ob es beim offenen Stehenlassen Gasbläschen entwickelt und ob dies nur vorübergehend geschieht oder eine Zeit lang anhält. Die Farblosigkeit beurteilt man am besten in einem mindestens 30 cm hohen Cylinder von farblosem Glase, den man auf eine weisse Unterfläche neben einen mit reinem destillierten Wasser gefüllten Cylinder von genau derselben Beschaffenheit stellt. Der Geruch giebt sich oft erst beim gelinden Erwärmen des Wassers zu erkennen. Bisweilen wird derselbe von gleichzeitig gegenwärtigem Schwefelwasserstoff verdeckt und tritt erst dann hervor, wenn man den letztern durch Schütteln mit einigen Tropfen Cuprisulfat hinwegnimmt. Der Geschmack bietet gleichfalls häufig ein oberflächliches

Merkmal zur Erkennung einzelner Bestandteile oder des Gesamtcharakters der betreffenden Quelle.

Das Verhalten gegen Pflanzenfarben ist sowohl an der Quelle, als auch in dem längere Zeit gekochten Wasser zu ermitteln und giebt ebenfalls ein Mittel zur Feststellung des allgemeinen Quellencharakters an die Hand. So reagieren z. B. die sog. salinischen Säuerlinge in frischem Zustande schwach sauer und nach längerem Kochen, wobei sie einen Niederschlag geben, neutral. Alkalische Säuerlinge reagieren nach längerem Kochen durch ihren Alkalikarbonatgehalt alkalisch, während sie in frisch entnommenem Zustande, sofern der Kohlensäuregehalt einigermaßen bedeutend ist, schwach sauer reagieren.

Das spez. Gewicht wird mittelst eines genauen Piknometers, dessen Rauminhalt ca. 200 *ccm* betragen soll, bestimmt, da zwischen der Dichtigkeit des Wassers und der der Mineralwässer oft nur eine sehr geringe Differenz besteht. Eine sich hierzu besonders eignende Vorrichtung ist durch Fig. 151 veranschaulicht. Der eng ausgezogene Hals ermöglicht ein exaktes Einstellen auf die Marke. Vor der Wägung hat man sich durch ein längere Zeit in das Wasser eingestelltes Thermometer von der richtigen Temperatur des Wassers zu überzeugen. Die Angaben über das spez. Gew. haben mindestens bis auf die vierte Dezimalstelle zu geschehen.



Fig. 151.

Hat man das spez. Gewicht ermittelt, so beobachtet man, wie sich das Wasser beim Kochen verhält. Bleibt es hierbei klar, so sind die Bkarbonate der Erden und des Eisens ausgeschlossen. Eine weisse Trübung lässt auf die Karbonate von Calcium und Magnesium schliessen. Eine Abscheidung von bräunlichen Flocken findet bei Gegenwart von Ferro-Ferrioxyd statt. Einige Schwefelwässer färben sich beim Kochen gelb oder smaragdgrün.

Eine Destillation behufs Prüfung der Destillationsprodukte ist nur in seltenen Fällen angezeigt, wenn man sich über die Natur flüchtiger Bestandteile orientieren will. Sie wird vorkommenden Falles aus einer Glasretorte vorgenommen, die mit einem gut kühl gehaltenen Liebig'schen Kühler verbunden ist. Eine Verbindung der Apparateile durch Kork oder Kautschuk ist zu vermeiden.

Die mikroskopische Prüfung kann sich sowohl auf die im Wasser aufgelösten und beim freiwilligen Verdunsten hinterbleibenden Mineralsubstanzen, als auch auf die in dem Wasser suspendierten anorganischen Stoffe und Mikroorganismen erstrecken. Man lässt auf einem im Mittelpunkte mit einer Vertiefung versehenen Objektträger einige Tropfen des Wassers mit Schwefelsäure, womöglich unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes, eintrocknen und betrachtet den Rückstand unter steigender (bis 800fachen) Vergrößerung. Viele der mineralischen Salze lassen sich darin durch ihre Krystallform er-

kennen. Beim Hinzubringen einer Spur Wasser verschwinden die leicht löslichen Chloride und Nitrate aus dem Gesichtsfelde, während man bei Zusatz eines Tropfens sehr verdünnter Salzsäure unter dem Mikroskop beobachten kann, wie sich die meist in sechsseitigen Tafeln und nadelförmigen Krystallen hinterbleibenden Karbonate der Erdalkalimetalle unter Entwicklung von Kohlensäurebläschen lösen. Die grösseren Calciumsulfatkrystalle verschwinden erst nach einiger Zeit und ohne Gasentwicklung.

2. Die gasförmigen Bestandteile der Mineralwasser. Will man zunächst nur die einer Quelle entströmenden Gase einer Untersuchung unterziehen, so fängt man dieselben am bequemsten durch einen Trichter auf, mit dessen Röhre ein durch einen Metallhahn verschliessbarer Gummiballon luftdicht verbunden ist. Trichter und Gummiballon werden mit dem betreffenden Wasser gefüllt, unter dem Wasserspiegel umgestülpt und so lange in dieser Stellung erhalten bis der Gummiballon und ein Teil des Trichters mit Gas angefüllt ist. Man schliesst den Hahn und lässt das Gas später in ein Eudiometerrohr zur speziellen Untersuchung (siehe S. 82) seiner Bestandteile eintreten.

Die Untersuchung der in einer Mineralquelle aufgelösten Gasarten geschieht unter Zuhilfenahme des durch Fig. 152 veranschaulichten Apparates. Er besteht aus einem Kolben und einem graduierten Cylinder (a), die durch einen luftdicht schliessenden Gummistopfen (k) mit einander verbunden sind. Der letztere (k) ist an seinem untern Ende trichterförmig vertieft und trägt in seinen beiden Tubulaturen die an beiden Enden offenen Glasröhren (b und c). In den seitlichen Tubus des Kolbens ist ein Glasrohr d eingesetzt. Wird dieser Apparat unter Wasser getaucht, so tritt bei d (ohne Kautschukrohr) das Wasser ein, während durch g die Luft entweicht. Hat sich der Apparat gefüllt, so verschliesst man g unter Wasser mit einem Kautschukstopfen und verbindet d mit einem Gummischlauch, dessen äusserstes Ende in ein Glasgefäss eintaucht. Der Kolben wird nun auf 90° erhitzt und in dieser Temperatur während zwei Stunden erhalten, wodurch sämtliches gelöste Gas ausgetrieben wird und sich in dem graduierten Cylinder sammelt. Durch das Rohr d dagegen wird das verdrängte Wasser in ein Gefäss getrieben und man hat nun dafür zu sorgen, dass der Gummischlauch e

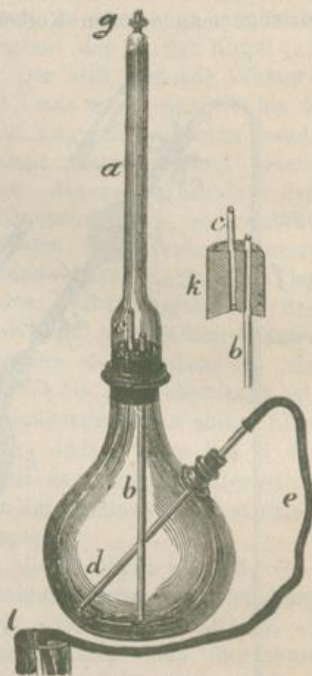


Fig. 152.

immer tief mit seinem Ende in das Wasser eintaucht. Man lässt dann abkühlen bis zur Temperatur der Umgebung, hebt den gefüllten Gummischlauch e bis zur Höhe des Wasserniveaus in dem graduierten Cylinder und bestimmt das Volumen des Gases unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur (s. S. 83). Enthält das Quellgas freie Kohlensäure und will man dieselbe bei dem Versuch beseitigen, so fügt man in den Kolben eine hinreichende Menge eines Gemisches

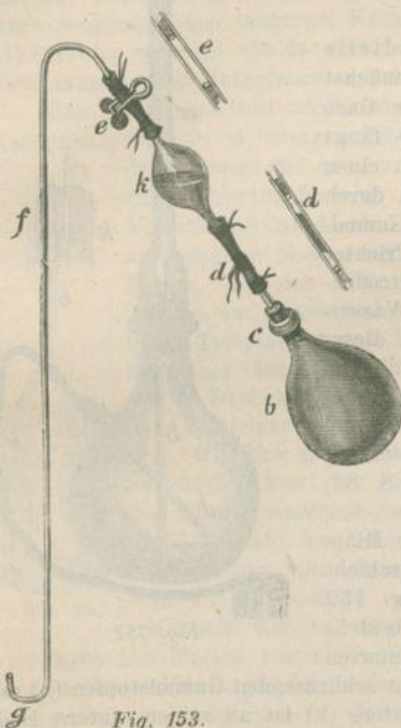


Fig. 153.

von 2 Teilen Kalkhydrat und 1 Teil Kaliumhydroxyd; ist gleichzeitig Schwefelwasserstoff zugegen, so setzt man eine kleine Menge präparierter Bleiglätte hinzu und lässt den damit beschickten Apparat einige Stunden nach geschehener Füllung unter öfterem Umdrehen stehen. In diesem Falle kann das aus dem Wasser durch Wärme austreibbare Gas nur aus Sauerstoff, Stickstoff, zuweilen auch noch ausserdem aus Sumpfgas und Äthylen bestehen.

Eine andere, von Bunsen angegebene Vorrichtung zur Austreibung der in Mineralwassern gelösten Gase ist durch nebenstehende Fig. 153 bildlich dargestellt. Der mit dem zu prüfenden Mineralwasser unter Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmassregeln gefüllte Ballon (b) ist durch ein kurzes Glasrohr und den Gummischlauch d mit der Kugel (K), diese durch den Gummischlauch (e) mit einer im Lichten höchstens 2 mm weiten, ca. 1 m langen Glasröhre verbunden. Der Kolben (b) muss zur Untersuchung gasarmer Wässer 750 bis 1000 ccm messen, für gasreichere genügt ein Rauminhalt von 150 bis 250 ccm. Die Grösse der Kugel (K) ist im Verhältnis des Kolbeninhaltes zu 120 bis nur 80 ccm zu wählen und zur Hälfte mit ausgekochtem destillierten Wasser angefüllt; sie muss Siedehitze ertragen können und ist deshalb auf eine dünne, durchweg gleich starke Wandung derselben zu achten. Zur Vermeidung des Stossens empfiehlt es sich, einen spiralig gewundenen Platindraht in das Wasser einzulegen. In den Gummischlauch (d) ist, wie dies aus der Abbildung ersichtlich, ein Glasstopfen so eingeführt, dass er das Lumen des Gummischlauches nur unvollkommen aus-

füllt. Die Stelle des Gummischlauches, an der der Glasstopfen sich befindet, kann durch eine Drahtligatur so zugeschnürt werden, dass dadurch eine luftdichte Unterbrechung der Kommunikation mit der darüber befindlichen Glaskugel ermöglicht wird. Zwischen dem oberen Teile der Kugel und dem zur Fortleitung der entweichenden Gase dienenden Glasrohre ist ein durch einen Quetschhahn abschliessbarer Gummischlauch eingeschaltet. Ist der Apparat so hergerichtet, so überzeugt man sich von der Dichtigkeit der Verbindungen und beginnt das in der Kugel (k) befindliche Wasser zum Sieden zu erhitzen. Der sich bildende Wasserdampf deplaziert die Luft aus dem Apparat, was etwa nach 4 bis 5 Minuten lang unterhaltenem Sieden als erreicht angesehen werden kann. Schliesst man nun, während aus g Wasserdampf ausströmt und indem man diesen Teil der Röhre in das Quecksilber, das zum Abschluss der Eudiometeröhre dient, einragen lässt, den Quetschhahn e, so entsteht in der Kugel (k) durch Kondensation des darin enthaltenen Wasserdampfes ein luftleerer Raum. Stellt man alsdann durch Entfernung der Ligatur an der Stelle d Kommunikation des Kolbeninhaltes mit der Kugel (k) her, so beginnt sofort in dem im Kolben befindlichen Wasser eine Gasentwicklung, die man durch Einstellen des Kolbens in ein Wasserbad begünstigt und so lange unterhält, bis man überzeugt ist, dass die Gase vollkommen in das Eudiometer hinübergetrieben sind. Eine allzu stürmische Entwicklung reguliert man, indem man bei d die Kommunikation vorübergehend durch Druck mit den Fingern unterbricht oder hemmt. Die spezielle Untersuchung der im Eudiometer gesammelten Gase geschieht nach dem Seite 80 Gesagten.

Die Bestimmung der Kohlensäure allein. Will man die Gesamtkohlensäure, d. h. sowohl die in gasförmigem Zustande vorhandene, als auch die in Form von Karbonaten darin enthaltene ermitteln, so setzt man einer bestimmten Menge des Mineralwassers einen Überschuss von ammoniakalischer Calciumchloridlösung hinzu und lässt im wohlverschlossenen Gefässe in der Digestionswärme stehen, bis das abgeschiedene Calciumkarbonat krystallinisch geworden ist. Man sammelt alsdann das letztere und führt damit eine Kohlensäurebestimmung nach den früher angegebenen Methoden aus. — Bei kohlensäurereichen Mineralwässern kann man die Kohlensäurebestimmung direkt im Geisslerschen oder einem ähnlichen Apparat ausführen. Um die Kohlensäurebestimmung an der Quelle ausführen zu können und so einen Kohlensäureverlust während des Sammelns und Weitertransportes thunlichst auszuschliessen, bedient man sich einer Vorrichtung, ähnlich der durch Fig. 154 veranschaulichten. Die cylindrische Flasche ist durch einen mit zwei Glasröhren versehenen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Die eine Glasröhre ragt bis auf den Boden der Flasche und nur wenig über den Stopfen hinaus, die andere muss sich in der Öffnung des Stopfens auf- und abschieben lassen und soweit über den

Stopfen hinausragen, dass sie beim Untertauchen der Flasche noch

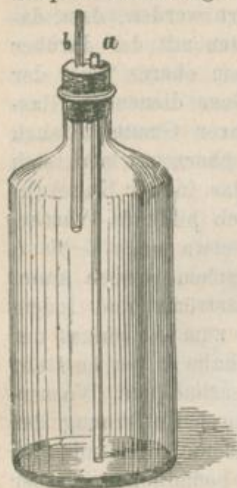


Fig. 154.

ein Stück über dem Wasserspiegel mündet. Die Flasche wird mit ca. 10 *cem* ammoniakalischer Baryumchloridlösung beschickt und unter das zu untersuchende Wasser getaucht, bis dieses bei a eintritt. Die Röhre b wird währenddem bis zur unteren Fläche des Stopfens in die Höhe gezogen, bis sich die Flasche vollkommen angefüllt hat, worauf man das Glasrohr b etwas abwärts schiebt und mit einem Wachskügelchen oder auch mit einem Gummistopfen verschliesst. Ist die auf Kohlensäure zu prüfende Quelle so gefasst, dass das Wasser einer Röhre entfließt, so kann man selbstverständlich die Ausflussröhre direkt mit a verbinden. Das ausgeschiedene Baryumkarbonat ist mit Sulfat, Phosphat und Silikat verunreinigt und es muss daher, wenn man genaue Resultate erwartet, speziell eine Kohlensäurebestimmung damit ausgeführt werden.

