

### III. Chemische Untersuchung des Wassers, qualitative und quantitative.

Die Natur bietet uns das Wasser niemals in reiner Form, in welcher es uns als der chemische Körper  $H_2O$  bekannt ist, sondern wir finden darin stets andere Substanzen gelöst, die wir gewissermaassen als seine Bestandtheile betrachten müssen. Die Menge und Art derselben verleiht dem Wasser gewisse Eigenschaften oder berechtigt zu Schlüssen über dessen Reinheit und Zuträglichkeit in gesundheitlicher Beziehung. Die chemische Untersuchung des Wassers ist von besonderer Wichtigkeit nicht nur zur Klarstellung der gegenwärtigen Beschaffenheit, sondern insbesondere zur Ermittlung der Art und Herkunft der Verunreinigung.

#### Bestimmung der suspendirten Substanzen.

In der entnommenen Wasserprobe oder in 1,5 bis 2 Liter derselben lässt man die schwimmenden Bestandtheile zunächst absetzen, wobei man das Wasser an einem kühlen Orte ruhig aufbewahrt. Ein Filter von bekanntem Aschengehalt wird bei  $100-110^{\circ}$  getrocknet und dessen Gewicht bestimmt. Das überstehende klare Wasser wird nun durch dasselbe abgossen und in einer trocknen oder mehrfach mit dem Filtrat ausgespülten Flasche aufgefangen und für die spätere chemische Untersuchung aufbewahrt. Den Bodensatz des zu prüfenden Wassers bringt man auf das Filter unter öfterem Nachwaschen des Gefässes mit destillirtem Wasser. Selbstverständlich wird man das Waschwasser von der zu untersuchenden Wasserprobe fernhalten. Etwaige an der Wandung anhaftende Stoffe sind mittelst eines

Glasst  
überz  
destill  
wichts  
Exsic  
2  
Subst  
Platin  
einer  
organ  
Flamm  
in Ka  
Rücks  
verjag  
I  
man s  
I  
ganis  
auf M  
I  
bis 1  
ermitt  
und d  
A  
von v  
im E  
vorher  
dieser  
eingel  
Um e  
überz  
stelle  
Wass  
Schlie  
tem  
Schal  
die S

Glasstabes, dessen Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch überzogen ist, loszumachen. Der Inhalt des Filters wird mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen, dann bis zur Gewichtskonstanz bei  $110^{\circ}$  getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator im Wägegläschen gewogen.

Zur Bestimmung des anorganischen Antheils der suspendirten Substanzen bringt man den Inhalt des Filters in einen gewogenen Platintiegel und fügt die Asche des letzteren, welches man in einer Platinspirale verbrannt hat, hinzu. Zur Verbrennung der organischen Substanz erhitzt man den offenen Tiegel über der Flamme. Um etwa gebildete Oxyde von Calcium und Magnesium in Karbonate wieder überzuführen, befeuchtet man den erkalteten Rückstand mit etwas kohlensäurehaltigem, destillirtem Wasser, verjagt dessen Ueberschuss und glüht nochmals gelinde.

Nach dem Erkalten des Tiegels im Exsiccator bestimmt man seine Gewichtszunahme.

Die Gewichte der suspendirten Substanzen, sowie der anorganische Antheil derselben werden nach Abzug der Filterasche auf Milligramme im Liter Wasser berechnet.

#### Rückstand und Glühverlust.

Das Gewicht der sämmtlichen im Wasser gelösten (bei 100 bis  $110^{\circ}$ ), nicht flüchtigen Bestandtheile, der Rückstand, wird ermittelt, indem man eine bestimmte Menge Wasser verdampft und den Rest wiegt.

Ausführung. Eine Porzellanschale (besser Platinschale) von ungefähr 50 ccm Inhalt wird geglüht; nach dem Erkalten im Exsiccator wird ihr Gewicht genau bestimmt. Von dem vorher filtrirten Wasser werden 300—500 ccm abgemessen und diese Menge nach und nach auf dem Wasserbade in der Schale eingedampft, wobei letztere nie über die Hälfte gefüllt sein darf. Um ein Vertropfen des Wassers beim Uebergiessen zu verhüten, überzieht man den äusseren Rand des Gefässes an der Ausgussstelle mit einer äusserst feinen Fettschicht und lässt stets das Wasser vermittelst eines Glasstabes in die Schale ablaufen. Schliesslich spült man das Gefäss mehrmals mit wenig destillirtem Wasser aus und giebt das Spülwasser ebenfalls in die Schale, um es zu verdampfen. Sobald dies der Fall ist, wird die Schale ca. 2 Stunden im Trockenschrank bei  $110^{\circ}$  gehalten;

hierauf lässt man sie im Exsiccator erkalten und bestimmt das Gewicht des Rückstandes. Das Trocknen ist so lange um je 1 Stunde fortzusetzen, bis die letzten beiden Wägungen vollständig übereinstimmende Zahlen ergeben haben.

Die Verdampfung des Wassers muss an einem staubfreien Orte ausgeführt werden; um das Einfallen von Staubtheilchen zu verhüten, kann man auch einen umgekehrten Trichter in einer Entfernung von einigen Centimetern über der Schale befestigen. Reines Wasser liefert einen nahezu weissen Rückstand; je nach dem Vorhandensein von organischen Substanzen (auch von gewissen Eisenverbindungen u. dergl.) nimmt derselbe eine gelbliche bis gelbbraune Färbung an.

Das Gewicht des Rückstandes wird auf 1 Liter Wasser berechnet und in Milligrammen zum Ausdruck gebracht.

Setzt man den Rückstand der Glühhitze aus, so erfährt derselbe eine Gewichtsverminderung, welche man als Glühverlust bezeichnet.

Ausführung. Die Schale mit dem Rückstand, dessen Gewicht endgültig festgestellt ist, wird auf einem Drahtnetz schwach geglüht, bis man eine weisse Asche erzielt hat. Hierauf lässt man die Schale im Exsiccator erkalten und bestimmt wieder ihr Gewicht. Die Differenz bedeutet den Glühverlust.

Diese Grösse ist keineswegs durch die Verbrennung der organischen Substanz allein bedingt, zur Gewichtsveränderung des Rückstandes tragen noch eine Reihe anderer Vorgänge bei, welche sich unter dem Einflusse der Glühhitze abspielen. Salze organischer Säuren werden in Karbonate umgewandelt, Nitrate und Nitrite werden bei Gegenwart organischer Stoffe zerstört und Sulfate erleiden eine theilweise Zersetzung. Manche Salze (z. B. Gips) geben bei 110° ihr Krystallwasser noch nicht ab. Um einigermaassen gleichmässige Resultate zu erzielen, sind folgende Maassregeln zu beobachten. Zunächst wird man bei dem Glühen des Rückstandes nur bis zur „dunklen Rothglut“ vorgehen, um das Verflüchtigen der Alkalimetallchloride und den Uebergang anderer Chloride in basische zu vermeiden. — Um die entwichene Kohlensäure wieder zu ergänzen, befeuchtet man den wieder erkalteten Rückstand mit etwas kohlensäurehaltigem, destillirtem Wasser und verjagt das Wasser wieder bei sehr schwachem Feuer. Von der Verwendung des kohlensauren Am-

moniakts in gleicher Absicht ist abzurathen, da durch dasselbe Chloride und Sulfate der Alkalien leicht in Karbonate umgesetzt werden können. — Behufs Vermeidung eines Verlustes an Chlor ist es bei den an Chlorverbindungen sehr reichen Wassern angezeigt, schon vor Ermittlung des Rückstandes eine Lösung von kohlensaurem Natron von bestimmtem Gehalte im Ueberschuss zuzusetzen. Hierdurch wird beispielsweise das Chlormagnesium in Magnesiumkarbonat übergeführt, während das Chlor des ersteren an das Natrium gebunden wird.

Die hinzugefügte Gewichtsmenge des kohlensauren Natrons wird schliesslich bei dem ermittelten Rückstand und Glühverlust wieder in Abzug gebracht.

Trotz der vorerwähnten Maassregeln wird die Ermittlung des Glühverlustes nur dann verwerthbare Zahlen liefern, wenn die organischen Substanzen in relativ grosser Menge vorhanden sind.

In den meisten Fällen wird es genügen, die beim Glühen des Rückstandes sich abspielenden Erscheinungen (Farbenveränderungen, Auftreten von Geruch) als das Ergebniss einer qualitativen Prüfung zu registriren. Man hat dieselben zweckmässig in folgende Gruppen zusammengestellt:

1. Sind keine organische Substanzen und vorwiegend Kalksalze vorhanden, so tritt nur ein Weisswerden des Rückstandes beim Glühen ein.

2. Ist wenig organische Substanz zugegen, so tritt beim Erhitzen eine leichte Braunfärbung ein, die rasch vorübergeht und schliesslich einer rein weissen Farbe weicht.

3. Bei etwas grösserer Menge organischer Stoffe zeigt sich an einzelnen Stellen Schwärzung des Rückstandes, die erst bei anhaltendem starken Erhitzen vertrieben werden kann.

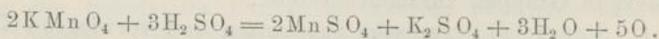
4. Bei sehr grossen Mengen organischer Beimengung tritt beim Erhitzen sofort eine Schwärzung der ganzen Masse und daneben oft ein Geruch nach verbrannten Federn oder Haaren auf; es ist schwer oder gar nicht möglich, eine weisse Asche zu erzielen. (Flügge.)

## Bestimmung der organischen Substanzen.

## Methode nach Kubel-Tiemann.

Die Bestimmung des Glühverlustes des Rückstandes giebt uns einen sehr unzuverlässigen Anhaltspunkt über die Mengen der organischen Substanzen. Einigermassen erhalten wir einen Begriff von dieser Grösse, indem wir bestimmen, wieviel Sauerstoff zur Oxydation der vorhandenen organischen Bestandtheile benöthigt wird. Die verschiedenartige Zusammensetzung der letzteren, der Umstand ferner, dass höher oxydierbare anorganische Stoffe, wie salpetrige Säure oder Eisenoxydul, gleichfalls einen Sauerstoffverbrauch bedingen, um in ihre höheren Oxydationsstufen (Salpetersäure — Eisenoxyd) übergeführt zu werden, lässt deutlich erkennen, dass ein solches Verfahren nur annähernde Resultate liefern kann. Dieselben sind jedoch, unter einander verglichen, zur Beurtheilung des Wassers in hygienischer Hinsicht brauchbar.

Die Methode von Kubel-Tiemann gründet sich auf die Eigenschaft des Kaliumpermanganats, bei Anwesenheit von Schwefelsäure Sauerstoff abzugeben. Der Vorgang hierbei ist folgender:



Zur Ausführung der Methode löst man 0,4 bis 0,42 Kaliumpermanganat in 1 l destillirten Wassers auf. Eine solche Lösung giebt pro Kubikcentimeter annähernd 0,1 mg Sauerstoff ab. Die Menge des gelieferten Sauerstoffs wird genau durch eine Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalte ermittelt. Oxalsäure zerfällt mit Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:



Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser; ihr Molekulargewicht beträgt:

|    |    |
|----|----|
| 2C | 24 |
| 2H | 2  |
| 4O | 64 |
| 4H | 4  |
| 2O | 32 |

---

 126

Das Molekulargewicht des Kaliumpermanganats beträgt:

|     |       |
|-----|-------|
| K   | 39,0  |
| Mn  | 54,8  |
| 4 O | 64    |
|     | 157,8 |

Zufolge obiger Gleichung muss eine Oxalsäurelösung, welche pro Kubikcentimeter 0,1 mg Sauerstoff verbrauchen soll, 0,7875 g krystallisirter Oxalsäure im Liter enthalten, da

$$16 : 126 = 0,1 : x$$

$$x = 0,7875.$$

Eine der Oxalsäure äquivalente Lösung von Permanganat durch genaues Abwägen der entsprechenden Menge desselben herzustellen, ist nicht angängig, da geringe Staubmengen den Wirkungswerth der Lösung vermindern. Erst nach mehrtägigem Stehen erlangt die Lösung einen konstanten Werth, den sie dann bei zweckmässiger Aufbewahrung längere Zeit unverändert beibehält. Wir müssen daher von der Permanganatlösung zunächst den Titer stellen.

**Titerstellung.** Zur Ausführung der Titerstellung ist es erforderlich, ein Wasser zu besitzen, welches vollkommen frei von organischen Substanzen ist. Eine Porzellanschale von etwa 200 ccm Inhalt wird mit Salzsäure gut gereinigt und mit destillirtem Wasser sorgfältig nachgespült. Ein in gleicher Weise gereinigter Glasstab wird hineingelegt. In die Schale füllt man 100 ccm destillirten Wassers und 5 ccm verdünnter (1:3) Schwefelsäure. Es werden einige Tropfen Kaliumpermanganat hinzugefügt und diese Mischung 10 Minuten lang über dem Drahtnetze im Sieden erhalten. Sobald Entfärbung eintritt, ist stets Permanganat nachzugeben. Hierauf lässt man tropfenweise Oxalsäurelösung unter Umrühren einfallen, bis vollständige Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Mittelst einer Pipette giebt man 10 ccm Oxalsäurelösung zu dem so hergerichteten Wasser hinzu und lässt hierauf zu der heissen Flüssigkeit aus einer Bürette solange Permanganatlösung tropfenweise zufließen, bis eben Rosafärbung eintritt.

**Beispiel.** Die 10 ccm Oxalsäurelösung benötigten 9,4 ccm Kaliumpermanganatlösung, 9,4 ccm = 1 mg Sauerstoff; deshalb Titer = 9,4.

Hat man etwa zuviel Permanganat zugesetzt, so erhitzt man die Flüssigkeit abermals zum Sieden, fügt wieder 10 ccm Oxalsäurelösung hinzu und verfährt wie oben, um den Titer sicher zu gewinnen.