Ein sehr einfaches Verfahren, das sich besonders für kohlensäurearme Wasser eignet, ist das von Pettenkofer angegebene. Es besteht darin, dass man ein bestimmtes Quantum des Mineralwassers mit einem gemessenen Überschuss von titriertem Kalkwasser schüttelt und nach dem Absitzen der mit destilliertem Wasser auf ein rundes Volumen gebrachten Mischung in einem mit der Pipette vorsichtig oben abgehobenen aliquoten Teile den Überschuss von Calciumhydrat zurücktitriert. Enthält ein Mineralwasser neben freier Kohlensäure erhebliche Mengen von Alkalkarbonaten und handelt es sich darum, die Menge der so vorhandene Kohlensäure von der Bestimmung auszuschließen, so ist vor dem Zusatz des Kalkwassers eine entsprechende Menge von Calciumchlorid zuzufügen. Etwa vorhandene Magnesiumverbindungen erfordern ausserdem noch einen Ammoniumchloridzusatz. Pettenkofer stellt die zum Titrieren des Kalkwassers bestimmte Säure so ein, dass jeder *cem* 0,001 *g* Kohlendioxyd entspricht; eine solche erhält man durch Auflösen von 2,864 *g* chemisch reiner krystallisierter Oxalsäure zum Liter. Bei Mineralwässern mit viel freier Kohlensäure wendet man an Stelle des Kalkwassers ein auf seinen Gehalt geprüftes Barytwasser an, damit man nicht zu viel Flüssigkeit bekommt.

Handelt es sich darum, die in Form von Karbonat in einem Wasser enthaltene Kohlensäure für sich zu erfahren, so dampft man 400 bis 600 *cem* desselben in einem geräumigen Kolben auf etwa die Hälfte ein, um die Bikarbonate vollkommen in Monokarbonate zu verwandeln. Man setzt auf den Kolben mittelst eines doppelt durchbohrten Gummistopfens eine Sicherheitsröhre und ein Gasleitungsrohr auf, lässt verdünnte Salzsäure dazufliessen und leitet das dabei freiwerdende Kohlendioxyd, in-

dem man den Kolbeninhalt beständig im Kochen erhält, durch einen mit ammoniakalischer Baryumchloridlösung beschickten Kugelapparat.

Behufs Prüfung eines Wassers auf freien Schwefelwasserstoff oder auf in Form von Sulfid darin gelösten Schwefel, setzt man zu dem Wasser, welches man zur bessern Erkennung der eintretenden Reaktion in einem weissen Glase auf ein Stück weisses Papier stellt, eine weinsäurehaltige Bleiacetatlösung. Die geringste Spur von freiem Schwefelwasserstoff oder einem Sulfid giebt sich durch eine bräunliche bis schwärzliche Färbung zu erkennen. Kleine Mengen von freiem Schwefelwasserstoff weist man nach, indem man etwa 200 bis 400 *ccm* des Mineralwassers in einem Kolben, der durch einen mit einer Glasröhre versehenen Kork verschlossen ist, bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt und in der Glasröhre ein Bleizuckerpapier aufhängt; das letztere wird in dem Masse dunkel gefärbt, als sich Schwefelwasserstoff aus dem Wasser verflüchtigt. Hat man sämtlichen freien Schwefelwasserstoff ausgekocht oder bei der Prüfung ein negatives Resultat erhalten, so säuert man das Wasser mit verd. Salzsäure an und exponiert das Bleizuckerpapier nochmals. Eine jetzt eintretende Bräunung oder Schwärzung rührt von einem Gehalte an löslichen Sulfiden her, die beim Behandeln mit einer starken Säure Schwefelwasserstoff ausgeben. Erhält man durch den Salzsäurezusatz gleichzeitig mit der Schwefelwasserstoffreaktion in dem Wasser eine milchige Ausscheidung, so lässt diese auf das Vorhandensein eines Polysulfids schliessen. — Die quantitative Ermittlung geschieht am einfachsten auf jodometrischen Wege in einer nicht zu kleinen Menge des Mineralwassers, indem man dasselbe nötigenfalls mit Essigsäure ansäuert, Stärkelösung hinzusetzt und dann mit Zehntel-Normal-Jodlösung auf blau titriert*) (vergl. Bd. I, Seite 706 unter 3). — Gewichtsanalytisch bestimmt man gewöhnlich durch Überführung des Schwefels in Schwefelsäure und Abscheidung dieser als Baryumsulfat (vergl. Bd. I, Seite 702 unter 1); oder auch als Cadmiumsulfid, indem man mit einer Cadmiumchloridlösung fällt und das ausgeschiedene Cadmiumsulfid mit sehr verd. Salzsäure und dann mit verd. Ammoniak auswäscht, trocknet und wägt. Thiosulfate werden durch Cadmiumsalz nicht verändert. — Eine andere Methode, freien und gebundenen Schwefelwasserstoff getrennt zu bestimmen, besteht darin, dass man durch das gelinde erwärmte Mineralwasser einen kontinuierlichen Strom von reinem Wasserstoffgas leitet und so zunächst den freien Schwefelwasserstoff austreibt und von einer ammoniakalischen Silberchloridlösung absorbieren lässt. Nach Entfernung des freien Schwefelwasserstoffs säuert man mit Salzsäure an, setzt die

*) Enthält ein Mineralwasser neben Schwefelwasserstoff oder Sulfiden auch noch Alkalithiosulfat, so ist die Menge desselben besonders zu ermitteln und eine ihr entsprechende Jodmenge von dem verbrauchten Jod in Abzug zu bringen.

Durchleitung des Wasserstoffgases fort und fängt den jetzt entweichenden, aus der Zersetzung der Sulfide resultierenden Schwefelwasserstoff in erneuter ammoniakalischer Silberchloridlösung auf. — In denjenigen Mineralwassern, die neben Sulfiden freien Schwefelwasserstoff enthalten, befindet sich das Sulfid in chemischer Bindung mit Schwefelwasserstoff als sog. Sulphydrat. Handelt es sich darum, die Menge des in dieser Weise in dem Wasser enthaltenen Schwefelwasserstoffs für sich zu erfahren, was bei der Berechnung der Analyse der Fall ist, so muss man aus dem durch den Wasserstoff von freiem Schwefelwasserstoff befreiten Wasser den als Monosulfid vorhandenen Schwefel durch Zusatz von Manganosulfat als Manganosulfid ausscheiden und den dabei in Freiheit gesetzten (hydratisch gebunden gewesenen) Schwefelwasserstoffstrom durch einen erneuten Wasserstoffstrom in die ammoniakalische Silberchloridlösung übertreiben und für sich bestimmen (vergl. Bd. I, Seite 707 unter 4). Ist auch der zweite Schwefelwasserstoff vollkommen durch Wasserstoff deplaziert und das ausgeschiedene Mangansulfid durch Filtration entfernt, so kann man etwa vorhandenes Thiosulfat durch Silbernitrat in Form von Silbersulfid abscheiden und aus der Menge dieses berechnen (vergl. Bd. I, Seite 722). Das Silbersulfid enthält auch das aus den Chloriden entstehende Chlorsilber; man entzieht das letztere durch Auswaschen mit Ammoniak und kann zur Kontrolle noch eine spezielle Schwefelbestimmung mit dem Silbersulfid ausführen. — Enthält ein Mineralwasser Polysulfide, was sich meist schon durch eine gelbliche Färbung des Wassers verrät, so fällt auch der über das Monosulfid hinaus vorhandene Schwefel mit dem Mangansulfid nieder und bleibt beim Behandeln des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure zurück.

3. Ermittlung des Verdampfungsrückstandes. Man dampft ein gemessenes oder gewogenes Quantum des Wassers — je nach dem Gehalte an aufgelösten Stoffen 500 bis 1000 g — mit der Vorsicht in einer Platinschale ab, dass man die Schale nie über die Hälfte gefüllt lässt und die Erhitzung so leitet, dass das Wasser in der Schale nie zum Kochen kommt. Am sichersten erreicht man dies auf dem Wasserbade oder auch in einer Art von Luftbad, das man sehr einfach herstellt, indem man zwischen Flamme und Schale ein mehrfach zusammengelegtes Drahtgewebe einschaltet. Besonders vorsichtig hat man darauf zu achten, dass nach Einfüllung neuer Wassermengen kein Verspritzen durch die sich entwickelnden Gase stattfindet, was man am besten dadurch vermeidet, dass man nach jedem neuen Wasserzusatz ein durchbohrtes Uhrglas über die Schale legt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Ist die Abdampfung soweit vorangeschritten, dass sich schon erhebliche Mengen von Salzen ausgeschieden haben, so vollendet man das Austrocknen unter allen Umständen auf dem Wasserbade. Der so hinterbliebene Rückstand wird unter allmählicher Steigerung der Temperatur im Luftbade bei 170 bis 180° bis zum konstanten Gewicht erwärmt

und dieses Gewicht notiert. Dieses Gewicht stimmt nie vollkommen mit der Summe der bei der Analyse gefundenen Bestandteile überein, da beim Abdampfen teilweise Zersetzungen nicht zu umgehen sind. Hauptsächlich ist dies der Fall bei Gegenwart von Magnesiumchlorid, das sich beim Abdampfen unter Ausgabe von Chlorwasserstoff in Oxychlorid oder Oxyd verwandelt. Man umgeht diese Fehlerquelle, wenn man dem Wasser von Anfang an eine genau gewogene Menge frisch geglühten Natriumkarbonats zusetzt und das Gewicht desselben von dem Trockenrückstand in Abzug bringt. Der Rückstand erhält die Mineralsubstanzen meist in Form von Karbonaten, ausserdem aber noch die organischen Substanzen. Will man denselben zur Ausführung von Einzelbestimmungen verwenden, so muss man den Gesamtrückstand, nicht etwa einen aliquoten Teil desselben in Arbeit nehmen, da derselbe nicht durch seine ganze Masse hindurch gleichartig zusammengesetzt ist.

Die Gegenwart von Ammoniumverbindungen erfordert eine kleine Modifikation des Verfahrens. Man muss nämlich in diesem Falle eine bestimmte Menge des Wassers in mit Salzsäure angesäuertem Zustande bei einer 100° nur wenig überschreitenden Temperatur zur Trockene verdampfen und mit dem Rückstand eine Ammoniakbestimmung ausführen. Sind gleichzeitig Schwefelverbindungen vorhanden, so müssen dieselben in diesem Falle zuvor durch Cuprisulfat entfernt werden.

Eine dunkle Färbung des Abdampfungsrückstandes lässt, sofern diese nicht durch die Gegenwart gefärbter Metalloxyde (vorzugsweise Ferrioxyd) bedingt wird, auf organische Substanzen schliessen. Ein Gehalt an organischen Stoffen spielt deshalb eine sehr wichtige Rolle, weil diese Körper auf Sulfate, die in einem Mineralwasser enthalten sind, reduzierend wirken und unter gewissen Verhältnissen zur Bildung von Schwefelwasserstoff oder Sulfiden Veranlassung geben können. Derartige Wasser nehmen dann beim Lagern in Krügen oder Flaschen einen unangenehmen Geruch an.

Die Menge der organischen Substanz erfährt man annähernd, wenn man den Verdampfungsrückstand glüht, bis der anfangs kohlig gewordene Schaleninhalt wieder weiss geworden ist, und denselben nach Durchfeuchtung mit Ammoniumkarbonatlösung wieder zur Trockene verdampft und bei 180° trocknet und wägt. Die Differenz zwischen dem Gewichte des so behandelten Glührückstandes und dem des oben gefundenen Verdampfungsrückstandes kann annähernd als organische Substanz berechnet werden, sofern nicht grössere Mengen von Nitraten, Sulfaten und Chloriden zugegen sind.

4. Die Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandteile eines Mineralwassers. Man kann zu diesem Zwecke entweder eine bestimmte Menge des Wassers zur Ausführung mehrerer Bestimmungen nach einem analytischen Gang verwenden oder auch zu den Einzelbestimmungen je eine besondere Menge des Wassers in Arbeit nehmen; es hängt dies in jedem einzelnen Falle ganz von dem Ergebnis der

der quantitativen Bestimmung stets vorausgehenden qualitativen Analyse ab. Beispielsweise verfährt man in folgender Art: Man glüht den Verdampfungsrückstand von 1 bis 3 Kilo oder Liter — je nach der Menge der Salze — Wasser, bis zur vollkommenen Zerstörung der organischen Substanz, nimmt ihn in verdünnter Salzsäure auf, verdampft wieder zur Trockene und nimmt ihn nochmals in verdünnter Salzsäure in der Digestionswärme auf. Hierbei bleibt ungelöst die etwa vorhandene Kieselsäure (a), die möglicherweise kleine Mengen der Sulfate des Baryums und Strontiums, sowie bei gipsreichen Wässern auch des Calciums einschliessen kann. Im letzteren Falle ist die Kieselsäure so lange mit sehr verd. Salzsäure auszuwaschen, bis das Ablaufende aufhört, auf Baryumchlorid zu reagieren. Das Filtrat von der Kieselsäure (A) kocht man in einem Glaskolben unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, um sämtliches Eisen in Ferrisalz zu verwandeln, übersättigt mit Ammoniak, fügt eine reichliche Menge Ammoniumacetat hinzu und erhält die Mischung einige Minuten lang im Sieden. Es scheiden sich Ferrioxyd und Thonerde, sowie etwa vorhandene Phosphor- und Arsensäure aus; man bezeichnet diesen Niederschlag als (b), das Filtrat als (B). Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen, um darin den Eisengehalt nach einer der Seite 401 u. ff. Bd. I bezeichneten Methoden zu bestimmen.

Das von dem Ferrioxyd-niederschlage resultierende Filtrat B wird erwärmt, in einem gut zugestopften Kolben mit überschüssigem Ammoniumsulfid versetzt und einige Stunden an einem mässig warmen Orte stehen gelassen. Der sich hierbei bildende Niederschlag (c) besteht der Hauptmenge nach aus Mangansulfid, kann aber auch geringe Mengen von Calcium- und Magnesiumverbindungen, ja selbst entfernte Spuren der Sulfide des Nickels, Kobalts und Zinks enthalten. Man wäscht denselben mit Ammoniumsulfid haltigem ammoniakalischem Wasser und digeriert ihn mit einer ca. 25proz. Essigsäure. Was sich hierin nicht löst, sind die erwähnten Schwermetallsulfide. Die essigsäure Lösung wird entweder mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumsulfid gefällt, das auf einem Filter gesammelte und gewaschene Mangansulfid in verd. Salzsäure gelöst und als Karbonat gefällt etc. — Oder man versetzt dasselbe mit viel Natriumacetat und leitet bei ca. 60° einen Strom gewaschenen Chlorgases ein, wobei sich das Mangan vollständig in Form von Manganhyperoxyd ausscheidet.

Die vom Mangansulfid oder auch die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird einige Minuten für sich, sodann unter Zusatz von überschüssigem Natriumkarbonat nochmals gekocht und stehen gelassen. Bildet sich hierbei ein Niederschlag, so kann derselbe aus Calcium- oder Magnesiumkarbonat bestehen; er wird der durch Filtration des Niederschlages (c) gewonnenen Flüssigkeit (C) beigelegt. — Diese Flüssigkeit C wird mit Salzsäure übersättigt, bis zur Zersetzung des überschüssigen Schwefelammoniums aufgeköcht, filtrirt, mit Ammoniak neutralisiert,

unter Zusatz von überschüssigem Ammoniumkarbonat nochmals zum Kochen erhitzt und an einem warmen Orte beiseite gestellt. Der Niederschlag (d) ist Calciumkarbonat und die davon gesonderte Flüssigkeit (D) enthält noch Magnesia und die Alkalien. Magnesia wird dann nach Bd. I Seite 348, die Alkalien nach Bd. I Seite 187 und 218 quantitativ bestimmt. Rubidium und Cäsium, die meist in kaum wägbaren Mengen vorkommen, werden spektralanalytisch nachgewiesen und annähernd damit geschätzt. — Lithium pflegt ebenfalls nur in geringen Mengen in den Mineralwässern vorzukommen und man muss zu seiner Abscheidung 5 bis 10 Liter des Wassers für sich in Arbeit nehmen. Man bringt diese, wenn nötig, mit Salzsäure neutral gemachte — bei Eisengehalt auch mit etwas Salpetersäure versetzte — Menge durch Abdampfen auf $\frac{1}{10}$ des Volums und versetzt die noch heisse und mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit mit Ammoniumoxalat und nach dem Absitzen des Calcium- und Ferrioxalats behufs Abscheidung des Magnesiums mit einer zur Ausfällung gerade ausreichenden Menge von Ammoniumphosphat (ein kleiner Überschuss ist ohne Bedeutung, ein grösserer ist zu vermeiden). Nach etwa sechsständiger Digestion trennt man den abgessenen Niederschlag durch Filtration und wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser. Alsdann kocht man aus dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate das Ammoniak fort und setzt (behufs Überführung der Alkalien in Chloride) Baryumchlorid und noch soviel Barytwasser hinzu, dass dieses vorwaltet. Man lässt wieder absitzen, filtriert und kocht das Filtrat mit Ammoniumkarbonat einige Male auf, filtriert nach dem Erkalten abermals und dampft das Filtrat zur Trockene. Nachdem man dann das Ammoniumsalz durch gelindes Glühen entfernt hat, nimmt man den Rückstand in Wasser auf, filtriert und dampft das nötigenfalls durch verdünnte Salzsäure neutralisierte Filtrat wieder zur Trockene und wägt den Rückstand, bei 115° getrocknet. Man entzieht demselben zunächst das Lithiumchlorid durch ein Gemisch von absolutem Alkohol und Äther (Bd. I Seite 244), trocknet das darin Unlösliche wieder bei einer bis 200° gesteigerten Temperatur und erhält so das Gewicht des Kalium- und Natriumchlorids. Den Kaligehalt erfährt man durch Ausfällen mit Platinchlorid, der Natriumgehalt wird aus der Differenz berechnet. Eine kleine Menge von Kaliumchlorid geht bei der Extraktion des Lithiumchlorids in den Ätherweingeist über; man kann es daraus durch Platinchlorid abscheiden und die gefundene Menge dem übrigen Kaliumchlorid hinzuaddieren. Die Lösung des Lithiumchlorids in Ätherweingeist muss in diesem Falle zur Trockene verdunstet und der Rückstand im Wasserstoffstrome bis zur vollkommenen Reduktion des Platins erhitzt werden, um dann aus dem Rückstand das Lithiumchlorid allein in Wasser aufzunehmen und die filtrierte, nötigenfalls mit etwas Salzsäure neutralisierte Lösung eintrocknen und den bei 110° getrockneten Rückstand, der nun aus weissem Lithiumchlorid besteht, zur Wage bringen zu können. In Schwefelwässern wird der Gesamt-

schwefel durch Einleiten von Chlor vor dem Eindampfen des Wassers zu Schwefelsäure oxydiert. Mit dem Kaliumplatinchlorid fallen etwa gegenwärtiges Rubidium und Cäsium nieder; dieselben können, wenn die spektralanalytische Prüfung auf erhebliche Mengen derselben schliessen liesse, darin quantitativ bestimmt werden. — Eine andere Methode der Lithiumbestimmung ist folgende: Aus der konz. Lösung der durch Ausfällen sämtlicher übrigen Basen rein dargestellten Alkalichloride fällt man durch Zusatz von starkem Alkohol die Hauptmenge des Natrium- und Kaliumchlorids aus, versetzt mit Natriumphosphat und Natriumhydroxyd und dampft zur Trockene. Den Rückstand digeriert man mit einer Mischung von gleichen Volumen Ammoniakflüssigkeit und Wasser bei gelinder Wärme, wäscht den dabei bleibenden Überrest mit verdünntem Ammoniak aus und bringt denselben nach dem Trocknen als Lithionphosphat, $3\text{LiO} \cdot \text{PO}_5$ oder Li_3PO_4 , zur Wage. Zur Vermeidung von Verlusten sind das Filtrat und Waschwasser wieder zur Trockene zu verdampfen und nochmals auf die angegebene Weise zu behandeln.

Ammoniak wird, selbst in den kleinsten Mengen, durch das Nesslerische oder das Bohlighsche Reagens (Bd. I Seite 148 und 149) erkannt. Die Bestimmung des Ammoniaks in Mineralwässern kann durch Destillation des in angesäuertem Zustande eingedampften Wassers mit Kalilauge und Auffangen des dabei freiwerdenden Ammoniaks in titrierter Schwefelsäure geschehen. Gewichtsanalytisch, indem man das ebenso in Freiheit gesetzte Ammoniak in verdünnter Salzsäure auffängt und daraus in Form von Platinsalmiak abscheidet. Kleinere Mengen von Ammoniak lassen sich auch durch Nesslerisches Reagens kolorimetrisch bestimmen, indem man die damit entstehende Gelbfärbung in gleich hoher Flüssigkeitssäule gegen die in einer sehr verdünnten Ammoniumchloridlösung von bekanntem Gehalte entstehende Färbung vergleicht; d. h. man wählt die Ammoniumchloridlösung fortschreitend verdünnter, bis man eine Verdünnung erreicht hat, bei der eine gleich starke Färbung durch das Nesslerische Reagens eintritt, und nimmt den Ammoniakgehalt des Wassers ebenso stark an, als den der damit verglichenen Lösung.

Schwefelsäurebestimmung. Dieselbe wird am genauesten in dem mit salzsäurehaltigem Wasser bewerkstelligten Auszug des Verdampfungsrückstandes oder auch in dem unter Zusatz von Salzsäure auf ein geringeres Volumen eingedampften Wasser direkt durch Ausfällen mit Baryumchlorid gewichtsanalytisch ausgeführt. Das geglühte und gewogene Baryumsulfat wird zur Beseitigung des mitgerissenen Baryumsalzes mit verdünnter Salzsäure digeriert und ausgewaschen, das Filtrat mit einigen Tropfen Baryumchloridlösung fast zur Trockene verdampft, wieder in Wasser aufgenommen und das dabei etwa hinterbleibende Baryumsulfat dem übrigen wieder hinzugegeben und nach nochmaligem Glühen genau gewogen. Die so erhaltenen Resultate sind genau. — Bei einem Gehalte des Verdampfungsrückstandes an Baryum- oder Stron-

tiumsulfat findet insofern eine Fehlerquelle statt, als diese nicht in den Auszug mit salzsäurehaltigem Wasser übergehen. Man kocht in diesem Falle den Kieselsäurerückstand mit verdünnter Kalilauge und fügt das Filtrat zu der Flüssigkeit, die man mit Baryumchlorid fällen will. — Mit annähernd demselben Grade von Genauigkeit lässt sich der Schwefelsäuregehalt der Mineralwässer auch auf volumetrischem Wege nach der Wildensteinschen Methode ermitteln. Man nimmt in der Regel 100 *ccm* in Arbeit, bei sulfatreicheren Wässern verdünnt man 50 *ccm* mit destilliertem Wasser auf das doppelte Volumen, von sulfatärmeren Wässern dampft man 200 bis 300 *ccm* auf 100 *ccm* ein. Diese 100 *ccm* erhitzt man in einem Glaskolben, der bei 150 *ccm* eine Marke hat, zum Kochen, setzt 10, 15 oder 20 *ccm* einer genau eingestellten Baryumchloridlösung bis zum Vorwalten derselben hinzu und lässt in die kochend erhaltene Mischung von einer Kaliumdichromatlösung, die der Baryumchloridlösung gleichwertig ist, hinzutropfen, bis das überschüssig zugesetzte Baryumchlorid vollkommen ausgefällt ist, was man an der gelben Färbung der sich rasch absetzenden Flüssigkeit erkennt. Um zu erfahren, wie viel von der Kaliumdichromatlösung zu viel hinzugesetzt worden ist, füllt man den Kolbeninhalt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, lässt abkühlen und filtriert. Von dem Filtrate stellt man 100 *ccm* in einem engen Cylinder von farblosem Glase auf eine weisse Unterlage und daneben einen gleichgestalteten Cylinder mit 100 *ccm* destilliertem Wasser, in das man so lange tropfenweise von der Kaliumdichromatlösung giebt, bis die Färbung beider gleich hoher Flüssigkeitssäulen gleich ist. Die hierzu verbrauchten *ccm* mal $1\frac{1}{2}$ werden von dem im ganzen verbrauchten Volumen der Kaliumdichromatlösung in Abzug gebracht, der sich ergebende Rest von der Zahl der anfangs zugesetzten *ccm* Baryumchloridlösung subtrahiert und aus der Differenz die Schwefelsäure berechnet. Den Titer der Baryumchloridlösung stellt man zweckmässig so ein, dass jeder *ccm* derselben ein *cg* oder ein *mg* Schwefeltrioxyd indiziert. — Bei der Bestimmung des Sulfatgehaltes der Schwefelwässer wird aus einer bestimmten Menge des Wassers der in Form von Schwefelwasserstoff und Sulfid vorhandene Schwefel durch Cadmiumsalz gefällt und der Sulfatgehalt des Filtrats ermittelt. In einer weiteren Menge wird der gesamte Schwefel durch Einleiten von Chlor zu Schwefelsäure oxydiert und eine Gesamtsulfatbestimmung vorgenommen.

Unterschwefligsaure Salze kommen nur in sehr geringen Mengen in einigen Schwefelwässern vor. Die Erkennung derselben geschieht nach dem unter Schwefelbestimmung (Seite 99 Bd. II) Gesagten und ebenso würde eventuell auch ihre quantitative Bestimmung auszuführen sein. Das dabei erhaltene Silbersulfid wäre nach dem Auswaschen in Nitrat zu verwandeln und als Chlorid zu wägen (vergl. Bd. I Seite 722).

Salpetersäure resp. Nitrate pflegen meist nur in unbedeutenden Mengen in den Mineralwässern vorzukommen, ihre Gegenwart deutet

stets auf in der Nähe sich abspielende Fäulnisvorgänge. Der Nachweis geschieht auf verschiedene Weise. Bei einigermassen erheblichen Mengen mischt man etwa 20 *ccm* des Wassers möglichst rasch mit den doppelten Volumen reiner konz. Schwefelsäure und tröpfelt in die warme Mischung eine sehr verdünnte Indigolösung ein. Sind mehr als nur ganz geringe Spuren von Nitraten vorhanden, so wird man bis zur bleibenden Blaufärbung mehr als nur einige Tropfen der Indigolösung verbrauchen. Die Reaktion kann auch quantitativ ausgeführt werden, wenn man den Wert der Indigolösung durch einen vergleichenden Versuch gegen eine sehr verdünnte Kaliumnitratlösung von bekanntem Gehalte festgestellt hat. — Eine weitere Reaktion zur Erkennung von Nitraten, sofern nicht gleichzeitig Nitrite zugegen sind, besteht darin, dass man das Wasser mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ansäuert, mit etwas Jodzinkstärkelösung versetzt und mit einigen Stückchen metallischen Zinks einige Zeit stehen lässt. Bei Vorhandensein von Nitraten findet sehr bald Blaufärbung der Flüssigkeit statt, die um so intensiver ist, je grösser der Nitratgehalt des Wassers ist. — Der exakte quantitative Nachweis geschieht in dem mit einigen Tropfen Natriumkarbonatlösung neutral oder schwach alkalisch gemachten und auf ein geringes Volumen oder zur Trockene eingeeengten Wasser nach einer der Bd. I Seite 758 bis 760 angegebenen Methoden. (Bezüglich der Erkennung der Salpetersäure neben gleichzeitig vorhandener salpetriger Säure vergl. Bd. I, S. 757 unter 6.)

Salpetrige Säure resp. Nitrite finden sich ebenfalls nur in sehr geringer Menge und verdanken ihre Entstehung gleichfalls Zersetzungen stickstoffhaltiger organischer Körper. Die Erkennung geschieht durch Jodzinkstärkelösung in dem angesäuerten Wasser ohne metallisches Zink; näheres hierüber, sowie über die quantitative Bestimmung siehe Bd. I Seite 753 und 754.

Chlor, Brom und Jod. Zur quantitativen Bestimmung der drei Halogene nebeneinander ist der Verdampfungsrückstand von mindestens 10, in manchen Fällen besser 20 Liter des Wassers zu nehmen und das Abdampfen in mit Natriumkarbonat alkalisch gemachtem Zustande auszuführen. Das Nähere hierüber vergl. Bd. I S. 777.

Fluor. Die Menge des in einem Mineralwasser enthaltenen Fluors ist meist so gering, dass dessen Nachweis und Bestimmung grosse Schwierigkeiten bereitet. In der Regel genügt es, die Anwesenheit desselben zu konstatieren. (Siehe Bd. II S. 7 u. ff.)