**Ausführung der Wasseruntersuchung.** Die Porzellanschale wird ausgegossen, nicht ausgespült. In dieselbe giebt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und 5 ccm Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden. Beim ersten Aufwallen fügt man aus der auf Null eingestellten Bürette einige Kubikcentimeter Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhält die Flüssigkeit 10 Minuten im Sieden unter stetigem Nachgeben von Kaliumpermanganat, falls Entfärbung eintreten sollte. Die Schale wird von der Flamme weggenommen und es werden 10 ccm Oxalsäurelösung zugesetzt, worauf vollständige Entfärbung eintritt; hierauf titirt man mit Permanganatlösung, bis eben Rosafärbung auftritt, und liest sodann die Bürette ab.

**Beispiel:**

|   |      |                   |
|---|------|-------------------|
| Es wurden verbraucht . . . . .          | 16,7 | Kaliumpermanganat |
| 10 ccm Oxalsäure verbrauchten . . . . . | 9,4  | - (Titer)         |
| 100 ccm Wasser verbrauchten demnach     | 7,3  | Kaliumpermanganat |

Da 9,4 Kaliumpermanganat = 1 mg Sauerstoff, so entsprechen 7,3 = x.  $x = 0,777$ .

Die in 100 ccm Wasser vorhandenen organischen Stoffe bedurften sonach 0,777 mg Sauerstoff zu ihrer Oxydation, demnach treffen auf 1 l Wasser 7,77 mg Sauerstoff.

**Bemerkungen.** Wenn das Wasser sehr reich an organischen Stoffen ist, so muss man mit Verdünnungen arbeiten, welche man mit gleichartig hergerichteten Wasser bewerkstelligt, welches zur Titerstellung benutzt worden ist.

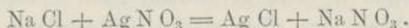
Die Oxalsäurelösung ist nicht haltbar; sie neigt zur Schimmelbildung, in welchem Falle sie natürlich unbrauchbar ist. Die Schimmelbildung lässt sich durch Sterilisirung der Lösung in strömendem Dampf hintanhaltend. (Vergl. die Ausführung der bakteriologischen Untersuchung des Wassers.)

Von mancher Seite wird beliebt, die Oxydationsgrösse durch die Anzahl der verbrauchten Milligramme Kaliumpermanganat zum Ausdruck zu bringen. Diese Zahl erfährt man, indem man die zur Oxydation der organischen Substanzen benötigten Milligramme Sauerstoff mit 4 multiplicirt oder im umgekehrten Falle mit 4 dividirt.

## Chlor (Chlorwasserstoffsäure, Chloride).

### Qualitativer Nachweis.

Man säuert 10 ccm Wasser mit chlorfreier Salpetersäure an und fügt einige Tropfen Silbernitrat hinzu; je nach der Menge der vorhandenen Chloride entsteht Opalescenz, eine weisse Trübung oder ein käsiger, weisser Niederschlag von Chlorsilber, da



Der Zusatz von Salpetersäure ist deshalb nothwendig, weil Silbernitrat auch andere, die kohlen- und phosphorsäuren Salze, zur Fällung bringen würde; diese sind aber in der genannten Säure löslich.

### Quantitative Bestimmung.

#### a) Gewichtsanalytische Methode.

Die Fällung der Chloride durch Silbernitrat lässt sich auch zur gewichtsanalytischen Bestimmung derselben verwerthen. Zu diesem Zwecke werden 200 ccm Wasser mit chlorfreier Salpetersäure im Becherglase angesäuert, erwärmt, hierauf Silbernitrat hinzugefügt und stark umgerührt, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat. Das Nachgiessen von Silbernitrat muss so lange erfolgen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Zur Kontrolle nimmt man einen Tropfen der überstehenden Flüssigkeit heraus und prüft mit Silbernitrat zweckmässig auf einer schwarzen Unterlage. Tritt noch eine Reaktion ein, so wird die Probe in das Glas zurückgespült und noch weiteres Silbernitrat hinzugefügt.

Das vollständige Absetzen des Niederschlages wird durch fleissiges Umrühren und Erwärmen auf dem Wasserbade befördert.

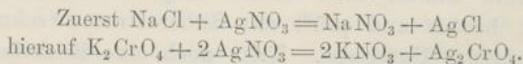
Der Niederschlag wird sodann auf ein Filter mit bekanntem Aschengewicht gebracht und hier mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Kubikcentimeter des Filtrats (Reagenzröhrchen) auf Zusatz einer Chlornatriumlösung ein Opalescenz nicht mehr erkennen lassen. Das Filter sammt Inhalt wird zunächst im Trichter belassen und im Trockenschrank getrocknet. Inzwischen wird ein Porzellantiegel gut ausgeglüht und derselbe

nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Der Inhalt des Filters wird auf ein Glanzpapier entleert und das leere Filter in der Platinspirale über dem Tiegel verbrannt und im Tiegel vollständig verascht; seinen Rückstand löst man in einigen Tropfen Salpetersäure und fügt 2 Tropfen Salzsäure hinzu. Nach dem Verjagen der Säuren auf dem Wasserbade wird der Niederschlag von Chlorsilber hinzugegeben, erhitzt, bis derselbe oberflächlich zu schmelzen beginnt, und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen<sup>1)</sup>. Die gefundene Zahl entspricht nach Abzug des Gewichtes der Filterasche Chlorsilber, aus welchem man das Chlor berechnet, indem man dieselbe mit 0,2474 multiplicirt, da

$$\begin{array}{l} \text{Ag} \quad \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : x \\ 107,7 + 35,4 : 35,4 = 1 : x \\ x = 0,2474. \end{array}$$

#### b) Methode nach Mohr.

In neutraler Lösung bildet Kaliumchromat mit Silbernitrat einen rothbraunen Niederschlag von Silberchromat. Da die Affinität des Silbers zu Chlor eine grössere ist, so bildet sich bei Gegenwart von Chlorverbindungen zunächst solange ein weisser Niederschlag von Silberchlorid, bis die letzte Spur von Chlor verbraucht ist; hierauf entsteht der charakteristische Niederschlag von Silberchromat, welcher das Ende der Chlorreaktion anzeigt. Die chemischen Vorgänge dabei sind folgende:



Zunächst stellt man sich eine Lösung von Silbernitrat her, bei welcher 1 ccm genau 1 mg Chlor entspricht. Da

$$\begin{array}{l} \text{Ag} \quad 107,7 \\ \text{N} \quad 14,0 \\ 3 \text{O} \quad 48,0 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Ag} \\ \text{N} \\ 3 \text{O} \end{array}} \right\} : \text{Cl} \\ \hline 169,7 : 35,4 = x : 1, \\ x = 4,794,$$

<sup>1)</sup> Zur bequemen Reinigung des Tiegels giebt man in denselben etwas verdünnte Schwefelsäure und ein Stückchen Zink. Der nascirende Wasserstoff reducirt das Chlorsilber zu metallischem, welches sich leicht wegwaschen lässt.

so müssen 4,794 mg geschmolzenes Silbernitrat in 1 ccm (oder 4,794 g in 1 l) destillirtem Wasser gelöst werden<sup>1)</sup>.

Ferner benöthigt man eine gesättigte Lösung von neutralem, gelbem, krystallisirtem Kaliumchromat.

**Ausführung.** 50 ccm Wasser werden in eine Porzellanschale gegeben und 2—3 Tropfen chlorfreie Kaliumchromatlösung hinzugefügt. Aus einer Glashahnbürette lässt man unter Umrühren mit einem Glasstabe Silbernitratlösung zutropfen. Zuerst entsteht ein weisser Niederschlag; allmählich bildet der einfallende Tropfen der Titerflüssigkeit eine braunrothe Färbung, welche durch Umrühren wieder verschwindet. In dem Augenblick, wo dies nicht mehr der Fall ist, hat die Flüssigkeit einen Stich in's Rothbraune angenommen. Hiermit ist die Titrirung beendet.

Es wurden beispielsweise verbraucht

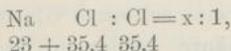
1,4 ccm Silbernitratlösung;

dann enthielten 50 ccm Wasser 1,4 mg Chlor

oder 1 Liter  $1,4 \times 20 = 28$  mg Chlor.

Bei Wasser mit sehr schwachem Chlorgehalt wird es sich empfehlen, ein bestimmtes Wasserquantum auf ca. 50 ccm einzudampfen und diese erst zu titriren. Andererseits sind bessere Resultate von der gewichtsanalytischen Methode bei sehr hohem Chlorgehalt, bei sooleartigem oder brackigem Wasser zu erwarten, da Mohr's Verfahren Zahlen giebt, welche um ein Geringes zu hoch sind.

<sup>1)</sup> Es ist zweckmässig, diese Titrirflüssigkeit durch eine Chlornatriumlösung, bei welcher 1 ccm ebenfalls 1 mg Chlor entspricht, zu kontrolliren. Da

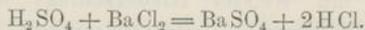


so bedarf man 1,6497 g Chlornatrium zur Lösung in 1 l destillirten Wassers. Das Kochsalz wird in überdecktem Tiegel solange bei schwacher Flamme erwärmt, bis alles eingeschlossene Wasser unter Knistern entwichen ist; nach dem Erkalten im Exsiccator wird die entsprechende Menge abgewogen und hieraus die gewünschte Lösung gefertigt. Versetzt man 10 ccm derselben mit 1—2 Tropfen Kaliumchromatlösung, so darf erst Rothfärbung eintreten, sobald man 10 ccm Silbernitratlösung hat hinzutropfen lassen. Die Silbernitratlösung muss in dunklem, mit Glasstöpsel gut verschlossenem Glase aufbewahrt werden.

## Schwefelsäure (Sulfate).

### Qualitativer Nachweis.

Man säuert 20 ccm Wasser mit Salzsäure an und fügt Chlorbaryumlösung hinzu; das Baryumsalz verbindet sich mit der Schwefelsäure zu unlöslichem, schwefelsaurem Baryt, welcher je nach seiner Menge in Form einer weissen Trübung oder eines Niederschlages erscheint, da



Der Zusatz der Salzsäure verhindert die Bildung von kohlen-saurem Baryt.

### Quantitative Bestimmung.

#### a) Gewichtsanalytische Methode.

Je nach dem Ergebniss der qualitativen Untersuchung verwendet man 200—500 ccm oder mehr Wasser, säuert dieses mit Salzsäure an und dampft es nach Umständen auf 200 ccm ein. Das Wasser wird in ein dünnwandiges Becherglas übergefüllt, wobei die letzten Reste durch Nachspülen mit destillirtem Wasser aus dem Abdampfgefäss entfernt werden. Hierauf wird es über einem Drahtnetze zum schwachen Sieden erhitzt und tropfenweise nach und nach heisse Chlorbaryumlösung (1 : 20) hinzugesetzt. Um sich zu überzeugen, ob die Reaktion zu Ende ist, nimmt man die Flamme ab und zu weg, lässt den Niederschlag etwas absetzen und sieht zu, ob das erneute Einfallen der Chlorbaryumlösung noch eine Trübung erzeugt. Schliesslich wird man sich darüber noch dadurch vergewissern, dass man 1 Tropfen der überstehenden klaren Flüssigkeit aus dem Becherglase entnimmt, auf eine schwarze Glastafel bringt und 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zufließen lässt. Entsteht eine weisse Trübung, so ist dies ein Zeichen, dass Baryumchlorid in genügender Menge vorhanden ist; ein erheblicher Ueberschuss ist zu vermeiden.

Man lässt den Niederschlag mehrere Stunden absetzen, bringt ihn dann auf ein Filter mit bekanntem Aschengewicht, welches man vorher mit Alkohol angefeuchtet hat, um dessen Durchlässigkeit thunlichst zu vermindern. Der Niederschlag muss mit heissem Wasser solange ausgewaschen werden, bis das

Filtrat auf Zusatz von Silbernitrat im Proberöhrchen eine Chlorreaktion nicht mehr erkennen lässt.

Der Niederschlag wird im Trichter getrocknet, dann über einem Bogen Glanzpapier vorsichtig in einen Platin- oder Porzellantiegel entleert; das Filter selbst wird in der Platinspirale verbrannt und dessen Asche hinzugefügt. Man glüht hierauf, bis die Asche weiss geworden, lässt im Exsiccator erkalten und wiegt. Die Gewichtszunahme besteht nach Abzug der Filterasche aus Baryumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ). Um hieraus die Schwefelsäure als Anhydrid zu berechnen, multiplicirt man dieses Gewicht mit 0,3434, da

$$\begin{array}{r} \text{Ba} \quad 136,9 \\ \text{S} \quad 32 \qquad \text{S} \quad 32 \\ 40 \quad 64 \qquad 30 \quad 48 \\ \hline 232,9 \qquad : \qquad 80 = 1 : x \\ x = 0,3434. \end{array}$$

#### b) Methode nach Wildenstein.

Die Methode gründet sich darauf, dass man zum Wasser mehr Baryumchlorid zusetzt als zur Bindung der vorhandenen Schwefelsäure nöthig ist; die Grösse des Ueberschusses wird durch Zusatz einer Kaliumammoniumchromatlösung von bekanntem Gehalte ermittelt und aus dem wirklichen Verbrauch des Chlorbaryums, welches zur Sättigung der Schwefelsäure nothwendig war, die letztere berechnet.

Bereitung der nöthigen Lösungen. Man stellt sich zunächst eine  $\frac{1}{10}$  Normal-Chlorbaryumlösung her, indem man 12,185 g trockenes, krystallisirtes Baryumchlorid in 1 l destillirten Wassers löst.

Dieser Lösung entsprechend verfertigt man sich  $\frac{1}{10}$  Normal-Kaliumammoniumchromatlösung. Nachdem man Kaliumbichromat durch wiederholtes Umkrystallisiren von etwa vorhandener Schwefelsäure befreit hat, trocknet man dasselbe zwischen Filtrirpapier gut ab und wiegt 7,370 g ab. Diese werden in 100 ccm destillirten Wassers in einem Maasskolben von 1 l Inhalt gelöst und hierauf tropfenweise soviel Ammoniak zugefügt, bis die orangerothe Farbe in eine rein gelbe übergegangen ist. Hierbei entsteht neutrales chromsaures Kalium und neutrales chromsaures Ammonium. Sodann wird auf 1 l mit destillirtem Wasser aufgefüllt.