Borsäure. Auch hier dürfte in den meisten Fällen der qualitative Nachweis genügen, da sie nur selten und nur in sehr geringer Menge in den Mineralwässern vorkommt (vergl. Bd. II S. 2 und 3).

Phosphorsäure. Sie fehlt zwar selten in den Mineralwässern, ist aber darin meist in so geringer Menge enthalten, dass sie kaum der Menge nach bestimmt werden kann. Behufs Nachweis derselben übergiesst man den alkalischen Verdampfungsrückstand von mindestens 1 Liter

des Wassers mit 10 *ccm* 25proz. Salpetersäure, dampft wieder zur Trockne ein, verdünnt mit 200 *ccm* dest. Wasser und filtriert. Das Filtrat versetzt man nun mit viel Salpetersäure und etwas Ammoniummolybdätnatlösung und erhitzt zum Kochen. Bei Gegenwart von Phosphaten findet Abscheidung eines citronengelben Niederschlages von Phosphormolybdänsäure statt (Arsensäure verhält sich ähnlich, man hat sich daher von deren Abwesenheit zu überzeugen).

Arsensäure und arsenige Säure finden sich nur selten und auch dann meist nur in minimalen Spuren in Mineralwässern gelöst, häufiger in dem von denselben abgesetzten Schlamme. Ihr Nachweis geschieht mit dem Verdampfungsrückstand von mindestens 1 Liter Wasser, indem man denselben behufs Zerstörung der organischen Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhitzt und nach Entfernung des überschüssigen Chlors in den Marshschen Apparat bringt (oder nach Hagers Methode, s. S. 734 Bd. I). — Die quantitative Bestimmung s. S. 623 Bd. I.

5. Bestimmung gelöster organischer Körper in den Mineralwässern. Organische Körper finden sich fast stets in den Mineralwässern und sind in einzelnen sogar in erheblichen Mengen vorhanden. Man erkennt die Gegenwart organischer Substanzen daran, dass sich der Verdampfungsrückstand einer grösseren Menge (ca. 200 *ccm*) beim Erhitzen braun bis schwarz färbt. Die Bestimmung der organischen Substanz kann entweder im allgemeinen ausgeführt werden, indem man die Menge Sauerstoff berechnet, die zur Oxydierung einer bestimmten Menge des Wassers erforderlich ist; oder aber es werden einzelne speziell bekannte organische Körper im Mineralwasser nachgewiesen und der Menge nach bestimmt. In letzterer Beziehung steht in erster Linie:

Quellsäure und Quellsatzsäure. Zum Nachweis dieser Körper dampft man 5 bis 10 Liter des zu untersuchenden Wassers auf die Hälfte des Volumens ein und stellt einige Tage beiseite. Der nach Verfluss dieser Zeit abgesessene Bodensatz wird gesammelt, mit verdünnter Kalilauge 1 bis 2 Stunden gekocht, filtriert, mit Essigsäure sauer gemacht und schliesslich mit Ammoniak übersättigt. Nach halbtägigem Stehen entfernt man etwa abgeschiedene Thonerde und Kieselsäure durch Filtration, säuert das Filtrat wieder mittelst Essigsäure an und versetzt mit einer Lösung von kryst. Cupriacetat. Bei Gegenwart von Quellsatzsäure bildet sich nach sechsständigem Stehen ein brauner Niederschlag von quellsatzsaurem Kupfer, der nach Mulder bei 140° getrocknet, 42,8 Proz. Cuprioxyd enthält. Versetzt man das Filtrat von diesem Niederschlage mit Ammoniumkarbonat, bis die grüne Färbung rein blau geworden ist und erwärmt, so entsteht bei Vorhandensein von Quellsäure ein hell-bläulichgrüner Niederschlag von quellsaurem Kupfer, welches nach Mulder in bei 140° getrocknetem Zustande 74,12 Proz. Cuprioxyd enthalten soll. Die beiden Säuren scheinen die Löslichkeit des Ferroxyds im Wasser zu begünstigen und enthalten stets etwas Stickstoff, der nach Mulder von zurückgehaltenem Ammoniak herrühren soll.

Von flüchtigen Säuren sind, jedoch nur in sehr geringer Menge, in Mineralwässern gefunden worden:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Sie wurden zuerst von Scherer in den Brückenauer Mineralquellen (Bayern) aufgefunden, später von R. Fresenius im Weilbacher Schwefelwasser in Spuren nachgewiesen. Fresenius giebt folgende Anweisung („Anleitung zur quant. Anal.“ VI. Aufl. § 209, 11): Eine grössere Menge des Mineralwassers, welchem bei Abwesenheit von Alkalikarbonaten Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt wird, wird bis auf ein geringes Volumen eingedampft, der sich bildende Niederschlag durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert und das Chlor durch Silbersulfat mit der Vorsicht niedergeschlagen, dass man eher eine Kleinigkeit von Chlorid in der Flüssigkeit belässt, als einen Überschuss von Silbersulfat anwendet. Das Filtrat vom Silberniederschlag wird so lange der Destillation unterworfen, als noch saure Dämpfe übergehen, das Destillat mit Barytwasser gesättigt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure niedergeschlagen, diese durch Kochen entfernt, das Filtrat in einer tarierten Schale eingedampft und, bei 100° getrocknet, gewogen. Den so erhaltenen Trockenrückstand extrahiert man mit warmem Weingeist, wobei Baryumformiat als Rückstand bleibt; dasselbe wird getrocknet, gewogen und auf seine Identität geprüft. Der weingeistige Auszug, der die Baryumsalze der übrigen Fettsäuren enthalten kann, wird eingetrocknet, der Rückstand in viel Wasser aufgenommen und das Baryum durch Silbersulfat (einen Überschuss sorgfältig vermeidend) daraus gefällt. Das Filtrat lässt man sorgfältig, ohne Anwendung von Wärme unter dem Rezipienten der Luftpumpe über Chlorcalcium verdunsten. Sobald eine hinreichende Menge von Silbersalz daraus auskrystallisiert ist, sammelt man dasselbe und trocknet sie über Schwefelsäure, um eine Äquivalentbestimmung damit auszuführen. Auch die von den Krystallen abgetropfte Silberlösung lässt man vorsichtig verdunsten, presst den Rückstand zwischen Filtrierpapier, trocknet über Schwefelsäure und verwendet ihn wie die Krystalle.

Nichtflüchtige, chemisch indifferente, organische Körper finden sich in vielen Mineralwässern. Die chemische Natur derselben ist nur wenig bekannt; sie sind teils in Weingeist, teils in Chloroform, zum Teil aber auch nur in Wasser löslich und kommen nur äusserst selten in wägbarer Menge im Wasser vor. Die im Wasser löslichen bezeichnet man gewöhnlich als Extraktivstoff oder extractive organische Substanz, die in Weingeist und Chloroform löslichen je nach der Farbe als Erdharz, bituminöse Substanz etc. — Man versetzt den Verdampfungsrückstand einer grösseren Menge des Mineralwassers mit dem doppelten Gewichte Natriumsulfat in konz. Lösung, trocknet bei 110 bis 130° ein und zieht die hinterbleibende zerriebene Salzsäure zuerst mit Chloroform und dann mit absolutem Alkohol, dem man etwas

Äther zugesetzt hat, aus. Jeder Auszug wird für sich im Wasserbade eingetrocknet. Der alkoholische Auszug kann etwas von den Salzen gelöst enthalten, diese scheiden sich nach Verdunsten von etwa $\frac{9}{10}$ des Alkohols beim Erkalten in der Regel aus. Die wasserlöslichen sogen. Extraktivstoffe bestimmt man direkt mit Kaliumpermanganat, wie dies weiter unten unter „Trinkwasser“ ausführlich beschrieben ist.

6. Suspendierte, organische und mineralische Stoffe der Mineralwässer können von sehr mannigfaltiger Art vorhanden sein. Von den mineralischen sind es Gips, Calcium- und Magnesiumkarbonat, Thon, Kieselsäure, Eisenoxyd, Eisenphosphat, Eisenarseniat, Silikate der Erden und Kieselpilze von Diatomaceen. Unter den organischen Stoffen sind es Huminstoffe, Bitumen, Erdharze, Schleim und organisierte, teils lebende, teils abgestorbene Gebilde aus den niedersten Klassen des Pflanzenreichs (Confervaceen und Algen).

Sie erteilen manchen Mineralwässern den eigentümlichen, an Bouillon erinnernden Geruch oder Geschmack. Die in dem Wasser schwimmenden Algen sind auf die in demselben gelösten Sulfate oft von einer nachträglichen chemischen Einwirkung, indem sie denselben Sauerstoff entziehen und so die Bildung von Schwefelwasserstoff oder Sulfiden veranlassen. Die Bestimmung der suspendierten organischen Stoffe geschieht mittelst des Mikroskops, die Mikroorganismen lassen sich dabei nach Gattung und Art erkennen.

Zusammenstellung der analytischen Resultate. Die Zusammenlegung der in den verschiedenen Einzelbestimmungen gefundenen sauren und basischen Salzbestandteile zu Salzen ist eine mehr oder minder willkürliche. Die quantitativen Ergebnisse bezieht man der besseren Übereinstimmung halber stets auf 1000 oder 10 000 oder 100 000 Teile des Mineralwassers und stellt alle Salze in wasserfreiem Zustande in Rechnung. Bei der Zusammenlegung spielen Affinitäts- und Löslichkeitsverhältnisse eine Rolle. Die Kohlensäure rechnet man zum Teil als freie, zum Teil als gebundene. Die letztere legt man zunächst an Kalk und Magnesia, Ferro- und Manganoxyd, den Rest an Natrium. Bringt man diese Karbonate als Monokarbonate in Rechnung, so verlegt man diejenige Kohlensäure, die zur Bildung von Bikarbonaten erforderlich ist (die sogenannte halbgebundene Kohlensäure), zu der im freien Zustande vorhandenen und berechnet sie dann nach dem Volum. Die gefundene Schwefelsäure denkt man sich zunächst an Kalk gebunden und berechnet, was darüber hinaus vorhanden ist, als Kalium- und Natriumsulfat, welche nie als Karbonate vorhanden sein können, so lange Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in einer für sie ausreichenden Menge zugegen sind. Die Phosphorsäure legt man zur Thonerde, eventuell noch an Ferro- und Manganoxyd; Brom und Jod werden zunächst an Magnesium gebunden, einen Überschuss von Magnesium nimmt man als mit Chlor verbunden an. Fluor lässt man beim Calcium. — Eine ausführliche Anleitung zur Analyse der Mineralwässer findet man

in R. Fresenius' „Anleitung zur quantitativen Analyse“; ausserdem giebt es über diesen Gegenstand eine sehr ausgedehnte Spezialliteratur.

Nächst der Analyse der Mineralwässer ist noch die chemische Untersuchung der verschiedenen andern Wässer mit Rücksicht auf deren Verwendungsart häufig Gegenstand der Laboratoriumsthätigkeit.

Man bezeichnet die verschiedenen in der Natur vorkommenden Wässer in der Regel nach ihrem Ursprung als: Quell-, Brunnen-, Fluss-, See-, Sumpf-, Meerwasser, sowie Regenwasser, und fasst zunächst die für die Verwendbarkeit der einzelnen Arten als Trinkwasser massgebenden Gesichtspunkte ins Auge.

Quellwasser enthält in der Regel geringere Mengen von mineralischen, besonders aber auch von organischen Bestandteilen; es ist daher in der Regel sehr viel reiner, als das im gewöhnlichen Leben als Brunnenwasser bezeichnete. Die Summe seiner fixen Bestandteile soll 50 in 100 000 Teilen nicht übersteigen, es soll ferner keine erhebliche Mengen von Eisen, Jod und Brom enthalten, auch der Kohlensäuregehalt darf nur ein mässiger sein, wenn das betreffende Quellwasser die Eigenschaften eines brauchbaren Trinkwassers besitzen soll. Quellwässer mit höherem Gehalt von den genannten Körpern fallen unter den Begriff Mineralwasser. Im gewöhnlichen Leben versteht man unter Quellwasser ein unter gewissem Druck freiwillig der Erdoberfläche entströmendes Wasser.

Brunnenwasser. Dasselbe ist in der Regel, wie sich dies auch aus seiner Entstehungsweise leicht erklärt, sehr viel reicher an mineralischen, sowie ganz besonders auch an organischen Stoffen. Es wird zum Teil aus Quellwasser und zum andern Teil aus Meteorwasser, das in den Boden eindringt, gebildet. Seine Brauchbarkeit als Trinkwasser hängt von der Beschaffenheit der Erdschichten ab, durch welche dasselbe dringt und in welchen es sich ansammelt. Es hat bisweilen moorige, humusreiche oder Infusorien-Erde zu durchdringen. Bisweilen finden sich in der Nähe Kloaken, Düngergruben, Tümpel, morastige Gräben, Behälter zur Ansammlung nasser Fabrikabfälle u. s. w., in diesem Falle wird auch das Brunnen- oder Grundwasser — auch Horizontalwasser genannt — Gelegenheit haben, kleinere oder grössere Mengen der darin abgelagerten löslichen Körper aufzunehmen und so die Eigenschaften eines guten Trinkwassers mehr oder weniger einzubüssen. Besonders schädlich tritt dieser Einfluss auf nach dem Schmelzen von grösseren Schneemassen, oder nach starken Regengüssen. Enthält das Brunnenwasser Sulfate und befindet sich das Holz des Brunnenschafes oder Rohres in einem Verwesungs- oder Fäulniszustande, so kann dasselbe einen fauligen oder auch einen Schwefelwasserstoff andeutenden Geruch und Geschmack annehmen. Das letztere kann auch der Fall sein, wenn ein gipshaltiges Wasser reich an organischen Substanzen ist.

Befinden sich in der Nähe Leuchtgasleitungen, so kann es sich ereignen, dass einzelne Bestandteile des Leuchtgases von dem Wasser

aufgenommen werden und ebenfalls einen schädlichen Einfluss auf seine Verwendbarkeit als Trinkwasser ausüben. Das Wasser wenig benützter Brunnen ist in der Regel als Trinkwasser weniger geeignet, als das Wasser eines Brunnens, der stark benutzt wird.