Zur Prüfung der Richtigkeit der beiden Normallösungen giesst man gleiche Volumina derselben zusammen. Hierbei muss ein gelber Niederschlag entstehen, nach dessen Absetzen eine farblose Flüssigkeit übersteht. In abpipettirten Proben dieser letzteren darf ein Zusatz von Schwefelsäure keinen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) und ein solcher von Silbernitrat keine Braunfärbung ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) erzeugen.

Vorbereitung des Wassers. Um den störenden Einfluss der Erdalkalibikarbonate (Karbonate) auszuschliessen, bedarf es folgender Vorbehandlung des Wassers. Es werden 100 ccm des Wassers in einen Kolben von ungefähr 150 ccm Inhalt gefüllt und die Höhe des Wasserspiegels durch eine Marke bezeichnet. Hierauf wird eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt und während dieser Zeit des Oeffneren bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt. Ein stärkeres Eindampfen des Wassers ist zu vermeiden, da sich hierbei der Gips (schwefelsaurer Kalk) krystallinisch ausscheiden kann, in welcher Form derselbe sehr schwer wieder löslich ist. Zur Trennung der ausgefallenen Karbonate wird das Wasser heiss in einen Maasskolben von 150 ccm Inhalt filtrirt und der Rest durch öfteres Nachspülen mit destillirtem Wasser aus dem ersten Kolben entfernt.

Das in dieser Weise behandelte Wasser wird in dem Maasskolben zum Sieden erhitzt und je nach dem Ausfall der qualitativen Bestimmung der Schwefelsäure fügt man 10 bis 20 ccm der  $\frac{1}{10}$  Normalchlorbaryum-Lösung hinzu, worauf sich ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bildet. Nachdem man einige Minuten zum Kochen erhitzt hat, lässt man aus einer Glashahnbürette  $\frac{1}{10}$  Kaliumammoniumchromat-Lösung zufließen, filtrirt ab und zu einige Kubikcentimeter in Proberöhrchen ab und sieht nach, ob die Flüssigkeit noch keinen gelblichen Schein zeigt. Das Filtrat wird stets wieder in den Kolben zurückgegossen. Sobald sich eine Gelbfärbung des Filtrates erkennen lässt, wird die Bürette abgelesen. Die Flüssigkeit wird im Kolben abgekühlt, hiernach auf 150 ccm mit destillirtem Wasser aufgefüllt und filtrirt. Es gilt nun, das überschüssige Chromat colorimetrisch zu bestimmen. Zu diesem Behufe werden 100 ccm des letzteren Filtrates in einen Cylinder gefüllt; in einen zweiten Cylinder von gleicher Weite giebt man 100 ccm destillirten Wassers und fügt aus der Bürette unter wiederholtem Umschütteln

soviel Kaliumammoniumchromatlösung hinzu, bis man die gleiche Gelbfärbung erzielt hat. Der Verbrauch giebt die Grösse des Ueberschusses an, welcher von der ersten Ablesung der Bürette in Abzug kommt. Da jedoch statt 150 ccm nur 100 verwendet worden sind, so ist die Zahl noch mit  $\frac{3}{2}$  zu multipliciren. Da ferner 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ Normal-Chlorbaryumlösung genau 4 mg Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) entspricht, so ist das Ergebniss noch mit 4 zu multipliciren.

Beispiel: Zu 100 ccm gekochten und filtrirten Wassers wurden 20 ccm Chlorbaryum-Lösung hinzugesetzt. Nach Verbrauch von 17,6 ccm der Kaliumammoniumchromat-Lösung trat Gelbfärbung der überstehenden Flüssigkeit ein. Um in 100 ccm destillirten Wassers die gleiche Gelbfärbung zu erzielen, wie in 100 ccm des auf 150 ccm verdünnten Filtrates waren 0,3 ccm Kaliumammoniumchromatlösung erforderlich. Der wirkliche Bedarf betrug deshalb  $17,6 - \frac{3}{2} \times 0,3 = 17,15$ .

100 ccm Wasser enthielten demnach  
 $(20 - 17,15) \cdot 4 = 11,40$  mg Schwefelsäure, demgemäss 1 Liter Wasser 114 mg  $\text{SO}_3$ .

## Schwefelwasserstoff (Sulfide).

### Qualitativer Nachweis.

Der Schwefelwasserstoff kann im Wasser in freier Form auftreten. In diesem Falle wird derselbe durch unser für dieses Gas äusserst empfindliches Geruchsorgan schon in den geringsten Spuren nachweisbar sein.

Zum chemischen Nachweis ist es zweckmässig, das Wasser zuerst von den Erdalkalien zu befreien, indem man 100 ccm desselben in einem verschliessbaren (Glasstöpsel) Glas mit je 1—2 ccm Natriumhydrat- und Natriumkarbonat-Lösung (1 : 2) versetzt und den entstandenen Niederschlag vollständig absitzen lässt. Ein Theil der überstehenden klaren Flüssigkeit wird mit der Pipette abgehoben und in ein enges Proberöhrchen gebracht. Es entsteht

1. auf Zusatz von alkalischer Bleilösung eine gelbbraunliche bis schwärzliche Färbung, bei dem Vorhandensein grösserer Mengen ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid, welcher sich allmählich absetzt;

2. auf Zusatz einer Lösung von Nitroprussidnatrium tritt Violettfärbung auf.

Schwache Reaktionen wird man vortheilhaft beobachten, indem man das Proberöhrchen von oben gegen eine weisse Unterlage betrachtet.

Die alkalische Bleilösung wird bereitet, indem man zu einer 10% Lösung von Bleiacetat Natronlauge so lange hinzufügt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat.

#### Quantitative Bestimmung.

Zuverlässige Resultate ergiebt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Vergleichung der Farbenunterschiede, welche durch Verwendung des alkalischen Nitroprussidnatriums entstehen. Diese Methode setzt die Benutzung einer Schwefelwasserstofflösung von bekanntem Gehalte als Vergleichsobjekt voraus. Zur Herstellung derselben übergiesst man Schwefeleisen in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure und leitet das sich entwickelnde Gas in vorher abgekochtes, wieder erkaltetes destillirtes Wasser ein. Das auf diese Weise dargestellte Schwefelwasserstoffwasser ist in kleine (100ccm) Flaschen abzufüllen und gut verschlossen im Dunkeln aufzubewahren. Die Neigung des Gases zu entweichen und sich zu oxydiren, ist sehr gross; es ist daher der Gehalt der Lösung stets vor dem Gebrauch neu zu bestimmen.

Zur Ausführung dieser Bestimmung sind folgende Lösungen nothwendig:

##### a) eine $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung.

Das käufliche, reine, sublimirte Jod wird längere Zeit im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet. Von demselben werden 12,7 g in einer Lösung von 20 g reinem Kalijodid zu 200 ccm destillirten Wassers in einer Literflasche gelöst und hierauf mit destillirtem Wasser bis zu 1000 ccm aufgefüllt.

##### b) eine $\frac{1}{10}$ normale Natriumarsenitlösung (arsenigsäure Natriumlösung).

In eine Kochflasche werden zu 4,95 g reiner, weisser, arseniger Säure 200 ccm destillirtes Wasser gegeben. Man setzt hierauf 10—12 g reines, krystallisirtes Natriumkarbonat hinzu und erwärmt bis zum gelinden Kochen, worauf unter Kohlensäure-Entwicklung die Lösung des aufschwimmenden Pulvers beginnt.

Man fügt abermals 12 g Natriumkarbonat hinzu und erhält die Flüssigkeit im Sieden unter Ergänzung des verdampften Wassers, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten filtrirt man in einen trockenen Maasskolben von 1 Liter Inhalt, wäscht das Filter mit destillirtem Wasser aus und füllt bis zur Marke auf.

Verdünnt man 20 ccm der in dieser Weise bereiteten Natriumarsenitlösung in einem Kolben mit dem dreifachen Maass destillirten Wassers und fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu, so müssen gerade 20 ccm der  $\frac{1}{10}$  normalen Jodlösung hinreichen, um Blaufärbung hervorzurufen.

Um den Gehalt des eben dargestellten Schwefelwasserstoffwassers zu ermitteln, verfährt man in folgender Weise. In einen Maasskolben von 300 ccm giebt man eine bestimmte Menge desselben, fügt ein bekanntes Volumen Natriumarsenitlösung hinzu und versetzt die Mischung mit Salzsäure bis zur deutlichen, sauren Reaktion. Ein noch etwa bestehender Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt an, dass Natriumarsenit in ungenügendem Maasse vorhanden ist und bedingt einen weiteren Zusatz desselben. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird der gelbe Niederschlag von Schwefelarsen durch ein trockenes Filter getrennt und das Filtrat in einem trockenen Glase aufgefangen.

Von dem letzteren werden 100 ccm in ein Becherglas gegeben und zur Sättigung der freien Säure Natriumbikarbonat in Pulverform zugefügt.

Man lässt schliesslich zu dieser Flüssigkeit einige Tropfen Stärkelösung hinzufliessen und titrirt aus einer Glashahnbürette solange mit der  $\frac{1}{10}$  normalen Jodlösung, bis Blaufärbung eintritt. Die an der Bürette abgelesenen Kubikcentimeter sind mit 3 zu multipliciren, da nur  $\frac{1}{3}$  des ursprünglich verwendeten Schwefelwasserstoffwassers zur Titrirung gekommen ist. Von diesem Produkt zieht man die Anzahl der hinzugegebenen Kubikcentimeter Natriumarsenitlösung ab. Multiplicirt man diese Differenz mit 2,55, so bekommt man den Gehalt des Schwefelwasserstoffwassers in Milligrammen.

Prüfung des zu untersuchenden Wassers. Man füllt in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas 300 ccm des Wassers, bewirkt durch Zufügung von 5 ccm Natriumhydrat und 3 ccm Natriumkarbonat-Lösung der oben erwähnten Konzentration die Aus-

fällung der Erdalkalien und schliesst gut ab. Sobald sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, giesst man 250 ccm in einen engen Cylinder ab, fügt 1 ccm Nitroprussidnatriumlösung hinzu, welche durch Lösung von 4 g dieses Salzes in 1 Liter destillirten Wassers hergestellt ist, und beobachtet nach dem Umschütteln die Rothfärbung.

Zur Bestimmung dieser durch den Schwefelwasserstoffgehalt hervorgerufenen Rothfärbung giebt man in einen gleichen Cylinder 245 ccm destillirten Wassers, fügt 1 ccm Nitroprussidnatrium und 2 ccm Natriumhydrat-Lösung hinzu und lässt aus einer Bürette soviel des vorher geprüften Schwefelwasserstoffwassers hinzufließen, bis unter Umschütteln der Flüssigkeit der gleiche Farbenton entstanden ist. Man ermittelt nun auf Grund der vorausgegangenen Prüfung des Schwefelwasserstoffwassers, wieviel die jetzt verbrauchten Kubikcentimeter desselben Milligramme Schwefelwasserstoff enthalten haben und berechnet hieraus den Gehalt des Wassers an diesem Bestandtheil auf 1 Liter. Sollte das Wasser mehr als 20 mg im Liter enthalten, so ist mit Verdünnungen zu arbeiten; bei einem Gehalt von 1 mg im Liter liefert diese Methode keine zuverlässige Resultate mehr.

Anmerkung. Zur Bereitung der Stärkelösung schwemmt man eine kleine Messerspitze voll Stärkekleister in kaltem, destillirtem Wasser auf, lässt diese Flüssigkeit in siedendes destillirtes Wasser eintropfen, wobei man die Siedehitze erhält, bis unter stetigem Umrühren die Stärke verkleistert ist.

### Kohlensäure.

Die Kohlensäure kommt im Wasser in drei Formen vor, als freie, völlig gebundene und halbgebundene. Insofern die vorhandenen Basen gebunden sind, vermag das Wasser das Gas noch in Lösung zu nehmen. Dieser Antheil der Kohlensäure ist dann als „freie“ vorhanden. Weiterhin kann aber Kohlensäure an Alkalien (Kali, Natron) gebunden sein, in welchem Zustande sie als einfach kohlensaure Verbindung (Monokarbonate) im Wasser löslich ist und als „völlig gebundene“ zu betrachten ist. Dagegen ist die Löslichkeit der kohlensauren Erdalkalien (Kalk, Magnesia) von einem zweiten Molekül Kohlen-

säure abhängig (Bikarbonate). Unter Umständen entweicht die „halbgebundene Kohlensäure“ und hat dann eine Ausfällung der Erdalkalien im Gefolge.

#### Qualitativer Nachweis.

Bei Anwesenheit von Kohlensäure im Wasser, gleichgültig in welcher Form, tritt auf Zusatz von Calciumhydratlösung eine Ausfällung von kohlensauren Kalk ein. Bei diesem Versuche ist darauf zu achten, dass die Flasche fast vollständig angefüllt ist, damit sie keine kohlensäurehaltige Luft einschliesst, und dass dieselbe gut verschlossen wird, um ein Entweichen dieses Gases vor seiner Bindung zu verhindern.

Der Nachweis der freien Kohlensäure geschieht, indem man zu dem Wasser in einem Kölbchen einige Tropfen Rosolsäure (1% Lösung in verdünntem Alkohol) giebt; ihr Vorhandensein zeigt sich durch eine Gelbfärbung an. Geringe Mengen können durch diese Reaktion nach Trillich nicht mehr nachgewiesen werden, wenn gleichzeitig Bikarbonate reichlich vorhanden sind, da die Alkaleszenz der letzteren eine Rosafärbung der Rosolsäure herbeiführt.