Flusswasser. Es enthält stets weniger Kalksalze, als das Brunnen- und Quellwasser, aus dem es sich zum grossen Teil bildet. Bei dem offenen Fliessen verliert das Wasser nach und nach seine Kohlensäure, wodurch sich die von derselben in Lösung gehaltenen Karbonate der Erdalkalien und Erden im gleichen Massstabe ausscheiden. Andererseits wirkt das Flussbett ähnlich absorbierend vermöge seiner physikalischen Eigenschaften, wie dies bei der sogenannten Filtration durch die in diesem Fall absichtlich eingeschalteten porösen Körper geschieht. In der Regel ist der Gehalt an organischer Substanz ein ziemlich bedeutender. Besonders, wenn die Abflüsse von grossen Städten oder von Fabrikanlagen in das Flusswasser geleitet werden; so dass sich ein so verunreinigtes Wasser für gewisse gewerbliche Zwecke, in erster Linie für Genusszwecke nicht mehr verwenden lässt. Der Gehalt des Flusswassers an organischen und anorganischen Bestandteilen ist in der wärmeren Jahreszeit stets etwas grösser als in der kälteren. Im Durchschnitt beträgt der Gehalt an aufgelösten festen Stoffen in 100 000 Teilen 10 bis 15 Teile, er kann aber auch in einigen Fällen bis zu 40 Teilen in die Höhe gehen und je nach der Natur der Zuläufe und dem Verhältnis, in welchem deren Mengen zu der des Flusswassers steht, abnorm gesteigert werden. Die Menge der aufgeschwemmten Stoffe eines Flusswassers richtet sich einerseits nach der Geschwindigkeit des Wasserlaufes und wird wesentlich bedingt durch starke Regengüsse etc. Flusswasser ist in den meisten Fällen an und für sich kein brauchbares Trinkwasser. Es kann aber durch Filtrirvorrichtungen für diesen Zweck hergerichtet werden und findet so nicht selten Verwendung zum Speisen der Wasserleitung grosser Städte.

Seewasser, d. h. das Wasser der Binnenseen, ist dem Flusswasser sehr ähnlich zusammengesetzt, in der Regel nur noch etwas weicher als dieses.

Sumpfwasser ist ebenfalls ein weiches Wasser, das sich durch einen besonders hohen Gehalt an organischen Substanzen auszeichnet, noch häufig übelriechende Gase gelöst enthält, so dass es als Trinkwasser ebenfalls nicht verwendbar ist.

Meerwasser ist ein herbes Wasser, ausgezeichnet durch einen grossen Gehalt an Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat, welche Körper dem Wasser einen salzig bitteren Geschmack verleihen. Es ist als Trinkwasser absolut un verwendbar und für die meisten technischen Zwecke ungeeignet. Der Salzgehalt erreicht 3—5 Proz. (im wasserfreien Zustande gerechnet). Forchhammer nimmt den mittleren Salzgehalt zu 3,43 Proz. an. Das spez. Gewicht bewegt sich nach Gay-Lussac zwischen 1,0272 und 1,0297, es beträgt also

im Mittel 1,0287. Die Zusammensetzung des Meersalzes ist nach Mulder ziemlich konstant. Derselbe fand in 100 Teilen des Verdampfungsrückstandes von Meerwasser:

Natriumchlorid	78,5
Magnesiumchlorid	9,4
Magnesiumsulfat	6,4
Calciumsulfat	4,4
Kaliumchlorid	1,0
Magnesiumbromid	0,07
Calciumkarbonat	0,04
Kieselsäure	0,19
Ammoniak	0,013
	99,813

Ausser den angegebenen Stoffen findet man im Meerwasser Spuren von Phosphorsäure, arseniger Säure, Fluor, Baryum, Strontium, Eisen, Mangan, Blei, Silber (nach Sarzeaud 0,001 in 100 Litern), Lithium, Rubidium, Caesium und Thallium. Dass auch Jod im Meerwasser vorkommt ist bekannt. Die Menge desselben ist aber so klein, dass der Nachweis direkt kaum möglich ist, dagegen giebt die Asche der im Meerwasser wachsenden Fucoideen, die ihre gesamte Nahrung aus dem Meerwasser aufnehmen, sehr deutliche Jodreaktion.

Regenwasser, Schneewasser ist das weichste Wasser, das in der Natur vorkommt und nur Bestandteile und Beimengungen der Atmosphäre enthält. Von anorganischen Substanzen, die sich in einer bewegten Luft vorfinden können, enthält das Regenwasser nur entfernte Spuren, zuweilen aber reichliche Mengen von organischen Stoffen teils in Lösung, teils in Gestalt vegetabilischer und animalischer Mikroorganismen und zwar nach heissen Tagen und bei bewegter Luft mehr als in der kühleren Jahreszeit und bei Windstille. Von den Bestandteilen der atmosphärischen Luft enthält das Regenwasser vorwiegend Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak, Salpeter und salpetrige Säure, die beiden letzteren besonders bei und nach Gewittern. Die Mengenverhältnisse, in denen Ammoniak und Salpetersäure gefunden wurden, stimmen mit den stöchiometrischen Zahlen nicht genau überein. Es ist bald der eine, bald der andre dieser beiden Bestandteile in grösserer Menge gefunden worden. In 100 000 Teilen Regen- oder Schneewasser hat man schon von 0,05 bis zu 2 Teilen Ammoniak und 0,1 bis 2 Teile Salpetersäure beobachtet. Die zuerst fallenden Regenanteile sind in der Regel etwas reichhaltiger daran als spätere Anteile. Besondere Einflüsse auf den Gehalt eines Regen- und Schneewassers haben noch örtliche Verhältnisse. So findet man z. B. in der Nähe von Meeresküsten und wenn Winde herrschen, die ihren Weg über weite Meeresflächen genommen haben, auch die Bestandteile des Meerwassers im Regenwasser vertreten. Robierre fand in dem zu Nantes gefallenen Regenwasser

in 100 000 Teilen 0,5 bis 2,6 Teile Natriumchlorid; Marchand in 100 000 Teilen zu Fecamp gesammeltem Regenwasser 1,7 Natriumchlorid, 1,56 Natriumsulfat, 0,088 Calciumsulfat und 2,5 Teile organische Substanz. In der Nähe von Hüttenwerken oder chemischen Fabriken lassen sich oft Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w. nachweisen.

Eine nachträgliche Verunreinigung des Regenwassers findet noch durch diejenigen Stoffe statt, die sich auf den Dächern, auf denen es gesammelt wird, mechanisch abgelagert haben. Zufällige und seltene Beimischungen des Regenwassers sind Blütenstaub einiger Gewächse, wie der Koniferen (Schwefelregen), pflanzliche Mikroorganismen zuweilen von roter Farbe (Blutregen*), Meteorstaub, Passatstaub**) u. s. w. Die in einem Regenwasser von 11,4° aufgelöste Luft fand Baumert zusammengesetzt aus 33,76 Vol.-Proz. Sauerstoff, 64,47 Vol.-Proz. Stickstoff und 1,77 Vol.-Proz. Kohlendioxyd.

Ein einigermassen sauberes Regenwasser ist zwar trinkbar, aber nie ein gutes Trinkwasser.

Trinkwasser. Die Untersuchung eines Wassers mit Rücksicht auf seine Verwendbarkeit als Trinkwasser oder zur Herstellung von Getränken (Bier) bildet sehr häufig den Gegenstand chemischer Untersuchungen. Die Probeentnahme hat im allgemeinen unter ähnlichen Vorsichtsmassregeln zu geschehen, wie dies bei der Untersuchung der „Mineralwasser“ ausführlich beschrieben worden ist. Wo es irgend angeht, sollte dieselbe von dem chemischen Experten persönlich vorgenommen werden, da sehr häufig zum Schöpfen sowie zum Transport gänzlich ungeeignete Gefässe, wie Bierfässchen u. s. w. zur Verwendung gelangen. Zur allgemeinen Prüfung auf Brauchbarkeit als Trinkwasser genügen meist zwei Flaschen (zu 750 g); zu einer vollständigen Analyse sind mindestens sechs Liter erforderlich. Bei Einsendung von Wasserproben an den Chemiker sind folgende Angaben zur Mitteilung geeignet: a) Bezeichnung der Abstammung des Wassers, ob dasselbe aus Brunnen, Quellen, Teichen, Flüssen entnommen ist, die örtliche Lage der Wasserentnahme, der Name des Orts oder Brunnens, Datum und Tageszeit der Füllung, die Art der Auskleidung des Brunnens und der Pumpenröhre, Beschaffenheit der Ufer des Sees oder Flusses, eine nähere Be-

* Nach Regen entwickelt sich zuweilen die zu den Ortococcen gehörende Alge *Chlamidococcus pluvialis* A. Braun in ungewöhnlicher Menge in Vertiefungen der Felsen und auf Steinen, sie bildet mikroskopische kugelförmige Zellen mit rotem gekörntem Inhalte. *Chlamidococcus nivalis* A. Braun (*Uredo nivalis*) bildet die Ursache der Färbung des „roten Schnees“. Diese Alge ist vielleicht von der vorgenannten kaum verschieden.

** Er besteht entweder aus mikroskopisch kleinen, rotbraunen, krystallähnlichen Gebilden (Kieselpanzer, Phytolitharien), oder aus grauen, braunen oder schwärzlichen, staubförmigen Pflanzenresten.

zeichnung und Beschreibung der nächsten Umgebung des Wasserreservoirs. b) Ursprung der Quelle mit Rücksichtnahme auf die betreffende Erd- und Gebirgsformation. — c) Einfluss der Jahreszeit auf den Wasserstand und Beschaffenheit des Wassers. — d) Vermutlicher oder konstaterter Wasserzfluss aus der Umgebung und ob derselbe stetig, periodisch oder zufällig stattfindet. — e) Ob sich in geringeren oder grösseren Entfernungen bewohnte Häuser, Werkstätten, Fabriken u. s. w. befinden, von denen aus eine Verunreinigung des Wassers stattfinden könnte. — f) Angaben, ob sich in kürzerer oder längerer Zeit Änderungen in Geruch, Geschmack oder sonstigen Eigenschaften des Wassers bemerkbar gemacht haben.

Hinsichtlich der Eigenschaften, die ein gutes Trinkwasser besitzen soll, hat man eine Reihe von allgemeinen Gesichtspunkten in Betracht zu ziehen und man hat es versucht, Grenzwerte für die einzelnen Bestandteile aufzustellen, doch ist es sehr schwer, sich streng an dieselben zu binden. Man muss stets die örtlichen Verhältnisse berücksichtigen und sich in erster Linie die Frage vorlegen, ob es gegebenen Falls möglich ist, für den betr. Ort ein geeigneteres Wasser zu beschaffen.

Man fasst die Eigenschaften eines guten Trinkwassers allgemein in folgende Sätze zusammen:

1. Ein gutes und gesundes Trinkwasser muss klar, farb- und geruchlos und von erfrischendem Geschmack sein. Das letztere wird durch einen Gehalt an Kohlendioxyd und Luft bedingt und wird von der Temperatur des Wassers wesentlich beeinflusst.

2. Ein gutes und gesundes Trinkwasser soll an festen Bestandteilen womöglich nicht mehr als 0,5 g pro Liter in Lösung enthalten. Dasselbe ist um so besser, je näher der Gehalt an gelösten Stoffen der Hälfte der oben angegebenen Maximalmenge steht.

Es kommen auch Trinkwasser vor, welche mehr als 50 Teile fester Stoffe in 100 000 enthalten und dennoch als gut und gesundheitszutraglich bezeichnet werden müssen, wenn nämlich die festen Stoffe vorwiegend aus Natriumchlorid und Natriumsulfat bestehen, während ein Wasser mit dem gleichen Verdampfungsrückstand ein weniger geeignetes Trinkwasser ist, wenn der letztere erhebliche Mengen von Magnesium- und Kalksalzen enthält.

3. Das als Trinkwasser verwendbare Wasser soll gar keine oder nur sehr geringe Spuren von organischen Substanzen, niemals aber organisierte Körper enthalten. Es ist zwar ein seltener Fall, dass sich ein Trinkwasser von gelösten organischen Substanzen gänzlich frei erweist, selbst ein vollständig farbloses Wasser kann immer noch Spuren davon enthalten. Findet man aber in einem Wasser entweder mit Hilfe des Mikroskops oder gar mit blossem Auge wahrnehmbare organisierte Wesen, so ist es auch als Trinkwasser entschieden zu verwerfen. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass die mikroskopische Prüfung des Wassers in frisch entnommenem Zustande zu geschehen hat, da sich beim längeren Stehen des Wassers, auch

wenn man die üblichen Vorsichtsmassregeln anwendet, Mikroorganismen in demselben entwickeln können. Bezüglich der Menge von aufgelöster organischer Substanz, die ein als Trinkwasser brauchbares Wasser im Maximum enthalten darf, hat man früher einen quantitativen Ausdruck für organische Substanz gebraucht und angenommen, dass ein gutes Trinkwasser nicht mehr als fünf Teile in 100 000 Teilen davon enthalten soll. Bei der Verschiedenartigkeit der in einem Wasser möglicherweise vorkommenden organischen Substanzen lässt sich jedoch leicht einsehen, dass eine, auf eine so unsichere Grundlage hin basierte Angabe, nur sehr untergeordneten wissenschaftlichen Wert besitzt. Man hat deshalb zur Erzielung vergleichbarer Resultate, bei der Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser, den Sauerstoffverbrauch als Massstab angenommen, der einer bestimmten Menge desselben in Form von Kaliumpermanganat bis zur vollständigen Oxydation zugeführt werden muss.

Es ist schon eingangs erwähnt worden, dass man schon an dem Glühverlust, den der bei 170° getrocknete Rückstand des Wassers erleidet, einen annähernden Anhaltspunkt zur Beurteilung der in einem Wasser gelösten organischen Substanz besitzt. Doch ist dieser Glühverlust zu sehr von der chemischen Beschaffenheit der mineralischen Bestandteile des Abdampfungsrückstandes abhängig, als dass man denselben zur Erzielung eines exakten Analysenresultates verwenden könnte.

Die Bestimmung der organischen Substanz im Wasser auf Grund der Oxydierbarkeit durch Permanganatlösung lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate stimmen aber nicht vollständig miteinander überein. Man kann entweder die Oxydation direkt in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser ausführen, was sich besonders bei Abwesenheit von Ammoniumverbindungen empfiehlt; oder aber man bewerkstelligt die Oxydation in alkalischer Lösung unter Anwendung eines Überschusses von Permanganat, den man nach dem Versuch zurücktitriert.

Nach Wood versetzt man ein Liter des Wassers*) in einer Porzellanschale mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure, erwärmt bis auf 60° und setzt von einer Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt (1 *g* im Liter) zu, bis die rote Färbung eine halbe Stunde andauert. Kubel hat das Verfahren der Bestimmung in saurerer Lösung dahin verbessert, dass er 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers in einem circa 300 *ccm* fassenden Kolben mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. und 3 Vol.) und so viel von einer auf $\frac{1}{100}$ Normaloxalsäure eingestellten Kaliumpermanganatlösung versetzt, dass die Flüssigkeit stark rot erscheint und ihre rote Färbung auch beim Kochen nicht verliert. Nach etwa 5 Minuten langem Kochen lässt er 10 *ccm* $\frac{1}{100}$ Normaloxalsäure hinzuziessen und die so ent-

*) Nachdem man sich durch Zusatz von Nesslerchem Reagens von der Abwesenheit von Ammoniumverbindungen überzeugt hat.

färbte Flüssigkeit wieder mit Permanganat bis zur bleibenden Rötung titrieren.

Zieht man von der im ganzen verbrauchten Anzahl von *ccm* der Permanganatlösung die auf 10 *ccm* Oxalsäurelösung erforderlichen *ccm* ab, so erfährt man die Menge des Permanganats, die zur Oxydation der in dem Wasser vorhandenen organischen Substanz gedient hat. Will man die verbrauchte Permanganatmenge in Sauerstoff umrechnen, so multipliziert

man mit $\frac{0,8}{3,16}$.

Die Bestimmung der organischen Substanz in alkalischer Lösung wird nach Schulze zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

Zu 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers, das man ebenfalls in einem circa 300 *ccm* fassenden Kolben eingemessen hat, setzt man einen halben *ccm* 33,3proz. Ätzlauge (das Natriumhydroxyd aus Natriummetall bereitet) und 10 oder, wenn dies nicht hinreicht, 15—20 *ccm* einer zuvor auf $\frac{1}{100}$ Normaloxalsäure eingestellten Kaliumpermanganatlösung. Die so erhaltene Mischung kocht man etwa 10 Minuten lang und säuert sie nach dem Abkühlen auf 50—60 Grad durch Zusatz von 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. und 3 Vol.) an und giebt 10 *ccm* $\frac{1}{100}$ Normaloxalsäurelösung zu. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, was durch Umschütteln und gelindes Erwärmen beschleunigt wird, titriert man mit der Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung. Auch hier ist von dem im ganzen verbrauchten Kaliumpermanganat die auf 10 *ccm* der Oxalsäurelösung erforderliche Menge abzuziehen um die für die organische Substanz allein verbrauchte Permanganatmenge zu finden. Die Umrechnung auf Sauerstoff geschieht wie oben.

Es ist bekannt, dass salpetrige Säure gleichfalls reduzierend auf Permanganat einwirkt, man muss deshalb bei Vorhandensein dieses Körpers eine seiner Menge entsprechende Korrektur an der Gesamttoxydierbarkeit anbringen, wenn es sich darum handelt, den Anteil organischer Substanz ganz exakt zu erfahren. Bei Trinkwässern wird die Menge der salpetrigen Säure so gering sein, dass man von der Korrektur absehen kann. Will man sie anbringen, so hat man für jeden Teil der gefundenen salpetrigen Säure 1,66 Teile Kaliumpermanganat abzuziehen. Da bei Gegenwart von Ammoniak aus diesem durch Permanganat salpetrige Säure gebildet wird, so müsste auch hierfür eine Korrektur eintreten. Man umgeht diese jedoch viel einfacher auf die Weise, dass man das mit der Alkalilösung versetzte Wasser auf sein halbes Volum eindampft und wieder mit ammoniakfreiem destillierten Wasser auf das frühere Volum auffüllt, bevor man zur Oxydation mit Permanganat schreitet.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der organischen Substanz eines Wassers ist die von Fleck angegebene. Sie giebt nur die sehr leicht oxydierbaren Anteile der organischen Substanz an, die bei der hygieinischen Beurteilung hauptsächlich in Betracht kommen. Fleck

bedient sich dazu einer alkalischen Auflösung von Silbernitrat in Natriumbiosulfat, aus welcher nur die leicht zersetzbaren organischen Substanzen metallisches Silber abscheiden. Zur Ausführung der Bestimmung lässt man zu 100 *ccm* des betreffenden in einem 300 *ccm* fassenden Becherglase enthaltenen Wassers 10 *ccm* der alkalischen Silberlösung*) fließen und erhitzt zum Kochen. Man kocht ungefähr 10 Minuten oder so lange bis der anfangs feine Niederschlag zu rasch absetzenden Flocken zusammengeballt ist. Den verbliebenen Silberüberschuss ermittelt man, indem man zu der erkalteten Flüssigkeit unter heftigem Umrühren so lange Zwanzigstel-Normalkaliumjodidlösung aus einer Bürette fließen lässt, bis ein herausgenommener Tropfen in einer, auf einem Porzellanteller ausgebreiteten Mischung aus Kaliumbichromatlösung, Salzsäure und Stärkelösung eine blaue Färbung hervorruft, was der Fall ist, sobald der geringste Überschuss von Kaliumjodid vorhanden ist. Etwa mitgerissene Teilchen von Silberjodid wirken kaum störend, da dieses erst nach sehr langer Berührung zersetzt wird und Bläuung hervorruft.

Die Differenz zwischen den anfangs zugesetzten 10 *ccm* der alkalischen Silberlösung und dem entsprechenden Volumen des zum Rücktitrieren verbrauchten Kaliumjodids giebt an, wie viel von der Silberlösung durch die leicht oxydierbare organische Substanz reduziert worden ist. Die verschiedenen organischen Substanzen vermögen zwar sehr verschiedene Mengen von Silber zu reduzieren; man kann aber doch einen Schluss aus den so gefundenen Resultaten ziehen, da es ja weniger darauf ankommt die chemische Natur der einzelnen Körper speziell zu erfahren, es sich vielmehr nur um den Nachweis handelt, in welchem Grade ein Wasser mit solchen organischen Stoffen verunreinigt ist, die besonders leicht unter Sauerstoffaufnahme zerfallen. Man bezieht daher die nach der Fleckschen Methode gewonnenen Resultate auf die Menge metallischen Silbers, die von den in 100000 Teilen Wasser enthaltenen leicht oxydierbaren organischen Substanzen abgeschieden wird.

4. Ein gutes Trinkwasser darf nicht zu hart**) sein, der Gehalt an Kalkerde und Magnesia soll — beide als Calcium-

*) Man stellt die alkalische Silberlösung dar, indem man 17 *g* Silbernitrat in wenig Wasser löst, diese Lösung in eine nicht zu verdünnte Auflösung von 50 *g* krystallisierten Natriumbiosulfats und 48 *g* reinen Natriumhydroxyds giesst, umschüttelt und zum Volum von einem Liter mit destilliertem Wasser ergänzt. Die so hergestellte Lösung wird behufs Zerstörung der in dem destillierten Wasser oder in den angewandten Reagentien etwa in geringer Menge enthaltenen organischen Substanzen, ungefähr eine Viertelstunde lang in einem leicht bedeckten Gefässe gekocht. Hierdurch wird stets eine geringe Menge Silber ausgeschieden, das man absitzen lässt, und dann die klare Flüssigkeit in geschwärzten Gläsern aufbewahrt. Die Einstellung geschieht gegen eine Zwanzigstel-Normalkaliumjodidlösung, die selbst wieder auf gewöhnliche Zehntel-Normalsilberlösung eingestellt ist.

**) Vergleiche Hydrotimetrie weiter unten. Ein gutes Trinkwasser soll höchstens 18—20 deutsche Härtegrade haben.

oxyd gerechnet — 20 Teile in 100 000 Teilen nicht überschreiten; namentlich soll dasselbe keine grösseren Mengen von Magnesiumverbindungen enthalten.

Zur Bestimmung der beiden Basen säuert man 1 bis 2 Liter des Wassers mit Salzsäure an, dampft behufs Abscheidung etwaiger Kieselsäure zur Trockene, nimmt den Rückstand in kaltem salzsäurehaltigem Wasser auf und fällt aus dem Filtrat das Calcium als Oxalat und nach dessen Entfernung das Magnesium als Magnesium-Ammoniumsphosphat. Kleine Mengen von Calciumoxalat kann man zweckmässig oxydimetrisch bestimmen, indem man dieselben nach dem gründlichen Auswaschen (durch Dekantieren) in stark verdünnter Schwefelsäure auflöst und die Oxalsäure in der auf 50° erwärmten Flüssigkeit mit Permanganat titriert.

5. Der Gehalt an fixen Alkalien soll in einem Trinkwasser höchstens den fünften Teil des Verdampfungsrückstandes ausmachen, während Ammoniak höchstens in unbestimmbaren Spuren darin vorkommen darf.

Ein grösserer Gehalt von Alkalisalzen in Form von Chloriden und Sulfaten macht zwar an und für sich ein Trinkwasser nicht verwerflich. Wohl aber ist dies der Fall, wenn die Alkalien als Nitrate vorhanden sind. Ein solches Wasser enthält in der Regel auch beträchtliche Mengen von Ammoniak und organischer Substanz und berechtigt zu dem Verdacht, dass tierische Auswurfstoffe oder sonstige Produkte der fauligen Gährung in das Trinkwasser gelangt sind. Sollte eine quantitative Bestimmung der fixen Alkalien verlangt werden, so hätte dieselbe genau in derselben Weise zu geschehen, wie dies bei der Untersuchung der Mineralwässer angegeben ist. Kali ist meist nur in Spuren vorhanden und eine getrennte Bestimmung desselben ist meist überflüssig.

Die Erkennung und auch die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks mittelst des Nesslerschen Reagens es ist bei den „Mineralwässern“ ausführlich beschrieben und lässt sich genau so auf Trinkwasser anwenden. Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser dürfte kaum vorkommen, denn ein Wasser, dessen Ammoniakgehalt so bedeutend ist, dass sich eine solche damit ausführen liesse, ist als Trinkwasser überhaupt nicht zu verwenden.

6. Die Zusammensetzung eines als Trinkwasser verwendbaren Wassers darf zu den verschiedenen Jahreszeiten und unter den verschiedenartigen Witterungseinflüssen keinen zu grossen Schwankungen unterworfen sein.

Es muss bei der Fassung der Brunnen und Quellen ein Hauptaugenmerk darauf gerichtet werden, dass fremdartige Zuflüsse gänzlich ausgeschlossen sind. Man findet es nur zu häufig, dass bei Anlegung von Düngergruben, Rinnsteinen, Abflüssen von technischen Etablissements in der Nähe von bestehenden Brunnen nicht die nötige Einsicht oder Sorgfalt waltet und dass ein bei der Analyse für gut befundenes Trink-

wasser später durch solche Anlagen förmlich unbrauchbar gemacht wird. Nachdem in den vorstehenden Grundsätzen dargethan worden ist, dass die Menge der fixen Bestandteile und deren chemische Natur, sofern dieselbe die basischen Bestandteile betrifft, von Bedeutung für die Beurteilung eines Trinkwassers sind, erübrigt es noch anzuführen, dass es andererseits auch nicht gleichgültig ist, an was diese Basen in dem Wasser gebunden sind. In erster Linie kommen in dieser Hinsicht als Säuren Schwefelsäure, salpetrige und Salpetersäure, sowie aus dem oben angeführten Gründen die Halogenverbindungen mit Chlor in Betracht.

Der Nachweis und die Bestimmung der einzelnen Säuren geschieht ganz in der bei den Mineralwässern angegebenen Weise. Um aus den bei der Analyse gewonnenen Resultaten ein Schlussfolgerung zu ermöglichen, hat man es versucht, für die einzelnen im Trinkwasser möglicherweise vorkommenden Substanzen Grenzwerte aufzustellen und hat sich auf die untenstehenden Zahlen geeinigt.

100 000 Teile Trinkwasser sollen:

- nicht mehr als 50 Teile Verdampfungsrückstand hinterlassen,
- „ „ als 0,6 bis 0,8, höchstens 1 Teil Kaliumpermanganat zur Oxydation bedürfen,
- „ „ Kalk und Magnesia enthalten, als 18 bis 20 deutschen Härtegraden entspricht,
- „ „ als höchstens unbestimmbare Spuren von Ammoniak und Nitrit enthalten,
- „ „ „ 8 bis 10 Teile Schwefelsäure (als Anhydrit gerechnet),
- „ „ „ 2 bis 3 Teile Chlor (in Form von Chlorid), und
- „ „ „ 0,5 bis 1,5 Salpetersäure (wasserfrei gerechnet) enthalten.

Diese Grenzwerte sind im allgemeinen als ziemlich hochgegriffen zu bezeichnen, man wird aber trotzdem ein Wasser als Trinkwasser nicht wohl beanstanden können, wenn einer oder der andere Wert etwas überschritten ist. Man hat eben den lokalen Verhältnissen Rechnung zu tragen und die Gebirgsformation zu berücksichtigen, aus der das betreffende Wasser entspringt. Denn nicht immer rührt ein abnormer Gehalt von einem fremdartigen Zufluss her, der möglicherweise verhütet werden könnte, sondern es giebt auch Wässer, die sich vermöge ihrer natürlichen Verunreinigungen als Trinkwasser nicht wohl eignen.

Wasser zu ökonomischen und gewerblichen Zwecken. Die Anforderungen, die man an ein für technische Zwecke bestimmtes Wasser zu stellen hat, hängen ganz von der Art seiner beabsichtigten Verwendung ab. So wird man ein mit Auswurfstoffen oder mit einem fremdartigen Geruch beladenes Wasser kaum für Brauereizwecke verwenden können. Für andere Industriezwecke kommt wesentlich der Härtegrad in Betracht, bisweilen spielt ein Gehalt an Kochsalz oder auch an Eisenverbindungen eine sehr wichtige Rolle bei der Frage, ob ein Wasser zu einem speziellen technischen Zwecke verwendet werden kann. Die Untersuchung fällt deshalb in der Regel sehr viel einfacher, als

die des Brunnenwassers aus und erstreckt sich meistens nur auf die Konstatierung oder Bestimmung ganz spezieller Substanzen. Den ersten Rang unter diesen Bestimmungen nehmen die Härtebestimmungen ein. Sie werden weiter unten in einem besondern Abschnitt unter dem Namen Hydrotimetrie eingehende Erwähnung finden. Die Härte des Wassers kommt in erster Linie in Betracht bei seiner Verwendung zum Waschen mit Seife, da ein hartes Wasser eine seinem Härtegrad äquivalente Menge von Seife zersetzt und so erstens einen Verlust an Seife verursacht und zweitens bewirkt, dass die sich bildenden Erdseifen fest auf die Zeugfasern sich niederschlagen und einen unangenehmen Geruch der Wäsche bedingen. Gleichzeitig vorhandene Eisenverbindungen fallen hierbei gleichfalls mit aus und erteilen der Wäsche eine gelbliche Färbung. Für weisse Wäsche sollte daher das Wasser auch frei von Eisen sein. Auch in der Papierfabrikation und der Färberei wird ein weiches und hauptsächlich eisenfreies Wasser vorgezogen. Auch für Küchenszwecke ist eine zu grosse Härte des Wassers sehr störend, da viele unserer Nahrungsmittel, vorzugsweise die trockenen Hülsenfrüchte, nur durch Kochen mit weichem Wasser geniessbar werden. Selbst dem Thee und Kaffee entzieht der ausfallende Kalk einen Teil des Gerbstoffes, beide geben deshalb mit hartem Wasser ein weniger wohlschmeckendes Getränk als mit weichem Wasser; ähnlich wirkt auch ein Eisengehalt des Wassers.