Die völlig gebundene Kohlensäure zeigt sich durch ein Aufbrausen des mit Salzsäure befeuchteten, geglühten Rückstandes des Wassers an.

#### Quantitative Bestimmung.

##### 1. Bestimmung der gesammten Kohlensäure.

Wie eben unter 3 des vorhergehenden Absatzes erörtert worden ist, lassen sich durch Zusatz von Calciumhydrat die freie und halbgebundene Kohlensäure an den Kalk binden und bilden dann in dieser Form eine in Wasser unlösliche Verbindung von Calciumkarbonat. Das Gleiche gilt für das kohlensaure Eisenoxydul. Um die völlig gebundene Kohlensäure in die gleiche Form überzuführen, setzt man Calciumchlorid hinzu, wobei die Chloride der Alkalien (Natrium-, Kalium-Chlorid) entstehen, während andererseits die Kohlensäure mit dem Kalk in Verbindung tritt. Aus dem gewonnenen Calciumkarbonat lässt sich die Kohlensäure durch Salzsäure austreiben, worauf sie durch Wägung oder Titrierung bestimmt werden kann. Da Calciumkarbonat in

verdünnten Lösungen von Calciumhydrat nicht ganz unlöslich ist, so fällt das Ergebniss etwas zu niedrig (um 10 bis 15 mg  $\text{CO}_2$  für das Liter) aus.

Untersuchung des Wassers. Je nachdem das Wasser reich oder arm an Kohlensäure ist, giebt man in eine Kochflasche von ungefähr 300 ccm Inhalt 3, 1 oder 0,5 g Calciumhydrat und bestimmt das Gewicht der so hergerichteten Flasche. Diese wird nunmehr mit dem zu prüfenden Wasser fast völlig gefüllt und zwar ist dasselbe vorher in einer Kältemischung auf  $4-5^{\circ}$  abzukühlen und vermittelst eines Hebers überzuführen, um einen Verlust des zu ermittelnden Gases thunlichst zu ver-

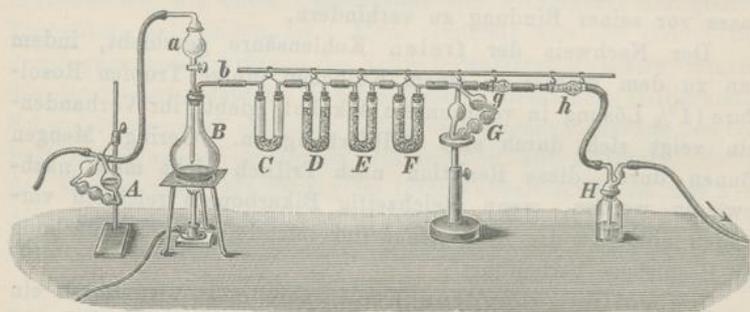


Fig. 7.

meiden. Durch eine zweite Wägung erfährt man jetzt die Menge des Wassers, welche in Untersuchung genommen wird. Zur Ueberführung der Alkalikarbonate in Chloride setzt man nun 1 ccm Calciumchlorid hinzu. Die Flasche wird durch einen gut schliessenden Kautschukstopfen geschlossen, ihr Inhalt durch öfteres Umschwenken gelöst und auf dem Wasserbade 30—40 Minuten erwärmt, um das ausgefällte amorphe Calciumkarbonat krystallinisch zu bekommen, in welcher Form es sich leichter absetzt. Dabei ist der Stopfen nach Bedarf zu lüften, um die durch Ausdehnung des Flascheninhaltes komprimierte Luft entweichen zu lassen.

Nachdem sich das Calciumkarbonat vollständig abgesetzt hat, gießt man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter ab bis auf ein Geringes und giebt das Filter ohne auszuwaschen wieder in die Flasche. An diese wird nunmehr ein

Apparat angefügt, vermittelt dessen man die Kohlensäure aus ihrer festen Verbindung austreiben und dann auffangen kann. Die Einrichtung desselben ist nach Tiemann-Gaertner die in nebenstehender Figur 7 dargestellte. Die den Kalkniederschlag enthaltende Flasche B wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, welcher einerseits den Kugeltrichter a, an welchem der Kaliapparat A angehängt ist, andererseits das Verbindungsrohr b trägt zum Anschluss der dahinter liegenden Theile des Apparates. Die einzelnen Theile des letzteren werden folgendermaassen beschickt. Von den U-förmigen Röhren enthält C eine geringe Menge entwässerten Chlorcalciums, um die sich entwickelnden, sich bald wieder verdichtenden Wasserdämpfe zurückzuhalten; der etwa noch weiter gehende Wasserdampf wird in den vollständig gefüllten Chlorcalciumröhren D und F absorbiert. Das Rohr E enthält Kupfervitriolbimsstein; G ist ein Kaliapparat, welcher mit dem Kugelrohr g verbunden ein Ganzes bildet; das Rohr h bildet eine später zu erläuternde Schutzvorrichtung. Den Apparat schliesst eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche H nach hinten ab.

Um eine Absorption von Kohlensäure in den Röhren C, D und F zu vermeiden, muss das Chlorcalcium in denselben vor deren Einschaltung mit Kohlensäure gesättigt werden. Zu diesem Zwecke verbindet man dieselben mit einem Kohlensäureentwicklungs-Apparat, leitet 10 Minuten lang Kohlensäure hindurch und entfernt den Ueberfluss der Säure durch einen ebenfalls 10 Minuten andauernden Luftstrom.

Der Bimsstein in der Röhre E wird hergestellt, indem man erbsengrosse Bimssteinstücken in concentrirter Kupfersulfatlösung bis zur vollständigen Austreibung der Luft erhitzt und diese hierauf durch Erwärmung nach Entfernung der überschüssigen Flüssigkeit trocknet. A und G werden mit Kalilauge, g mit Stücken von trockenem Kaliumhydrat und h von vorne mit Kalistückchen, von hinten mit Chlorcalcium gefüllt.

Hierauf wird der Apparat zusammengestellt und zunächst auf seine Luftdichtigkeit durch Ansaugen an dem Ausmündungsrohr von H bei gleichzeitigem Schlusse der Zuführungsöffnung von A und offenem Hahn des Trichters a geprüft.

Um die kohlensäurehaltige Luft aus B zu entfernen, wird an H ein Aspirator angesetzt und in der Richtung des Pfeils

10 Minuten lang Luft durch den Apparat hindurchgesogen, welche durch die Kalilauge in A ihres Kohlensäuregehaltes bebraut wird. Hierauf wird der Kaliapparat G zusammen mit g genau gewogen. Nach Entfernung des Aspirators füllt man den Kugeltrichter a mit verdünnter Salzsäure (1 Volumen Salzsäure von 1,10 Volumgewicht und 1 Volumen destillirten Wassers), schliesst A durch einen Quetschhahn ab und lässt diese bei Vermeidung der völligen Entleerung des Trichters in dem Maasse abfliessen, dass eine gleichmässige, langsame Entwicklung von Kohlensäure stattfindet, sodass die Blasen in dem Kaliapparat G nicht zu rasch ungefähr 2 in der Sekunde aufsteigen. Etwa mitgerissenes Salzsäuregas wird durch den Kupfervitriolbimsstein zurückgehalten; die gebildete, wasserfreie Kohlensäure wird durch die Kalilauge in G und das Kaliumhydrat in g absorhirt. Ein Zurücktreten feuchter Kohlensäure verhüten die Füllungen von H und h. Sobald die Gasentwicklung in B nachlässt, erwärmt man mit einer Flamme, ohne es zum Sieden kommen zu lassen. Hierauf schliesst man den Aspirator an und saugt nach Oeffnung des Trichterhahns und Entfernung des Quetschhahns bei A 10 Minuten lang Luft langsam durch den Apparat. Damit ist der Versuch beendet; die Gewichtszunahme von G und g giebt die Kohlensäuremenge an, welche in B vorhanden war. Diese stammt jedoch nicht aus dem geprüften Wasser allein, sondern, da das Calciumhydrat, welches zur Fällung benutzt worden ist, stets Kohlensäure eingeschlossen enthält, so ist dieser Gehalt in Abzug zu bringen. Man wird daher eine Durchschnittsprobe des Calciumhydrats in gleicher Weise prüfen und das Ergebniss in Abzug bringen.

Beispiel. 305 g Wasser sammt den zur Fällung benutzten 3 g Calciumhydrat enthielten 126 mg Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ).

Eine Durchschnittsprobe von Calciumhydrat enthielt 1,5%  $\text{CO}_2$ . Demgemäss waren in 3 g = 4,5 mg  $\text{CO}_2$ .

In 305 g Wasser waren sonach vorhanden

$$126 - 4,5 = 121,5 \text{ mg } \text{CO}_2$$

oder im Liter

$$305 : 121,5 = 1000 : x$$

$$x = 398,3.$$

Das Wasser enthielt im Liter 398,3 mg gesammte Kohlen- säure ( $\text{CO}_2$ ).

Will man die Kohlensäure anstatt durch Wägung durch Titrirung bestimmen, so ersetzt man den Absorptionsapparat Gg durch zwei Pettenkofer'sche Barytröhren (Fig. 8) und verfährt im Uebrigen wie vorher. Das entbundene Gas wird in der Baryumhydroxydlösung (Barytwasser) als kohlen-saurer Baryt gefällt.

Indem man ermittelt, wieviel von einer Oxalsäurelösung von genau bestimmtem Gehalte zur Neutralisation des Barytwassers vor und nach dem Versuch benöthigt wird, lässt sich aus der Differenz die Menge der gelieferten Kohlensäure berechnen.

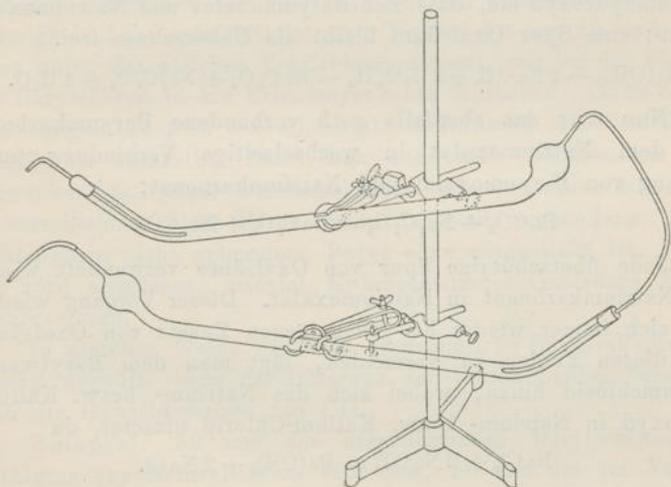
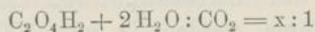


Fig. 8.

Die Oxalsäurelösung wählt man zweckmässig so stark, dass 1 ccm derselben 1 mg  $\text{CO}_2$  entspricht. Da

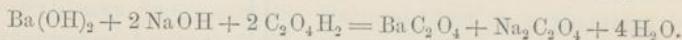


oder

|     |     |     |            |
|-----|-----|-----|------------|
| 2 C | 24  |     |            |
| 2 H | 2   |     |            |
| 4 O | 64  |     |            |
| 4 H | 4   | C   | 12         |
| 2 O | 32  | 2 O | 32         |
|     | 126 | :   | 44 = x : 1 |

und demgemäss  $x = 2,8636$ , so müssen 2,8636 g reine, trockene Oxalsäure in 1 l destillirten Wassers gelöst werden; 1 ccm hiervon entspricht 1 mg  $\text{CO}_2$ .

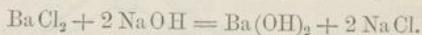
Zur Herstellung des Barytwassers löst man ungefähr 9 g reines, krystallisirtes Baryumhydroxyd  $[\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}]$  in 1 l destillirten Wassers und fügt 0,5 g Chlorbaryum  $[\text{BaCl}_2]$  hinzu. Dieser Zusatz ist nach Pettenkofer's Vorschrift deshalb nothwendig, weil das käufliche Baryumhydroxyd (Aetzbaryt) nicht ganz frei ist von kohlenurem Baryt  $[\text{BaCO}_3]$  und Natrium- bezw. Kaliumhydroxyd  $[\text{NaOH}$  bezw.  $\text{KOH}]$ . Das Natriumhydroxyd wirkt bei Gegenwart der Oxalsäure derart auf das Baryumhydroxyd ein, dass sich Baryumoxalat und Natriumoxalat bilden; eine Spur Oxalsäure bleibt als Ueberschuss frei.



Nun tritt das ebenfalls noch vorhandene Baryumkarbonat mit dem Natriumoxalat in wechselseitige Verbindung unter Bildung von Baryumoxalat und Natriumkarbonat:



Jede überschüssige Spur von Oxalsäure verwandelt wieder das Natriumkarbonat in Natriumoxalat. Dieser Vorgang wiederholt sich immer wieder bei jedem neuen Zusatz von Oxalsäure. Um diesen Fehler zu vermeiden, fügt man dem Barytwasser Baryumchlorid hinzu, wobei sich das Natrium- bezw. Kaliumhydroxyd in Natrium- bezw. Kalium-Chlorid umsetzt, da



Hierdurch ist die nachtheilige Bildung von kohlenurem Alkali ausgeschlossen.

Als Indicator wird bei der Titration eine Phenolphthaleinlösung (3 g zu 100 ccm wässrigem Alkohol) gebraucht.