Zum Nachweis der kleinen Mengen von Eisen, wie sie allenfalls im Quellen- und Brunnenwasser, weniger im Flusswasser vorzukommen pflegen, versetzt man ein Trinkglas voll dieses Wassers mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, einem Gramm Natriumacetat und einigen *ccm* Tanninlösung*) und lässt das Glas bedeckt an einem schattigen Orte zwei Tage lang stehen. Sind nur so unbedeutende Spuren von Eisen vorhanden, dass sie selbst der Weisswäsche nicht nachteilig sind, so erscheint das Wasser nach anderthalb Tagen höchstens schwach gelblichgrau gefärbt. Eine mehr oder weniger grauviolette Färbung, die schon innerhalb eines Tages eintritt, verrät grössere Spuren von Eisen und das betreffende Wasser ist eisenhaltig zu nennen, kaum brauchbar für Weisswäsche und mehrere Färbereizwecke. — Der Nachweis des gelösten Calciumkarbonats gelingt mit Campecheholzinktur, von der einige Tropfen dem Wasser beigemischt im Verlauf von mehreren Minuten eine violette Farbenreaktion geben. — Eine im gewöhnlichen Leben bisweilen angewandte Methode zur Schätzung der Härte besteht darin, dass man etwa 25 *ccm* des betreffenden Wassers in einem Reagiercylinder mit 1 *ccm* der obigen Tanninlösung versetzt, wobei sich die Mischung etwas gelblichbraun färbt, aber klar bleiben soll. Hat sich im Verlauf einer Viertelstunde noch kein grauvioletter Farbenschimmer eingestellt, der auf starke Eisenspurten schliessen liesse, so mischt man 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ *ccm*

*) Ein Teil Tannin in vier Teilen Wasser und einem Teil Weingeist.

Salmiakgeist hinzu. Weiches Wasser wird dabei zwar gesättigter in der Färbung, doch bleibt die Mischung eine ganze Stunde lang klar und durchsichtig, während bei einem harten Wasser alsbald eine Ausscheidung kleiner Flöckchen stattfindet.

Von der grössten technischen Bedeutung sind die Bestandteile des Wassers, das zum Speisen von Dampfkesseln verwendet werden soll, insofern als die Bildung des sogenannten Kesselsteins dadurch bedingt wird. Zur Beurteilung der Frage kommen vorzugsweise die Ermittlung des Verdampfungsrückstandes der gesamten und bleibenden Härte, sowie die der vorhandenen Sulfate in Betracht. Je weicher ein Wasser ist, um so geeigneter erscheint es für diesen Zweck. Die Kesselsteinbildung ist nicht nur von der absoluten Menge der in einem Wasser aufgelösten festen Substanzen, sondern ausserdem von der chemischen Natur der einzelnen Salze und deren relativem Mengenverhältnisse abhängig. Sehr harte Wasser, welche gelöste Silikate oder suspendierte thonartige Stoffe enthalten, werden sicher am raschesten Kesselsteinbildung veranlassen. Der Kesselstein selbst ist in den meisten Fällen weniger hart und fest, wenn im Wasser Calciumkarbonat vorherrscht und der Gehalt an Calciumsulfat sehr gering ist, ja es kann ein solches Wasser, wenn es gleichzeitig Kochsalz enthält und frei von gelöstem Silikat ist, unfähig sein, einen festen Kesselstein zu bilden, so dass es nur einen Kessel-schlamm absetzt. Dagegen ist der Kesselstein gewöhnlich sehr hart, wenn Calciumsulfat vorwaltet. Struktur und Farbe des Kesselsteins können sehr verschieden sein. Man trifft ihn an: erdig, grobkörnig im Bruch, faserig, krystallinisch, kleinblasig; weiss, gelblich, bräunlich, grau, graubraun bis schwarz. — Man hat verschiedene Mittel angepriesen, die die Kesselsteinbildung verhindern oder doch wenigstens bezwecken sollen, dass sich die festen Bestandteile des Dampfkesselwassers nicht in kompakter Form an die Kesselwandung anlegen. Ein allgemeines anwendbares Universalmittel zur Verhütung des Kesselsteines ist nicht bekannt und von den vielen, oft mit grosser Reklame angebotenen sogenannten Universalmitteln kann wohl eines oder das andere für ein spezielles Wasser, nicht aber für alle Wässer gleich geeignet sein. Man kann die Mittel gegen Kesselsteinbildung im grossen und ganzen in chemische und physikalische unterscheiden. In ersterem Sinne werden angewandt: Soda, Salmiak, Baryumchlorid mit und ohne Salzsäure u. s. w.; von physikalischen Mitteln: Catechu, Eichenrinde, Eichenrindenextrakt, ferner Schleim- oder Zuckersubstanzen, wie Dextrin, Stärkesyrup, Kartoffeln, Sägespäne, endlich auch Thon, Harz und Pech. Schliesslich sei noch das Bereiben der Kesselwandung mit Fettsubstanz, Paraffinöl, erwähnt.

Bei mässig gipshaltigen Wässern ist in erster Linie Natriumkarbonat (Soda) als Zusatz zum Speisewasser geeignet; bei stärker gipshaltigen giebt man der Soda noch $\frac{1}{4}$ Äq. Kochsalz zu. Der für ein Wasser erforderliche Zusatz von Soda muss dem darin enthaltenen

Gips entsprechend sein; er lässt sich leicht aus der bleibenden Härte des Wassers berechnen und beträgt für je 1° der bleibenden Härte (französisch) auf je 100 000 Teile Wasser 3,4 Teile wasserfreies Natriumkarbonat. Auf 1° deutscher Härte wären 1,9 Teile Natriumkarbonat für je 100 000 Teile des Wassers zu nehmen.

Ein weiteres empfehlenswertes Mittel zur Kesselsteinverhütung ist das Baryumchlorid, welches sich mit Gips in Calciumchlorid und Baryumsulfat umsetzt; das letztere scheidet sich schlammförmig aus und lässt sich in Zwischenräumen von 8 bis 14 Tagen durch „Abblasen“ aus dem Kessel entfernen. Enthält das zur Speisung des Dampfkessels bestimmte Wasser neben Gips noch reichliche Mengen von Calciumkarbonat, so setzt man zu dem Baryumchlorid so viel freie Salzsäure, dass das Calciumkarbonat nahezu, aber nicht vollständig neutralisiert wird. Der Zusatz des Baryumchlorids wird nach dem Sulfatgehalt des Wassers bemessen und beträgt bei einem Gehalte von 1 Teil wasserfreier Schwefelsäure in 10 000 Teilen Wasser 2,6 Teile wasserfreies oder 3,0 Teile krystallisiertes Baryumchlorid. Lässt sich das Wasserquantum, das zur Speisung des Kessels in einem bestimmten Zeitraum erforderlich ist, nicht genau ermitteln, so hat man sich von Zeit zu Zeit in einer dem Kessel entnommenen Wasserprobe zu überzeugen, ob noch überschüssiges Baryumchlorid zugegen ist. Die Zuführung des Baryumchlorids zum Kesselwasser geschieht in Form einer konzentrierten Lösung; man sollte stets daran erinnern, dass dasselbe ein giftiges Salz ist.

Die schleimigen und gerbstoffhaltigen Mittel haben die unangenehme Wirkung, das Wasser des Kessels beim Kochen zum Steigen zu veranlassen. Bei Catechu rechnet man im Durchschnitt 10 bis 20 g täglichen Zusatz auf je zwei Pferdekräfte, doch hängt dies natürlich stets von dem Härtegrad des Wassers ab.

Hydrotimetrie. Härtebestimmung des Wassers. Die Härte des Wassers wird bekanntlich bedingt durch einen Kalk- und Magnesiumgehalt desselben und ist um so grösser, je mehr von diesen Verbindungen darin enthalten ist. Es giebt verschiedene Methoden, um den Grad der Härte zu bestimmen und man hat die Lehre von diesen Bestimmungen unter den Namen Hydrotimetrie zusammengefasst. Man unterscheidet eine Gesamthärte, die bleibende oder permanente und (die Differenz zwischen beiden) die temporäre Härte. Die erstere giebt den Härtegrad des ungekochten, die zweite die des gekochten Wassers und die dritte giebt an, um wie viel sich die Härte des Wassers beim Kochen vermindert.

Die Bestimmung der Härte gründet sich auf die Zersetzung, die eine Seifenlösung durch aufgelöste Kalk- und Magnesiumverbindungen erfährt und wird so ausgeführt, dass man zu einem bestimmten Volumen des zu untersuchenden Wassers so lange Seifenlösung von bekanntem Wirkungswert setzt, bis keine Zersetzung von Seife mehr stattfindet, was daran erkannt wird, dass der beim kräftigen Schütteln entstehende

Seifenschaum einige Zeit auf dem Wasser stehen bleibt. Man erfährt dadurch nie direkt den Gehalt an Kalk und Magnesia, da äquivalente Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen genau gleich grosse Seifenmengen zersetzen. Man muss daher, um die Resultate vergleichbar zu machen, den seifezersetzenden Einfluss eines Wassers auf eine einheitliche Grösse beziehen und hat in dieser Beziehung in den verschiedenen Ländern nicht die gleichen Einheiten aufgestellt.

Clark war der erste, der eine derartige Gradeinteilung in Vorschlag brachte und dieselbe ist noch in England gebräuchlich. Jeder Grad derselben entspricht 1 g Calciumkarbonat in 1 Gallone (70 000 Teile) Wasser oder 1 Teil Calciumoxyd in 125 000 Teilen Wasser.

In Frankreich und Italien hat man als Einheit für die Härte des Wassers eine Härte gewählt, die 1 Teil Calciumkarbonat in 100 000 Teilen Wasser gleichwertig ist (oder 1 Teil Calciumoxyd auf 178 571 Teilen Wasser) während man in Deutschland nach Härtegraden rechnet, von denen jeder 1 Teil Calciumoxyd in 100 000 Teilen Wasser entspricht. Hiernach sind 5 englische Härtegrade = 4 deutschen und 10 französische = 5,6 deutschen.

Man hat sich zur grösseren Bequemlichkeit, sowie zur Erleichterung der Ausrechnung spezielle Büretten für die Härtebestimmung des Wassers konstruiert und dieselben nach Boutron und Boudet als Hydrotimeter bezeichnet. Dasselbe entspricht hinsichtlich seiner Form der Binksschen Bürette, d. h. einer Ausgiessbürette, die so graduirt ist, dass der von 2,4 ccm eingenommene Raum in 23 gleiche Teile, sogenannte Grade eingeteilt ist, welche Teilung sich gleichmässig bis zu 32° nach unten fortsetzt. In nebenstehender Abbildung (Fig. 155) ist dem Hydrotimeter eine nach ccm graduierte Bürette gegenübergestellt, um das Verhältnis der Einteilung anschaulicher zu machen. Der Nullpunkt der Skala ist nicht am obersten Teilstrich angebracht, bis zu welchem das Hydrotimeter für den Versuch mit Seifenlösung anzufüllen ist, sondern an dem darauffolgenden Teilstrich. Die Eigentümlichkeit dieser Teilung erklärt sich aus dem Umstande, dass die Menge Wasser, die zur Prüfung genommen wird, 40 ccm beträgt ($\frac{1}{25}$ Liter) und dass 40 ccm destillierten Wassers zur Hervorbringung eines bleibenden Schaumes so viel Seifen-



Fig. 155.

lösung verbrauchen, als in dem Hydrotimeter vom Nullpunkte an bis zum obersten Teilstrich enthalten sind. Man umgeht es auf diese Weise, von der im ganzen verbrauchten Seifenmenge die zur Erzielung des bleibenden Schaumes erforderliche Menge nachträglich abziehen zu müssen, und liest also am Hydrotimeter nur die Menge Seifenlösung ab, die mit den die Härte des Wassers bedingenden Erdsalzlösungen in Wechselwirkung getreten ist. — Das Ausschütteln des Wassers mit der Seifenlösung wird nach der Methode von Boutron und Boudet in einer Glasstöpselflasche von ca. 80 *ccm* Inhalt (Fig. 156) vorgenommen, die für 10, 20, 30 und 40 *ccm* mit Teilstrichen versehen ist.



Fig. 156.

An Reagentien bedarf man zur Härtebestimmung nach der Methode von Boutron und Boudet:

1. Als Ausgangspunkt oder Urtiterlösung einer genau eingestellten Baryumnitratlösung, die man sich durch Auflösen von 0,574 *g* reinen, bei 100° getrockneten Baryumnitrats zum Liter herstellt. Je 100 *ccm* dieser Lösung enthalten die 22 *mg* Calciumkarbonat, 40 *ccm* derselben die 8,8 *mg* Calciumkarbonat entsprechende Menge Baryumsalz, die Lösung zeigt mithin eine Härte von 22 französischen Härtegraden an.

2. Einer titrierten Seifenlösung. Diese stellt man am besten aus einer, durch Zersetzung von 15 Teilen Bleipflaster mit 40 Teilen Kaliumkarbonat und Extraktion mit starkem Alkohol gewonnenen reinen Kaliseife dar, indem man 10 Teile derselben in 260 Teilen Alkohol von 56° Tr. löst und die Lösung erforderlichenfalls noch warm filtriert. Mit dieser Lösung füllt man das Hydrotimeter bis zu dem über dem 0° der Skala befindlichen Striche an und giebt 40 *ccm* der obigen Baryumnitratlösung in das Stöpselglas. Nun lässt man in diese allmählich unter jedesmaligem kräftigem Umschütteln von der Seifenlösung zutreten, bis der sich nach einem erneuten Zusatz von wenigen Tropfen bildende Schaum etwa 5 Minuten auf der Flüssigkeit stehen bleibt. Sind hierzu weniger als 22 *ccm* der Seifenlösung erforderlich, so ist dieselbe zu konzentriert und durch Zusatz von Weingeist von 56° Tr. soweit zu verdünnen, dass genau 22 *ccm* derselben erforderlich sind, um das Baryumsalz von 40 *ccm* der Baryumlösung zu zersetzen. Diese Lösung ist titerbeständig, nur hat man darauf zu achten, dass etwa infolge der Winterkälte ausgeschiedene Seifenteilchen durch Einstellen des Gefäßes in warmes Wasser wieder in Lösung gebracht werden.