Ausführung der Untersuchung. Die beiden Pettenkofer'schen Barytröhren werden je mit 100 ccm Barytwasser gefüllt und in den Apparat dazwischen geschaltet, nachdem man die kohlenurehaltige Luft durch kohlenurefreie wie oben ersetzt hat. Die Füllung geschieht mittelst einer Pipette. Die Entfernung des letzten Restes in derselben durch Ausblasen ist stets zu vermeiden, um nicht die kohlenurereiche ausgeathmete Luft mit der Barytflüssigkeit in Berührung zu bringen;

vielmehr bewerkstelligt man dieses, indem man die Pipette oben mit dem Finger schliesst und durch Umfassen mit der vollen Handfläche erwärmt. Der Versuch wird nun durch Entbindung der Kohlensäure in B in Gang gesetzt, und zu Ende desselben saugt man wieder 10 Minuten lang kohlensäurefreie (Wirkung von A) Luft durch den ganzen Apparat. Hierauf füllt man den Inhalt der beiden Barytröhren in möglichst kohlensäurearmer Atmosphäre, im Freien oder am geöffneten Fenster, ohne nachzuwaschen in ein gut schliessendes Stöpselglas über. Dieses stellt man bei Seite, bis sich der weisse Niederschlag von kohlensaurem Baryt vollständig abgesetzt hat, was gewöhnlich nach 6—8 Stunden der Fall ist. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit hebt man mittelst einer Pipette 50 ccm ab und giebt diese unter der gleichen Vorsichtsmaassregel, wie bei der Füllung der Barytröhren in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen. Nach Zusatz von einigen Tropfen der Phenolphthaleinlösung färbt sich die Flüssigkeit rosaroth. Lässt man nun unter wiederholtem Umschwenken aus einer Glashahnbürette die Oxalsäure zutropfen, so verschwindet diese Farbe, wenn der noch vorhandene, durch Kohlensäure nicht gebundene Baryt eben neutralisirt ist. Hierauf wird abgelesen, wieviel Kubikcentimeter Oxalsäure hierzu nöthig waren.

In gleicher Weise wird die ursprüngliche Baryumhydroxydlösung geprüft. Aus der Differenz der beiden Zahlen berechnet man die Gewichtsmenge von  $\text{CO}_2$ .

Beispiel. 50 ccm des ursprünglichen Barytwassers benötigten zur Neutralisation 45,0 ccm, 50 ccm des im Versuch gebrauchten 19,7 ccm Oxalsäurelösung. Die Differenz betrug also  $45,0 - 19,7 = 25,3$ ; da jedoch in den Barytröhren sich 200 ccm Flüssigkeit befanden, so wären zur Neutralisation dieser  $4 \cdot 25,3 = 101,2$  ccm Oxalsäurelösung nöthig gewesen. Da 1 ccm derselben 1 mg  $\text{CO}_2$  entspricht, so befanden sich darin 101,2 mg  $\text{CO}_2$ .

Es sollen 310 g Wasser untersucht worden sein, so enthielt nach der Gleichung

$$310 : 101,2 = 1000 : x$$

11 326,4 mg gesammte Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ).

Bemerkungen. Um bei dem zu prüfenden Wasser jeden Verlust an Kohlensäure durch Ueberfüllen in die Kochflasche B

zu verhüten, beschickt man diese mit der nöthigen Menge von Calciumhydrat, bestimmt das gesammte Gewicht und lässt das Wasser bei der Entnahme an Ort und Stelle mittelst folgender Vorrichtung eintreten. Die Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, welcher zwei Glasröhren in der Anordnung der nebenstehenden Figur 9 trägt. Man schliesst die äussere Mündung des Rohres *cd* mit dem Finger, taucht die Flasche im Wasser unter und lässt dasselbe durch das Rohr *ab* nach Entfernung des Fingers eintreten. Die Flasche wird hiernach mit einem anderen, nicht durchbohrten Stopfen dicht geschlossen

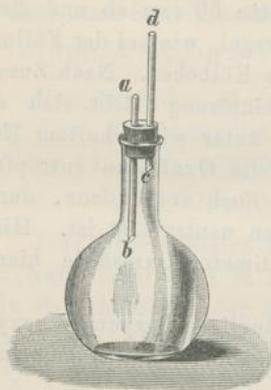


Fig. 9.

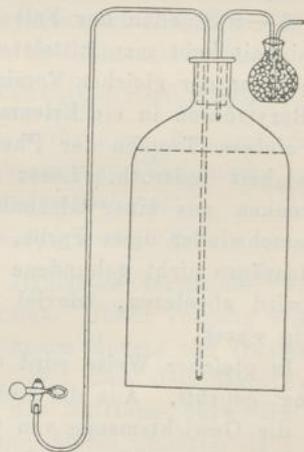


Fig. 10.

und die Menge des Wassers durch Wägung im Laboratorium bestimmt. Im Uebrigen wird, wie oben geschildert, verfahren.

Will man viele Untersuchungen mittelst Titirung hintereinander anstellen, so ist es zweckmässig, gleich mehrere Liter Barytwasser herzustellen und dieses in geeigneter Weise vor dem Zutritt kohlen säurehaltiger Luft zu schützen. Dieses erzielt man, indem man eine Flasche mit einem Heber versieht, welcher an seiner Ausflusstelle ein Stückchen Kautschukrohr zum Ansatz der Pipette bei der Entnahme trägt. Die nachströmende Luft streicht durch ein Gefäss, in welchem sich behufs Zurückhaltung der Kohlensäure in Kalilauge getränkte Bimssteinstückchen befinden (Fig. 10). Diese werden in der Weise präparirt, dass

man sie in einer eisernen Schale erhitzt und noch heiss in siedende Kalilauge einträgt; nach dem Erkalten und Abgiessen der überschüssigen Lauge sind dieselben brauchbar.

## 2. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

### Methode nach von Pettenkofer.

Die Methode ist darauf gegründet, dass man die freie und halbgebundene Kohlensäure durch einen Ueberschuss titrirter Baryumhydroxydlösung fällt und den überschüssigen Theil des alkalischen Fällungsmittels nach Absetzen des Niederschlages von Baryumkarbonat in der überstehenden klaren Flüssigkeit durch Oxalsäure bestimmt. Störend ist bei diesem Vorgang, dass sich das Magnesiumkarbonat schwierig ausscheidet. Man setzt deshalb noch Ammoniumchlorid hinzu, worauf anstatt des Magnesiumkarbonats die äquivalente Menge Baryumkarbonat gefällt wird und das Magnesium als Hydroxyd  $[Mg(OH)_2]$  in Lösung bleibt, in welcher Form es nicht störend wirkt.

Das Vorhandensein von Alkalimetallkarbonaten oder anderen Salzen der Alkalien, deren Säuren schwer oder nicht lösliche Baryumverbindungen bilden, erfordert den Zusatz einer neutralen Baryumchloridlösung (1 Theil  $BaCl_2$  + 10 Theile Wasser).

Wegen der Anwesenheit von Ammoniumchlorid ist bei dieser Titrirung Phenolphthaleïn als Indicator nicht brauchbar; man verwendet vielmehr als solchen Lackmustinktur, deren Herstellung man durch Lösung reinen Lackmusfarbstoffs (Azolithmin oder Lackmoid) bewerkstelligt.

Untersuchung des Wassers. Von dem zu prüfenden Wasser giebt man 100 ccm in einen Maasskolben von 150 ccm Inhalt, fügt 3 ccm Baryumchloridlösung und 2 ccm Ammoniumchlorid hinzu und füllt mit 45 ccm der Baryumhydroxydlösung (Barytwassers) von der gleichen Konzentration, welche auf S. 42 angegeben ist, auf. Da ausser dem Niederschlag von kohlensaurem Baryt auch amorphes Calciumkarbonat ausfällt, welches nicht ganz unlöslich ist und daher der Flüssigkeit alkalische Eigenschaften verleiht, so muss man warten, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist. Die Flasche wird umgeschüttelt, gut verstöpselt und kalt bei Seite gestellt. Die Krystallisation durch Erwärmen zu beschleunigen, ist nicht zulässig, da hierbei Ammoniak entweichen würde.

Nach 12 Stunden hebt man von der überstehenden klaren Flüssigkeit 50 ccm mit der Pipette ab, giebt diese in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen (wie auf S. 42), fügt mehrere Tropfen Lackmustinktur hinzu bis zur Blaufärbung und titirt mit der gleichen Oxalsäurelösung, wie sie zur Bestimmung der gesammten Kohlensäure verwendet wird, bis die Farbe in Roth umschlägt. In gleicher Weise wird das ursprüngliche Barytwasser geprüft und aus der Differenz des Oxalsäureverbrauchs die Gewichtsmenge der Kohlensäure berechnet. Da von der gesammten, durch Ausführung des Versuchs entstandenen Flüssigkeitsmenge nur der dritte Theil zur Titirung verwendet worden ist, so muss man das Ergebniss derselben mit 3 multipliciren. Die Differenz der beiden Titer stellt die der freien und halbgebundenen Kohlensäure entsprechenden Kubikcentimeter Oxalsäurelösung dar; da 1 ccm derselben = 1 mg CO<sub>2</sub>, so giebt die Anzahl derselben den Kohlensäuregehalt in Milligrammen an.

Beispiel. 50 ccm des ursprünglichen Barytwassers erforderten zur Sättigung 40,5 ccm, dagegen  $\frac{1}{3}$  der klaren, überstehenden Versuchsflüssigkeit 7,0 oder die gesammte  $3 \times 7,0 = 21,0$  ccm Oxalsäurelösung. Daher beträgt die Differenz  $40,5 - 21,0 = 19,5$ .

19,5 ccm Oxalsäurelösung = 19,5 mg CO<sub>2</sub>; da diese in 100 ccm Wasser waren, so enthielt 1 l desselben 195 mg freie und halbgebundene Kohlensäure.

### 3. Bestimmung der freien Kohlensäure.

Wenn man von dem Ergebniss der Bestimmung der gesammten Kohlensäure die Menge der freien und halbgebundenen in Abzug bringt, so erfährt man den Gehalt des Wassers an völlig gebundener Kohlensäure. Da die Erdalkalien nur durch das Hinzutreten eines zweiten Moleküls CO<sub>2</sub> sich in Lösung halten können, so ist die Menge der lose gebundenen der der fest gebundenen Moleküle für diese Verbindungen (Bikarbonate) gleich. Zieht man daher die völlig gebundene Kohlensäure von der freien sammt der halbgebundenen ab, so erhält man die Gewichtsmenge der freien Kohlensäure. Von diesem Ergebniss sind mindestens 10 mg in Abzug zu bringen, da das Gewicht der gesammten Kohlensäure aus dem oben angeführten Grunde (vergl. S. 40) zu niedrig war.

Beispiel. Das Wasser enthielt 326,4 mg gesammte und 195,0 mg freie und halbgebundene Kohlensäure, demnach  $326,4 - 195,0 = 131,4$  mg völlig gebundene Kohlensäure; da  $195,0 - 131,4 - 10 = 53,6$ , so enthielt 1 l Wasser 53,6 mg freie Kohlensäure.

## Salpetersäure (Nitrate).

### Qualitativer Nachweis.

Der Nachweis der Salpetersäure bietet insofern Schwierigkeiten, als die meisten für dieselbe charakteristischen Reaktionen auch bei dem Vorhandensein von salpetriger Säure eintreten. Das verhältnissmässig seltene Auftreten der letzteren Säure in Wässern wird den Zweifel, ob man es mit der einen oder anderen Säure zu thun hat, nicht zu oft auftauchen lassen. Es mögen daher die gebräuchlichsten Methoden des Nachweises von Salpetersäure hier erwähnt sein.

1. Die Brucinreaktion. Von dem zu prüfenden Wasser dampft man 1 ccm in einem flachen Porzellanschälchen ab und fügt zu dem Rückstande 1—2 Tropfen einer gesättigten Brucinlösung hinzu. Lässt man allmählich tropfenweise reine concentrirte Schwefelsäure zufließen, so entsteht bei Gegenwart von Salpetersäure eine Rothfärbung.

2. Die Diphenylaminreaktion. Auf dem Deckel eines Porzellantiegels löst man einige Körnchen reinen Diphenylamins in 4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf und lässt von der Seite her 1 Tropfen des Wassers zufließen. Die Gegenwart von Salpetersäure zeigt sich durch eine intensive Blaufärbung an.

3. Die Indigoreaktion. Zu ungefähr 20 ccm des Wassers setzt man in einem Kölbchen die doppelte Menge concentrirter Schwefelsäure hinzu und lässt sofort tropfenweise eine Lösung verdünnten blauen Indigos (Bereitung siehe bei der quantitativen Bestimmung S. 48) einfallen. Das Verschwinden der Blaufärbung, welches durch die Oxydation des Indigofarbstoffes zu Isatinschwefelsäure unter gleichzeitiger Bildung von braun und gelb gefärbten Zwischenprodukten bedingt ist, lässt auf das Vorhandensein von Salpetersäure schliessen.

4. Die Jodzinkstärkereaktion. Die Methode beruht

darauf, die Nitrate in Nitrite umzuwandeln und durch den Sauerstoff der letzteren aus einer Zinkjodidstärkelösung Jod frei zu machen, welches zur Bildung von blauer Jodstärke Veranlassung giebt. Zu diesem Behufe werden ungefähr 30 ccm Wasser in einem Proberöhrchen mit Schwefelsäure angesäuert und ein Stückchen reinen Zinks hinzugegeben; der sich bildende Wasserstoff reducirt die Salpetersäure zu salpetriger Säure. Auf Zusatz von Zinkjodidstärkelösung (Bereitung siehe bei der quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure), wobei direktes Sonnenlicht zu vermeiden ist, tritt Blaufärbung ein, wenn Salpetersäure vorhanden war. Zur Unterscheidung dieser Säure von der salpetrigen wird man den Versuch in gleicher Weise ohne Zusatz von Zink ansetzen. Das Eintreten der Reaktion ist nun auf das Vorhandensein von salpetriger Säure zu beziehen.

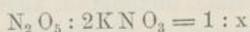
#### Quantitative Bestimmung.

Methode nach Marx-Trommsdorff.

Die unter 3 beschriebene Methode des qualitativen Nachweises ist zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure geeignet. Man benöthigt hierzu selbstverständlich einer Indigolösung, bei welcher das Quantum der genannten Säure bekannt ist, das die Oxydation resp. die Entfärbung dieses Farbstoffes herbeiführt.

Die Herstellung der Indigolösung geschieht zunächst ohne Einhaltung genauer Gewichtsverhältnisse, der Werth derselben wird vielmehr erst nachher durch eine Nitratlösung von bestimmtem Gehalte festgestellt und durch entsprechende Verdünnung regulirt. Es werden ungefähr 3 g käufliches Indigotin in einer Reibschale mit etwa 60 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure verrieben. Neben etwas Indigomonosulfosäure bildet sich Indigodisulfosäure, welche Umwandlung im Verlauf von 24 Stunden als vollendet betrachtet werden darf. Hat man dieses Gemisch so lange stehen gelassen, so füllt man mit der vierfachen Menge destillirten Wassers auf und filtrirt. Das Filtrat kann in gut verschlossenen Flaschen lange aufbewahrt werden. Zum Gebrauch verdünnt man dasselbe mit destillirtem Wasser, bis es in einer Schicht von 12—15 mm anfängt, durchsichtig zu werden.

Zur Titerstellung einer solchen Lösung ist eine Nitratlösung von bekanntem Gehalte an Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) erforderlich. Hierzu bedient man sich des Kaliumnitrats, da



oder

|     |    |    |     |          |
|-----|----|----|-----|----------|
|     |    | 2K | 78  |          |
| 2N  | 28 | 2N | 28  |          |
| 5O  | 80 | 6O | 96  |          |
| 108 |    | :  | 202 | = 1 : x, |

so ist

$$x = 1,871.$$

Man muss also 1,871 g reines, trockenes Kaliumnitrat in 1 l destillirten Wassers lösen, damit 1 ccm dieser Lösung 1 mg Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) entspricht.

Zur Werthbestimmung der Indigolösung (zur Ermittlung des Titers derselben) giesst man in einen Kolben 1 ccm der Salpeterlösung, fügt 23 ccm destillirten Wassers und 1 ccm Chlornatriumlösung von beliebigem Gehalte hinzu. Der Zusatz der letzteren ist angezeigt, da hierbei die Reaktion günstiger verläuft; bei natürlichen Wässern kann er entbehrt werden, da dieselben stets Chloride enthalten werden. Nun lässt man die doppelte Menge reiner konzentrirter Schwefelsäure rasch zufließen, d. h. 50 ccm, worauf eine sehr starke Erhitzung eintritt, und titirt aus einer auf Null eingestellten Glashahnbürette mit der Indigolösung rasch, bis die Gelbfärbung einer blassgrünen Platz macht. In einem zweiten Versuche lässt man die abgelesenen Kubikcentimeter der Indigolösung nahezu auf einmal zufließen und titirt zu Ende. Der letztere Verbrauch ist als Titer anzusehen, jedoch darf derselbe 6—8 ccm nicht überschreiten, widrigenfalls eine weitere Verdünnung der Indigoflüssigkeit vorzunehmen ist. Wurden beispielsweise 6,5 ccm Indigolösung verbraucht, so entsprechen diese 1 mg Salpetersäure, demgemäss Titer = 6,5.

Untersuchung des Wassers. Von dem zu prüfenden Wasser misst man 25 ccm in einen Kolben ab, fügt 50 ccm reiner Schwefelsäure hinzu und verfährt weiter wie bei der Titerstellung. In gleicher Weise muss der Versuch nochmals wiederholt werden; das letztere Ergebniss wird als endgültig angesehen.

Bei dieser Methode der Salpetersäurebestimmung ist besonders darauf zu achten, dass die vorbeschriebenen Maassregeln hinsichtlich der Volumina und der Ausführung genau eingehalten werden. Nur dann sind annähernd zuverlässige Resultate zu erwarten; trotzdem schwanken die Fehlergrenzen derselben nach Flügge bis zu 5 %, sogar bis zu 15 % bei sehr stark verunreinigten Wässern.

Eine zu berücksichtigende Fehlerquelle können organische Substanzen bilden, wenn solche in reichlicher Menge und in leicht oxydirbarer Form vorhanden sind. In Fällen, wo das Wasser eine hohe Oxydationsgrösse aufwies, wird man deshalb nach Ausführung der Titrirung mit Kaliumpermanganat (vergl. S. 26) die nach Beendigung dieser Operation restirende Flüssigkeit zur Ausführung der Salpetersäurebestimmung verwenden, da diese frei von organischen Stoffen ist.

Beispiel. Bei Verwendung der 25 ccm Wasser wurden 3,1 ccm Indigolösung bis zum Eintritt der blassgrünen Färbung verbraucht, demgemäss wären für 1 l Wasser  $40 \times 3,1 = 124$  ccm benöthigt worden, da

$$6,5 : 1 = 124 : x \quad x = 19,1.$$

1 l Wasser enthielt 19,1 mg Salpetersäure ( $N_2O_5$ ).

### Salpetrige Säure (Nitrite).

#### Qualitativer Nachweis.

Das Vorhandensein von Nitritverbindungen wird durch die im vorhergehenden Absatz unter 4 (S. 47) beschriebene Methode mit Jodzinkstärkelösung nachgewiesen, vorausgesetzt, dass die Reaktion ohne Beifügung von Zink eintritt. Immerhin wird es zweckmässig sein, sich von der Gegenwart der salpetrigen Säure durch einen anderen Weg zu überzeugen, um die beiden Säuren auseinanderzuhalten. Hierzu eignet sich die Prüfung mittelst einer Lösung schwefelsauren Metaphenylendiamins. Die Herstellung wird bewerkstelligt, indem man ca. 0,5 procentige Lösung reinen, bei  $63^0$  schmelzenden Metaphenylendiamins mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlichen sauren Reaktion versetzt. Die Flüssigkeit muss farblos sein, widrigenfalls sie vor dem Gebrauch durch Erwärmen mit ausgeglühter Thierkohle zu

entfärben ist. Zur Prüfung des zu untersuchenden Wassers säuert man ein halbes Proberöhrchen desselben mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt schwefelsaures Metaphenylendiamin hinzu. Etwa vorhandene salpetrige Säure bedingt die Bildung eines Azofarbstoffes, Triamidoazobenzol, welcher sich durch eine gelbbraune Färbung (Bismarckbraun) verräth.

#### Quantitative Bestimmung.

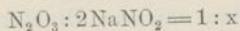
##### Methode von Trommsdorff.

Die Farbenercheinung, welche in salpetrigsäurehaltigem Wasser bei Zusatz von Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure auftritt, lässt sich kolorimetrisch verwerthen, wenn man dieselbe mit einer Nitritlösung von bestimmtem Gehalte hervorruft und das Ergebniss in Vergleich stellt.

Die Reaktion ist äusserst empfindlich, sodass ausser den später zu erwähnenden Vorsichtsmaassregeln besondere Sorgfalt auf die Herstellung der nöthigen Reagentien verwendet werden muss.

Die Jodzinkstärkelösung ist die gleiche, welche zur qualitativen Prüfung auf Salpetersäure und salpetrige Säure in entsprechender Anwendung gebraucht wird. Dieselbe wird hergestellt, indem man 4 g Stärkemehl im Porzellanmörser mit wenig destillirtem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit verreibt und diese zunächst in eine siedende Lösung von 20 g käuflichen, reinen Zinkchlorids zu 100 ccm destillirten Wassers unter stetigem Umrühren langsam einträgt. Das Gemenge wird anhaltend unter Ergänzung des verdampfenden Wassers erhitzt, bis es klar geworden ist, d. h. bis sich die Stärke gelöst hat. Hiernach verdünnt man dasselbe, setzt 2 g käufliches, reines, trockenes Zinkjodid hinzu, füllt auf 1 l auf und filtrirt nach Lösung des letzteren. Das Reagenz muss in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt werden. Es darf auf das Fünfzigfache verdünnt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine bläuliche Färbung nicht erkennen lassen.

Zur Herstellung einer Nitritlösung von bestimmtem Gehalte bedient man sich des käuflich zu erhaltenden reinen Natriumnitrits ( $\text{NaNO}_2$ ). Dieses Präparat enthält nur 1% Verunreinigungen; der hieraus entstehende Fehler ist wenig von Belang. Da



oder

|    |    |     |             |
|----|----|-----|-------------|
| 2N | 28 | 2Na | 46          |
| 3O | 48 | 2N  | 28          |
|    |    | 4O  | 64          |
| 76 |    | :   | 138 = 1 : x |

so ist

$$x = 1,815.$$

Löst man demgemäss 1,815 g Natriumnitrit in 1 l destillirten Wassers und füllt 10 ccm hiervon zu 1 l auf, so entspricht 1 ccm dieser Lösung 0,01 mg salpetriger Säure ( $N_2O_3$ ).

Untersuchung des Wassers. In einen Standcylinder von ungefähr 20 ccm Höhe giebt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers, fügt 2 ccm der Jodzinkstärkelösung und 1 ccm 30% Schwefelsäure hinzu und mischt gehörig durch Umrühren mittelst eines Glasstabes. Ohne unnöthigen Zeitverlust stellt man 4 Cylinder von gleichem Höhen- und Querdurchmesser auf, füllt dieselben mit destillirtem Wasser in entsprechender Menge und setzt 1, 2, 3 und 4 ccm der Natriumnitritlösung hinzu. Nach Hinzufügung der beiden Reagentien in demselben Maassverhältniss wie oben, vergleicht man nach Verlauf von 5 Minuten die 5 Cylinder unter einander, indem man die Höhe der Flüssigkeitssäule gegen eine weisse Unterlage betrachtet. Derjenige Kontrolcylinder, welcher die gleiche Farbenintensität (Blaufärbung) aufweist, wie der, in welchem sich das zu untersuchende Wasser befindet, giebt den  $N_2O_3$ gehalt für 100 ccm Wasser in Milligrammen an, da 1 bezw. 2, 3 oder 4 ccm Nitratlösung 1 bezw. 2, 3 oder 4 mg  $N_2O_3$  entsprechen. War unter diesen Verhältnissen eine Farbgleichheit nicht zu erzielen, so ist der Versuch unter den gleichen Bedingungen zu wiederholen, indem man in weiteren 4 Cylindern den noch nicht genügend intensiven Farbenton durch Vermehrung der Nitritlösung von 0,2 bezw. 0,4, 0,6 oder 0,8 ccm ausfindig zu machen sucht. Das nunmehrige Ergebniss mit 10 multiplicirt bringt den Gehalt 1 l Wassers in Milligrammen zum Ausdruck.

Statt der verschiedenen Kontrolcylinder mit bestimmtem  $N_2O_3$ gehalte kann man auch Farbgleichheit herstellen durch Vergleichung zweier ungleich hoher Flüssigkeitssäulen. Man stellt sich einen Kontrolcylinder in der oben geschilderten Weise her, welcher eine stärkere Blaufärbung aufweist als der

mit dem zu prüfenden Wasser angesetzt, giesst von dieser Vergleichsflüssigkeit zuerst soviel in irgend ein Gefäss (Becherglas), bis die Färbung der restirenden Flüssigkeitssäule heller geworden ist, und sucht dann durch Nachfüllen den gleichen Farbenton zu erzielen.

Zum Arbeiten mit ungleichem Volumen sind sehr zweckmässig die Hehner'schen Cylinder. Einer derselben ist in nebenstehender Fig. 11 abgebildet. Es sind dies graduirte Cylinder von 105 ccm Inhalt, welche unten mit einem Hahn versehen sind. Ein Kontrollcylinder No. I ist in seiner vollständigen Füllung dunkler gefärbt als ein anderer No. II, in welchem sich das zu untersuchende, entsprechend behandelte Wasser befindet. Nun öffnet man den Hahn bei No. I und lässt langsam soviel Flüssigkeit abfliessen, bis in beiden Cylindern der Farbenton gleich ist.

Sei es, dass man Farbengleichheit durch Nachfüllen oder Ablassen des Kontrollcylinders herbeigeführt hat, so liest man den Bestand desselben an Kubikcentimeter Flüssigkeit ab, ermittelt, wie viel sich hierin Milligramme salpetriger Säure befinden, und berechnet daraus den Gehalt derselben in dem Wasser.

Beispiel. Der zur Hälfte entleerte Kontrollcylinder musste wieder bis zu 80 ccm aufgefüllt werden, oder von dem Hehnerschen Kontrollcylinder mussten 20 ccm abgelassen werden, um den gleichen Farbenton wie in dem Cylinder mit dem zu prüfenden Wasser zu erzielen. In vollständiger Füllung von 103 ccm enthielt der Kontrollcylinder (der Hehnersche oder der andere) 0,04 mg  $N_2O_3$ ; demgemäss waren in der Flüssigkeit bei dem Stande von 80 ccm (nach der Gleichung  $103 : 0,04 = 80 : x$ ) 0,031 mg  $N_2O_3$ . Der Gehalt an salpetriger Säure war in 100 ccm Wasser der gleiche; demnach enthielt 1 l desselben

$$0,31 N_2O_3.$$

Der Nachweis von salpetriger Säure mittelst der Jodzink-

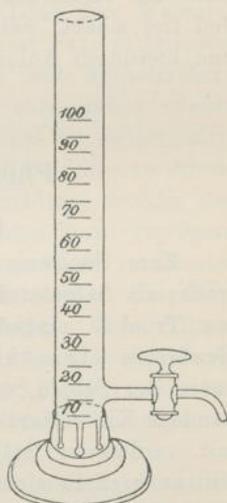


Fig. 11.

stärkelösung ist sehr empfindlich. Ein Gehalt an dieser Säure von 0,4 mg für das Liter Wasser ruft bereits eine so intensive Blaufärbung hervor, dass eine feinere Unterscheidung der Farbtöne nicht mehr möglich ist. Bei dem Eintreten solcher Färbungen darf man nur mit Verdünnungen arbeiten, welche mit destillirtem Wasser herzustellen und entsprechend in Rechnung zu ziehen sind.