Die Ausführung des Boutron-Boudet'schen Verfahrens besteht in folgendem:

Zur Bestimmung der Gesamthärte bringt man 40 *ccm* des zu prüfenden Wassers in das Stöpselglas, fügt anfangs jeweils einen oder

einige *ccm* der Seifenlösung, gegen das Ende nur tropfenweise von derselben hinzu, schüttelt nach jedem Zusatz von oben nach unten kräftig durch und fährt mit dem Zusatz von Seifenlösung fort, bis sich ein mehrere Minuten auf der Oberfläche stehender zarter Seifenschaum gebildet hat. Das Erkennen des Endpunktes der Reaktion erfordert zwar einige Übung, doch lässt sich derselbe alsdann mit hinreichender Sicherheit feststellen. Ist das Wasser so hart, dass es mehr als 22 *ccm* der Seifenlösung bis zur bleibenden Schaumbildung verbraucht, so wendet man zum Versuch nur 20 oder gar nur 10 *ccm* des Wassers an und verdünnt mit einem gegen die Seifenlösung als indifferent erkannten Wasser auf 40 *ccm*, so dass man stets mit dem gleichen Flüssigkeitsvolumen arbeitet. Der Zusammenhang der auf den ersten Blick etwas merkwürdig erscheinenden Einteilung des Boutron-Boudetschen Hydrotimeters erklärt sich wie folgt: Die zum Einstellen der Seifenlösung verwendeten 40 *ccm* der Baryumnitratlösung enthalten eine Baryumsalzmenge, die 8,8 *mg* Calciumkarbonat gleichwertig ist; mithin ist in 100 *ccm* derselben Lösung eine Salzmenge enthalten, die $2,5 \times 8,8$ oder 22 *mg* Calciumkarbonat äquivalent ist. Jeder Teilstrich des Hydrotimeters zeigt daher 1 *mg* Calciumkarbonat in 100 *g* Wasser an, was 1 Teil in 100 000 Teilen oder 1 französischen Härtegrad gleichkommt.

Hat man beispielsweise auf 40 *ccm* eines Wassers 18 Teilstriche des Hydrotimeters von der Seifenlösung verbraucht, so beträgt die Härte des Wassers 18 französische oder $18 \times 0,56 = 10,08$ deutsche Grade. Hätte man das gleiche Quantum Seifenlösung auf 20 *ccm* Wasser, das man mit 20 *ccm* destillierten Wassers hätte verdünnen müssen, gebraucht, so würde die Härte $2 \times 18 = 36$ französische oder $36 \times 0,56 = 20,16$ deutsche Grade betragen u. s. w.

Zur Bestimmung der bleibenden Härte kocht man ein gemessenes Volumen des Wassers unter bisweiligem Ergänzen des verdampfenden Wassers etwa eine Stunde lang, lässt erkalten, bringt mit destilliertem Wasser wieder auf das frühere Volumen, filtriert durch ein trockenes Filter und macht mit dem Filtrate eine hydrotimetrische Bestimmung unter genau den gleichen Vorsichtsmassregeln wie bei der Ermittlung der Gesamthärte.

Der temporäre Härtegrad ergibt sich aus der Differenz der bleibenden und der Gesamthärte.

Will man die mittelst der Hydrotimetrie gefundenen Härtegrade spezifizieren, so führt man eine weitere hydrotimetrische Bestimmung mit einer Portion Wasser aus, aus welchem man den Kalk durch einen Zusatz von Ammoniumoxalat beseitigt hat. Auf diese Weise erfährt man den Anteil, den die Magnesiumverbindungen an der Härte des Wassers haben. Führt man die Bestimmung mit ungekochtem Wasser aus, so macht sich mit der Magnesia auch der Einfluss der freien Kohlensäure auf die Härte geltend.

In ähnlicher Weise ist es auch möglich, denjenigen Anteil an der

Härte des Wassers zu erfahren, der durch die in Form von Sulfaten darin gelösten Erden bedingt wird.

Zu diesem Behufe ermittelt man zunächst die bleibende Härte und versetzt 40 *cem* des gekochten Wassers mit einer dem bleibenden Härtegrad gleichwertigen Menge der titrierten Baryumnitratlösung, lässt gut absitzen, filtriert und ermittelt den im Filtrate verbliebenen Härtegrad. Was sich hierbei mehr ergibt, als dem zugesetzten Baryumnitrat entspricht, wird von der ermittelten bleibenden Härte abgezogen und der Rest als die durch Sulfate bedingte Härte in Rechnung gestellt.

Für den Fall einer spezifizierte ausgeführten Härtebestimmung diene folgendes Beispiel der Berechnung: Es sind z. B. gefunden:

- a) Gesamthärte 24^{oh*})
- b) Härte durch Magnesia und Kohlensäure
nach der Fällung des ungekochten Wassers
mittelst Ammoniumoxalats 9^{oh}
- c) Bleibende Härte 12^{oh}
- d) Härte durch Magnesia nach dem Ausfällen des
gekochten Wassers durch Ammoniumoxalat 7^{oh}

Zu a) Die 24^{oh} stellen die durch den Gehalt an Calcium- und Magnesiumverbindungen sowie an freier Kohlensäure bedingte Härte vor.

Zu b) Die 9^{oh} repräsentieren die durch die Magnesiumsalze und die freie Kohlensäure nach Abscheidung der Calciumverbindungen verbleibenden Anteile an der Gesamthärte des Wassers.

Zu c) Die 12^{oh} entsprechen der seifezersetzenden Wirkung der in dem Wasser nach Austreibung der freien Kohlensäure und Abscheidung der Karbonate noch darin verbleibenden Calcium- und Magnesiumverbindungen. Die Differenz zwischen c und a, also $24 - 12 = 12^{oh}$ ergibt die temporäre Härte, die als Calciumkarbonat und freie Kohlensäure in Rechnung kommen kann.

Zu d) Die 7^{oh} drücken den seifezersetzenden Einfluss der Magnesiumverbindungen aus, die weder durch Kochen, noch durch Fällen mittelst Ammoniumoxalat aus dem Wasser entfernt werden können.

Die Differenz zwischen den für Calciumverbindungen und Magnesiumverbindungen berechneten Härtegraden und der Gesamthärte giebt den Anteil an, den die freie Kohlensäure an der Gesamthärte des Wassers nimmt. Im vorliegenden Falle beträgt die auf die Calciumsalze kommende Härte 15^o, die der Magnesiumverbindungen 7^o, der Anteil der freien Kohlensäure stellt sich daher auf $24 - 22 = 2^{oh}$.

Es ergibt sich hieraus folgende spezifizierte Aufstellung der Härtegrade.

- a) Kohlensäure 2^{oh}
- β) Calciumkarbonat (12—2) 10^{oh}
- γ) Calciumsulfat oder andere Calciumsalze 5^{oh}
- d) Magnesiumsalze 7^{oh}.

*) oh = Härtegrade.

Eine von dem Boutron und Boudetschen Verfahren etwas abweichende Methode zur Härtebestimmung des Wassers ist die von Clark angegebene. Sie wird heutzutage meistens in der Hydrotimetrie angewendet und gründet sich ebenfalls auf die Zersetzung, die eine Seifenlösung durch aufgelöste Calcium- und Magnesiumverbindungen erleidet. Der Hauptunterschied besteht darin, dass die titrierte Seifenlösung wesentlich verdünnter zur Anwendung gelangt, und man ein grösseres Wasserquantum (100 *ccm*) in Arbeit nimmt, wodurch die Beobachtungsfehler bedeutend reduziert werden. Die Unregelmässigkeiten, die in der Zersetzung zwischen Seifenlösung und Erdsalzen, je nach deren relativen Mengenverhältnissen, stattfinden, werden dadurch kompensiert, dass man die Härtegrade nicht an einem speziellen Instrumente abliest, sondern nach dem Verbrauch an Seifenlösung aus einer eigens für diesen Zweck zusammengestellten Tabelle ersieht.

Die zur Clarkschen Härtebestimmung erforderlichen Lösungen werden wie folgt hergestellt:

Die zum Einstellen der Seifenlösung dienende Baryumnitratlösung durch Auflösen von 0,559 *g* bei 100° getrockneten Baryumnitrats zum Liter; 100 *g* dieser Lösung sind von der gleichen seifenzersetzenden Wirkung wie 12 *mg* Kalk, sie entsprechen mithin 12 deutschen Härtegraden. Gegen diese Lösung stellt man eine

Titrierte Seifenlösung*) so ein, dass genau 45 *ccm* derselben verbraucht werden, um 100 *ccm* der obigen Baryumnitratlösung vollkommen zu zersetzen. Die Zersetzung wird wieder genau ebenso durch kräftiges Schütteln in einem bei 100 *ccm* mit einer Marke versehenen Glasstöpselglase von ca. 200 *ccm* Kapazität vorgenommen, aber der Verbrauch an Seifenlösung nicht mittelst eines speziell für die Bestimmung konstruierten Messinstrumentes, sondern durch eine nach *ccm* eingeteilte Bürette festgestellt. Auch hier lässt man die Seifenlösung anfangs zu je einem oder mehreren *ccm*, später nur noch tropfenweise zufließen und schüttelt nach jedem Zusatze kräftig durch, bis bleibende Schaumbildung stattfindet.

Der Verbrauch an Seifenlösung ist nun merkwürdigerweise der Härtezunahme nicht direkt proportional, sondern je grösser die Härte des Wassers, um so grösser ist auch der Index der Seifenlösung. Faisst und Knauss haben eine Tabelle aufgestellt, aus welcher man den der verbrauchten Seifenlösung entsprechenden Härtegrad ablesen kann.

*) Dargestellt durch Auflösen von 20 *g* der durch Zersetzung von Bleipflaster mit Kaliumkarbonat erhaltenen reinen Kaliölseife in 1 *kg* verdünnten Alkohols von 56° Tr.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die Zahl der *ccm* Seifenlösung angiebt, die den einzelnen Härtegraden entspricht.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
3,4 <i>ccm</i>	0,5
5,4 "	1,0
7,4 "	1,5
9,4 "	2,0
Die Differenz von je 1 <i>ccm</i> Seifenlösung entspricht 0,25 Härtegrad.	
11,3 <i>ccm</i>	2,5
13,2 "	3,0
15,1 "	3,5
17,0 "	4,0
18,9 "	4,5
20,8 "	5,0
Die Differenz von je 1 <i>ccm</i> Seifenlösung = 0,26 Härtegrade	
22,6 <i>ccm</i>	5,5
24,4 "	6,0
26,2 "	6,5
28,0 "	7,0
29,8 "	7,5
31,6 "	8,0
Die Differenz von je 1 <i>ccm</i> Seifenlösung = 0,277 Härtegrade	
33,3 <i>ccm</i>	8,5
35,0 "	9,0
36,7 "	9,5
38,4 "	10,0
40,1 "	10,5
41,8 "	11,0
Die Differenz von je 1 <i>ccm</i> Seifenlösung = 0,294 Härtegrad.	
43,4 <i>ccm</i>	11,5
45,0 "	12,0
Die Differenz beträgt pro <i>ccm</i> Seifenlösung 0,31 Härtegrade.	

Ist die Zahl der verbrauchten *ccm* nicht in dieser Tabelle enthalten, so nimmt man die nächst höhere oder niedere Zahl und berechnet die der Differenz zwischen ihr und der Versuchszahl entsprechende Härte aus dem für die betreffende Serie angegebenen Index pro *ccm* und addiert oder subtrahiert diesen Wert. War der Verbrauch an Seifenlösung z. B. genau 20 *ccm*, so setzt man entweder die Härte von 18,9 *ccm* mit 4,5 an und addiert dazu $1,1 \cdot 0,26 = 0,286 + 4,5 = 4,786$ oder man setzt die Härte von 20,8 *ccm* mit 5,0 an und subtrahiert davon $0,8 \cdot 0,26 = 0,208$ und erhält so 4,792.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers ist von Wilson angegeben worden. Die nach derselben erhaltenen Grade entsprechen auch 1 Teil Calciumoxyd in 100 000 Teilen Wasser. Der

Unterschied von der Clarkschen Methode besteht darin, dass bei ihr die Unregelmässigkeit in der Umsetzung zwischen Seife und Erdalkalisalzen durch einen Zusatz von Natriumkarbonatlösung zu dem zu prüfenden Wasser umgangen wird, wodurch der Gebrauch einer Tabelle in Wegfall kommt. Sie lässt sich jedoch eigentlich nur anwenden bei einem Wasser, dessen Härte nur durch Kalk bedingt ist. Die Bestimmung selbst wird genau wie die Clarksche ausgeführt; als Normalvolumen werden ebenfalls 100 *ccm* in Anwendung genommen, der Gehalt der Seifenlösung jedoch so eingerichtet, dass 36 *ccm* derselben verbraucht werden zur Fällung von 0,012 Kalk, welche in 100 *ccm* Wasser in Form eines neutralen Salzes gelöst sind. Je 3 *ccm* derselben repräsentieren dann einen deutschen Härtegrad. Zu 100 *ccm* des Wassers setzt man 4 *ccm* einer gesättigten Sodalösung und titriert die Seifenlösung aus einer Bürette bis zur bleibenden Schaumbildung dazu. Zur letzteren ist nur ein sehr geringer Überschuss erforderlich, so dass für denselben eine Korrektur nicht nötig ist. Auch nach dieser Methode ist das Wasser, wenn es über 12 Härtegrade besitzt, entsprechend zu verdünnen und die stattgefundene Verdünnung in Rechnung zu ziehen. Die Anzahl der verbrauchten *ccm* Seifenlösung ergibt, durch 3 dividiert, die deutschen Härtegrade.

Vergleichende Tabelle der verschiedenen Härtegrade des Wassers.

Französisch.	Deutsch.	Englisch.	Französisch.	Deutsch.	Englisch.
1	0,56	0,7	8,0	4,48	5,6
1,5	0,84	1,05	9,0	5,04	6,3
2,0	1,12	1,40	10,0	5,60	7,0
2,5	1,40	1,75	11	6,16	7,7
3,0	1,68	2,10	12	6,72	8,4
3,5	2,96	2,45	13	7,28	9,1
4,0	2,24	2,80	14	7,84	9,8
4,5	2,52	3,15	15	8,40	10,5
5,0	2,80	3,50	16	8,96	11,2
5,5	3,08	3,85	17	9,52	11,9
6,0	3,36	4,20	18	10,08	12,6
7,0	3,92	4,9	19	10,64	13,3

Der nun folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den der organischen Chemie angehörenden Körpern und zwar beginnt derselbe mit den organischen Säuren in alphabetischer Anordnung. In Bezug auf die chemische Symbolik sei zunächst erwähnt, dass in unsrem Werke die alten oder Äquivalentformeln noch beibehalten wurden, obschon die