Direktes Sonnenlicht ist bei der Ausführung dieser Methode stets zu vermeiden, da dasselbe aus der Jodzinkstärkelösung Jod frei macht, welches zu einer Bläuung der Flüssigkeit führt und hierdurch Anlass zu Fehlern giebt.

### Phosphorsäure (Phosphate).

#### Qualitativer Nachweis.

Zum Nachweis der Phosphorsäure werden 100 ccm Wasser stark mit Salpetersäure angesäuert und in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird durch kurzes Erwärmen etwas über  $100^{\circ}$  erhitzt (indem man die Flamme unter der Schale vorsichtig hin- und herbewegt), um die vorhandene Kieselsäure unlöslich zu machen, und nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat wird in einem Proberöhrchen mit einer klaren, etwas angewärmten Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure im Ueberschuss versetzt. Das Vorhandensein von Phosphorsäure zeigt sich durch eine gelbe Färbung oder durch einen solchen Niederschlag, welcher aus Ammoniumphosphomolybdat (phosphormolybdänsaurem Ammonium) besteht.

Die salpetersaure Lösung des Ammoniummolybdats wird hergestellt, indem man 40 g Ammoniummolybdat in 160 ccm 10% Ammoniaks (specifisches Gewicht 0,96 bei  $14^{\circ}$ ) löst und hierauf 240 ccm destillirten Wassers hinzufügt. Die kalte Lösung wird in 600 ccm 27,5% Salpetersäure eingetragen. Nach mehrtägigem Stehen filtrirt man und bewahrt die fertige Lösung in dunklen Flaschen auf.

**Quantitative Bestimmung.**

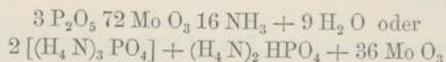
Der eben geschilderte Nachweis dient auch zur quantitativen Bestimmung, indem man das Gewicht des gewonnenen Niederschlages direkt oder nach dessen Ueberführung in pyrophosphorsaures Magnesium ermittelt und hieraus die Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) berechnet.

**1. Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure durch Wägung als Ammoniumphosphomolybdat.**

In einer Porzellanschale werden 1—2 Liter des Wassers, welches man stark mit Salpetersäure angesäuert hat, vollständig verdampft. Der Rückstand wird 2—3 Mal mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) übergossen und hierauf wird immer wieder bis zur Trockne eingedampft. Diese Maassregel ist nothwendig, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, die Chloride zu beseitigen und die organischen Substanzen zu zerstören, welche das Ausfallen der Phosphorsäure in der gewünschten Form verzögern oder verhindern. Nunmehr wird der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und der gelöste Antheil desselben von dem ungelösten durch Filtrirung geschieden. Zum Filtrat werden 40 ccm der oben erwähnten Ammoniummolybdatlösung gegeben. Dann werden in dieser Flüssigkeit 12,5 g krystallisirtes Ammoniumnitrat gelöst und dieselbe 12 Stunden in Zimmertemperatur bei Seite gestellt.

Der so gewonnene Niederschlag wird abfiltrirt und mit einer 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ammoniumnitratlösung ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, beim Glühen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Es ist nothwendig, Anfangs der Waschflüssigkeit etwas Salpetersäure beizufügen, damit sich nicht saures Ammoniummolybdat krystallinisch ausscheidet. Zur Entfernung des überschüssigen Ammoniumnitrats wird der Niederschlag einmal mit destillirtem Wasser übergossen und dann mit dem Strahl einer Spritzflasche in einen gewogenen Porzellantiegel geschwemmt. Die am Filter haftenden Reste desselben werden in warmem, verdünntem Ammoniak gelöst; diese durch Verdampfen eingeengte Lösung wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt und rasch vor erfolgter Ausfällung zu dem übrigen Niederschlag gebracht. Der Porzellantiegel wird nun auf einem Asbestteller vorsichtig mit der Flamme erwärmt, um

das Ammoniumnitrat zu verflüchtigen. Dieser Vorgang ist als beendet zu betrachten, wenn ein darüber gehaltenes Uhrglas sich nicht mehr weiss beschlägt, d. h. wenn Ammoniumnitrat nicht mehr sublimirt. Hierauf lässt man den Tiegel im Exsiccator erkalten und bestimmt das Gewicht des Niederschlags, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht. Sein Gehalt an Phosphorsäure ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) beträgt 3,8%. Hieraus wird der Phosphorsäuregehalt des Wassers berechnet.

Beispiel. Es seien 1000 ccm Wasser in den Versuch genommen worden. Der Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat wog 8,5 mg; da

$$100 : 3,8 = 8,5 : x \quad x = 0,32,$$

so waren in 1 Liter Wasser 0,32 mg Phosphorsäure ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) vorhanden.

## 2. Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure durch Wägung als Magnesiumpyrophosphat.

Der Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat enthält, wie oben ersichtlich, nur wenige Procente von Phosphorsäure. Es empfiehlt sich daher bei einem höheren Gehalt des Wassers an Phosphorsäure, diesen Niederschlag durch Zusatz einer Magnesiummischung in Magnesiumammoniumphosphat überzuführen, dieses durch Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium umzuwandeln und als solches zu wiegen.

Zu dem Ende wird der besagte Niederschlag nach einmaligem Auswaschen mit Ammoniumnitrat noch feucht mit Ammoniak gelöst. Zu dieser Lösung setzt man die in der Anmerkung beschriebene Magnesiummischung und vermehrt das Gesamtvolumen um  $\frac{1}{3}$  durch Hinzufügung von 10% Ammoniak (spec. Gewicht 0,96). Nach 24 stündigem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniummagnesium aus, welcher in gleicher Weise wie bei der Bestimmung des Magnesiums (vergl. S. 59) weiter behandelt wird. Das Gewicht des pyrophosphorsauren Magnesiums ist mit 0,639 zu multipliciren, um die entsprechende Menge von Phosphorsäure zu erfahren.

Anmerkung. Die Magnesiamischung wird hergestellt, indem man 50 g Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 350 ccm 10% Ammoniakflüssigkeit und 750 ccm destillirten Wassers löst. Die Lösung muss nach mehrtägigem Stehen filtrirt werden. (Lehmann.)

Beispiel. 1000 ccm Wasser lieferten 1,69 mg Magnesiumpyrophosphat, demnach enthielt 1 Liter 1,08 mg Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ).

### Sauerstoff.

Gewissermaassen als Ergänzung für die Bestimmung der Verunreinigung des Wassers durch organische Substanzen ist die Ermittlung der Menge des gelösten Sauerstoffs zu betrachten. Das Vorhandensein der ersteren wird stets ein mehr oder minder energisches Abspiel von Zersetzungs Vorgängen im Gefolge haben, wobei der Verbrauch des letzteren ein entsprechend grosser ist. Es werden deshalb Wässer, welche reich an derartigen Stoffen sind, stets nur geringe Mengen von Sauerstoff aufweisen. Derselbe kann auf gasvolumetrischem Wege (nach Preusse-Tiemann) oder durch Titrimethoden (nach Schützenberger-Risler oder nach Mohr) bestimmt werden. Diese Verfahren erfordern neben vollendeter technischer Gewandtheit zum Theil complicirte Apparate. Da solche Untersuchungen nur in seltenen Fällen zur Ausführung kommen, so dürfte eine eingehende Beschreibung der einzelnen Methoden innerhalb des Rahmens des vorliegenden Buches zu entbehren sein; es wird vielmehr auf das diesbezügliche Kapitel in Tiemann-Gaertner's Werke „Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers“ verwiesen.

## Die Erdalkalien. Calcium und Magnesium.

### Qualitativer Nachweis des Calciums.

Ungefähr 50 ccm Wasser werden mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Ammoniak versetzt und eine reichliche Menge von Ammoniumoxalat hinzugefügt. Es fällt hierauf oxalsaurer Kalk in Form eines weissen Niederschlags aus, welcher in Salzsäure, jedoch nicht in Essigsäure löslich ist. Dagegen bleibt das Magnesium als Magnesium-Ammoniumoxalat in Lösung.

### Qualitativer Nachweis des Magnesiums.

Zum Nachweis des Magnesiums verwendet man das Filtrat vom Kalkniederschlag. Dasselbe wird mit Ammoniak im Ueberschuss und einer Lösung von phosphorsaurem Natrium versetzt. Beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe und besonders bei dem Reiben der Glaswandung mit demselben fällt ein weisser Niederschlag aus, welcher aus phosphorsaurem Ammonium-Magnesium besteht.

### Gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums und des Magnesiums.

#### a) Bestimmung des Calciums.

Je nach dem Ausfall der qualitativen Untersuchung werden 500 bis 1000 ccm Wasser in Arbeit genommen. Diese werden mit Salzsäure schwach angesäuert und in einer Schale auf dem Wasserbade auf etwa 150 ccm eingeengt. Die Flüssigkeit wird hierauf in ein dünnwandiges Becherglas unter Nachspülen mit destillirtem Wasser übergeführt, zum Sieden erhitzt und Ammoniak und Salmiak hinzugefügt, worauf sich etwa vorhandenes Eisenoxydhydrat, Thonerdehydrat und Kieselsäure in Form eines Niederschlages ausscheiden. Dieser wird durch ein Filter getrennt, wobei man das Filtrat in einen Erlenmeyer'schen Kolben ablaufen lässt, welcher bei 250 ccm eine Marke trägt. In letzterem wird das Filtrat zum Sieden abermals erhitzt, worauf man eine Lösung von Ammoniumoxalat so lange zufügt, als ein Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit füllt man bis zur Marke (250 ccm) mit destillirtem Wasser auf und lässt den Niederschlag vollständig absetzen. Sobald letzteres der Fall ist, hebt man einige Kubikcentimeter der klaren, überstehenden Flüssigkeit vorsichtig mit der Pipette ab und befeuchtet damit ein straff an die Wandungen eines Trichters angedrücktes Filter von bekanntem Aschengewicht. Auf dieses wird der Niederschlag gebracht, indem man den Rand des Erlenmeyer'schen Kolbens mit einer sehr dünnen Fettschicht überzieht und die Flüssigkeit an einem Glasstabe hinab auf das Filter giesst. Die Entfernung der an den Wandungen des Kolbens haftenden Bestandtheile des Niederschlages geschieht durch Abscheuern mittelst eines über den Glasstab geschobenen Stückchens Gummischlauch.

Vor dem Auswaschen des Niederschlages nimmt man mit einer Pipette 200 ccm des Filtrats weg und stellt diese zur Bestimmung der Magnesia bei Seite. Der Niederschlag wird mit heissem, destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Kubikcentimeter des Filtrats im Proberöhrchen eine Chlorreaktion mit Silbernitrat nicht mehr erkennen lassen. Hierauf wird derselbe im Trichter getrocknet, dann in einen Platintiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale verascht und die Asche gleichfalls hinzugefügt. Zur Ueberführung des oxalsauren Calciums in Calciumoxyd ( $\text{CaO}$ ) glüht man den Inhalt des Platintiegels auf einem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt, indem man stets im Exsiccator erkalten lässt, nach Abzug des Gewichtes der Filterasche die Menge des Calciumoxyds auf der Wage.

Wenn ein Gebläse nicht zur Verfügung steht, so bringt man den Niederschlag auf ein getrocknetes Filter, dessen Gewicht man bestimmt hat. Der bei  $100^{\circ}$  getrocknete Niederschlag besteht aus  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  und enthält nach Abzug des Filtergewichts  $34,1\%$  Calciumoxyd.

#### b) Bestimmung des Magnesiums.

Die vorher zurückgestellten 200 ccm Filtrat werden mit einigen Tropfen Ammoniak und 20 ccm gesättigter Natriumphosphatlösung versetzt; nach Verlauf von einer Viertelstunde giebt man einige Kubikcentimeter Ammoniak hinzu und giesst später 40—50 ccm Ammoniak nach. Hierbei ist stets vorsichtig mit dem Glasstabe umzurühren, wobei ein Bestreichen der Glaswandung zu vermeiden ist, weil sich sonst Krystalle daselbst festsetzen. Bei diesem Verfahren scheidet sich phosphorsaure Ammoniummagnesium in Form von Krystallen nach Verlauf von 12 Stunden aus. Diese werden in der vorerwähnten Weise auf ein Filter von bekanntem Aschengewichte gebracht und mit einer Mischung von 1 Volumen Ammoniak (vom specifischen Gewichte 0,96), 3 Volumen destillirten Wassers und  $\frac{1}{4}$  Volumen Alkohol so lange ausgewaschen, bis sich im Filtrat Chlor nicht mehr nachweisen lässt. Das Filter sammt Niederschlag werden nun im Trichter getrocknet, letzterer in einen vorher ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel gebracht und die Asche des in einer Platinspirale verbrannten Filters hinzugefügt. Hierauf er-

hitzt man den Tiegel zuerst schwach bei aufgelegtem Deckel, dann stark bei Luftzutritt über dem Bunsenbrenner, lässt im Exsiccator erkalten und bestimmt das Gewicht. Die nach Abzug des Gewichtes des Tiegels und der Filterasche erhaltene Zahl stellt die Menge des pyrophosphorsauren Magnesiums ( $Mg_2 P_2 O_7$ ) dar, welche mit 0,3603 zu multipliciren ist, um das gewünschte Ergebniss von Magnesiumoxyd zu erreichen. Da diese Zahl den Gehalt an Magnesiumoxyd nur für 200 ccm des bei der Kalkbestimmung erhaltenen Filtrats angiebt, während letzteres eigentlich 250 ccm hätte betragen müssen, so ist dieselbe noch mit 5 statt mit 4 zu multipliciren, um den Magnesiumgehalt ( $Mg O$ ) der ursprünglich verwendeten Wassermenge zu erhalten.

#### Bestimmung des Calciums nach Mohr.

Die Methode beruht darauf, dass man die Calciumverbindungen des Wassers durch Zusatz von Ammoniak und einer überschüssigen Menge von Oxalsäurelösung, deren Gehalt bekannt ist, in unlösliches Calciumoxalat überführt und den Rest der nicht gebundenen Säure durch Titrirung mit Kaliumpermanganat ermittelt. Nach Abzug der letzteren Oxalsäuremenge von der ursprünglich verwendeten erfährt man, wieviel Gewichtstheile zur Fällung des vorhandenen Calciums benöthigt worden sind. Hieraus berechnet man das Gewicht des Calciumoxydes.

Zur Fällung des Kalks verwendet man eine  $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäurelösung. Dieselbe wird hergestellt, indem man 6,3 g reine Oxalsäure in 1 Liter destillirten Wassers löst. Da nun

|     |    |    |      |
|-----|----|----|------|
| 2 C | 24 |    |      |
| 2 H | 2  |    |      |
| 4 O | 64 |    |      |
| 4 H | 4  | Ca | 39,9 |
| 2 O | 32 | O  | 16   |

126 Oxalsäure      55,9 Calciumoxyd entsprechen,

so sind 6,3 g Oxalsäure = 2,8 g Calciumoxyd oder es entspricht 1 ccm der Lösung 2,8 mg Calciumoxyd.

Man löst ferner 3 g Kaliumpermanganat in 1 Liter destillirten Wassers. Um zu bestimmen, wieviel Volumtheile dieser Lösung 1 ccm der Oxalsäurelösung entsprechen, giebt man in eine Kochflasche von etwa 200 ccm Inhalt mittelst einer Pipette 10 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäurelösung, verdünnt diese mit 100 ccm

destillirten Wassers, fügt 10—15 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu und erwärmt die Mischung bis zu 60—70°. Hierauf lässt man aus einer auf Null eingestellten Glashahnbürette unter Umschwenken der Flüssigkeit so lange Kaliumpermanganatlösung zutropfen, bis eine schwache Rosafärbung dauernd sich erhält.

Die an der Bürette abgelesenen Kubikcentimeter, durch 10 dividirt, entsprechen 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäurelösung, oder 2,8 mg Kalk (Ca O).

Beispiel. 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäurelösung verbrauchten 26 ccm Permanganatlösung. Mithin 26 ccm Permanganat = 25 ccm Oxalsäure = 70 mg Ca O.

#### Ausführung der Untersuchung des Wassers.

Von dem zu prüfenden Wasser werden 100 ccm in einen Maasskolben von 300 ccm Inhalt gegeben. Dieses wird mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und hiernach fügt man je nach dem Ergebniss der qualitativen Prüfung 25 bis 50 ccm der  $\frac{1}{10}$  Normal-Oxalsäurelösung hinzu. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, um den Niederschlag von Calciumoxalat kompakter zu machen. Nach dem Abkühlen, welches durch Einlegen des Kolbens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, füllt man bis zur Marke auf; nach gehöriger Mischung filtrirt man durch ein trockenes Filter in ein trocknes Glas.

Von dem Filtrat nimmt man mittelst einer Pipette 200 ccm weg, überträgt diese in eine Kochflasche von etwa 500 ccm Inhalt, fügt 15 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu und titrirt nach der Erwärmung auf 60—70° mit der Kaliumpermanganatlösung wie oben. Da nur 200 statt 300 ccm des Filtrats verwendet worden sind, so ist das an der Bürette abgelesene Ergebniss mit 1,5 zu multipliciren. Dieses auf Oxalsäure umgerechnete Resultat subtrahirt man von 25 bzw. 50 und berechnet aus der Differenz die Menge des Calciumoxyds.

Beispiel: 25 ccm Oxalsäurelösung entsprechen 26 ccm Permanganatlösung.

100 ccm Wasser wurden mit 25 ccm Oxalsäure versetzt. 200 ccm der auf 300 aufgefüllten Mischung verbrauchten 9,5 ccm Permanganatlösung; mithin 300 ccm, d. h. die ursprünglich angewandten 100 ccm Wasser  $9,5 \times 1,5 = 14,25$ , da  $26 : 25 = 14,25 : x$ , so ist  $x = 13,7$ .

Nunmehr ist die zur Fällung des Kalks verbrauchte Oxalsäuremenge =  $25 - 13,7 = 11,3$ .

Da nun 1 ccm Oxalsäure = 2,8 mg Kalk entspricht, so sind  $11,3 = 31,64$  mg.

Das Wasser enthielt somit im Liter 316,4 mg CaO.

### Die Härte des Wassers.

Die Anwesenheit der Erdalkalien verleiht dem Wasser eine Eigenschaft, welche man als Härte bezeichnet. Sind dieselben in reichlicher Menge vorhanden, so hinterlässt das Wasser beim Verdampfen einen grösseren Rückstand; bei dem Waschen mit demselben benöthigt man mehr Seife, um Schaum zu erzeugen; Hülsenfrüchte kochen sich in demselben nur schwer weich u. dgl. mehr. Hierdurch charakterisirt sich im Allgemeinen ein hartes Wasser von einem weichen, von einem solchen, welches nur wenig Erdalkalien enthält.

In vielfacher technischer Hinsicht ist diese Eigenschaft des Wassers von hervorragender Bedeutung, so dass es wünschenswerth erschien, für dieselbe ein Maass in Form eines zahlenmässigen Ausdrucks zu besitzen. Das Uebereinkommen, welches man hierüber getroffen hat, ist in verschiedenen Ländern nicht gleich. So bezeichnet man in Deutschland einen Härtegrad, wenn in 100 000 Theilen Wasser 1 Theil Kalk (Calciumoxyd, CaO) vorhanden ist, während man in Frankreich bei gleichbleibendem Verhältniss das Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) annahm. Ein englischer Härtegrad bedeutet 1 Theil Calciumcarbonat in 70 000 Theilen Wasser (oder 1 grain = 0,0648 g in 1 gallon = 4,543 l). Es entspricht sonach:

1 deutscher Härtegrad = 1,25 englischen = 1,79 franz. Härtegraden  
 1 franz. Härtegrad = 0,56 deutschen = 0,7 engl. Härtegraden  
 1 engl. Härtegrad = 0,8 deutschen = 1,43 franz. Härtegraden.

Die Erdalkalien sind im Wasser an Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure gebunden und in diesen Formen in Lösung. Durch ihre Bestimmung kommt die gesammte Härte des Wassers zum Ausdruck. Es sind dabei die ermittelten Gewichtstheile von Magnesia (MgO) in die äquivalente Menge von Kalk (CaO) umzurechnen und zu denen des

Kalks zu addiren. Die Umrechnung geschieht nach der Gleichung:

$$\begin{array}{r} \text{Mg O} : \text{Ca O} = 1 : x \text{ oder} \\ \text{Mg } 24 \qquad \qquad \text{Ca } 40 \\ \text{O } 16 \qquad \qquad \qquad \text{O } 16 \\ \hline 40 \qquad \qquad : \qquad 56 = 1 : x \\ x = 1,4. \end{array}$$

Die Milligramme von Magnesiumoxyd mit 1,4 multiplicirt, liefern sonach ein dem Calciumoxyd entsprechendes Produkt.

Beispiel: Ein Wasser soll 106,7 mg Calciumoxyd und 36,5 mg Magnesiumoxyd im Liter enthalten haben. Da die Menge des letzteren  $36,5 \times 1,4 = 51,1$  CaO äquivalent ist, so wären bei dieser Umrechnung in 1 Liter Wasser  $106,7 + 51,1 = 157,8$  mg oder in 100 000 Theilen 15,78 Theile Kalk gewesen.

Das Wasser hätte eine Gesammthärte von 15,8 deutschen Härtegraden gehabt.

Durch anhaltendes Kochen des Wassers entweicht die lose gebundene Kohlensäure, wobei Bikarbonate in Carbonate übergeführt werden und zum grössten Theil ausfallen. Ein Theil des Calciumcarbonats (nach Tiemann-Gaertner ungefähr 35 Theile in 100 000 Theilen Wasser) scheidet sich nicht aus. Dieser einschliesslich der ebenfalls in Lösung gebliebenen Nitrate, Sulfate und Chloride der Erdalkalien bedingen eine andere Härte des Wassers als die vorhergehende; man bezeichnet dieselbe als bleibende oder permanente Härte; die Differenz zwischen der gesammten und bleibenden Härte stellt vorübergehende oder temporäre Härte dar.

#### Härtebestimmung nach Clark.

Die wiederholte Ausführung der gewichtsmässigen Bestimmung von Kalk und Magnesia ist zeitraubend. Es ist deshalb die nachstehend beschriebene Methode zweckdienlich, um in kürzerer Zeit Aufschluss über die besagte Eigenschaft des Wassers zu erlangen. Das Princip des Verfahrens beruht darauf, dass man mit einer Seifenlösung von bestimmtem Gehalte eine chemische Umsetzung der neutralen Erdalkalien mit dem fettsauren Kalium (Seife) herbeiführt; hiebei bilden die Erdalkalien unlösliche Verbindungen mit den Fettsäuren, während

die anorganischen Säuren mit dem Kalium sich zu löslichen Salzen vereinigen.

Die Seifenlösung ist so hergerichtet, dass sie in 100 ccm Wasser 12 mg Kalk oder die äquivalente Menge von neutralem Baryum- oder Magnesiumsalzen zu binden vermag; sie zeigt also 12 deutsche Härtegrade an.

Zunächst stellt man sich die nöthige Seife her, indem man 150 Theile Bleipflaster auf dem Wasserbade zerfliessen lässt und hiernach mit 40 Theilen Kaliumkarbonat zu einer gleichmässigen Masse verreibt. Diese wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Ganze zur Abscheidung etwaiger ungelöster Bestandtheile filtrirt. Aus dem Filtrat beseitigt man den Alkohol durch Destillation und trocknet hiernach die zurückbleibende Seife im Wasserbade. Zur Bereitung der Seifenlösung löst man vorläufig 20 Theile der eben hergestellten Seife in 1000 Theilen verdünnten Alkohols von 56 Volumprocenten auf. Zur Prüfung derselben stellt man sich eine Baryumsalzlösung her, von welcher 100 ccm 12 mg Kalk äquivalent entsprechen. Letztere erzielt man, indem man 0,599 g reines, bei 100° getrocknetes Baryumnitrat oder 0,523 g reines lufttrockenes Baryumchlorid ( $\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ ) in 1 Liter destillirten Wassers löst. Die Baryumsalze sind an Stelle von Calcium oder Magnesium-Salzen gewählt, weil diese schneller und leichter mit der Fettsäure in Verbindung treten als letztere.

Einstellung des Titers der Seifenlösung. In ein Stöpselglas von 200 ccm Inhalt füllt man 100 ccm der obigen Baryumsalzlösung und lässt aus einer Quetschhahnbürette zunächst eine grössere Menge, später nur immer 0,5 Kubikcentimeter und schliesslich nur Tropfen der Seifenlösung zufließen. Inzwischen schüttelt man den Inhalt des Stöpselglases gehörig durch und beobachtet, ob sich ein feinblasiger Schaum bildet, welcher 5 Minuten lang bestehen bleibt. Hätte man z. B. 18 ccm Seifenlösung verbraucht, um eine solche Schaumbildung zu erzielen, so ist erstere zu concentrirt; es müssen demnach 18 ccm derselben in einem Messcylinder mit 27 ccm 56 procentigem Alkohol verdünnt werden, um die richtige Seifenlösung zu erlangen. Selbstverständlich ist diese nochmals auf ihre Zuverlässigkeit in gleicher Weise wie vorher zu prüfen, wobei für 100 ccm der Baryumsalzlösung genau 45 ccm verbraucht werden dürfen.

**Ausführung der Wasseruntersuchung.** In das wohlgereinigte Stöpselglas werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers mittelst einer Pipette gebracht. Den Stand des Wasserspiegels bezeichnet man sich mit einer Marke. Hierauf wird die Titrierung in gleicher Weise wie bei der Titerstellung mit der Seifenlösung ausgeführt.

Bei Wässern mit stärkerer Härte als 12 deutschen Graden sind immer Verdünnungen, jedoch stets das gleiche Volumen anzuwenden. Man wird deshalb 10, 20 oder 30 ccm Wasser benutzen und dann erst die Untersuchung einleiten, nachdem man bis zur oben erwähnten Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt hat.

Zur Bestimmung der permanenten (bzw. der temporären) Härte kocht man ein bestimmtes Volumen Wasser  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, überträgt dasselbe in einen Maasscylinder und füllt nach dem Erkalten zum ursprünglichen Volumen auf. Nach Abscheidung einer etwaigen Ausfällung durch Filtration werden 100 ccm in gleicher Weise wie oben in Arbeit genommen.

Die Umrechnung des Verbrauchs an Seifenlösung auf Härtegrade geschieht unter Berücksichtigung etwa vorgenommener Verdünnung mittelst Benutzung der nachstehenden Tabelle.

Tabelle von Faist und Knauss.

| Es entsprechen ccm<br>verbraucher Seifenlösung | deutschen Härtegraden |
|--|-----------------------|
| 3,4 . . . . .                                  | 0,5                   |
| 5,4 . . . . .                                  | 1,0                   |
| 7,4 . . . . .                                  | 1,5                   |
| 9,4 . . . . .                                  | 2,0                   |

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0,25 Härtegrad.

|                |     |
|----------------|-----|
| 11,3 . . . . . | 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 1 ccm Seifenlösung = 0,26 Härtegrad.

|                |     |
|----------------|-----|
| 22,6 . . . . . | 5,5 |
| 24,4 . . . . . | 6,0 |
|                | 5   |

Es entsprechen ccm  
verbraucher Seifenlösung

deutschen Härtegraden

|      |     |
|------|-----|
| 26,2 | 6,5 |
| 28,0 | 7,0 |
| 29,8 | 7,5 |
| 31,6 | 8,0 |

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0,277 Härtegrad.

|      |      |
|------|------|
| 33,3 | 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 1 ccm Seifenlösung = 0,294 Härtegrad.

|      |      |
|------|------|
| 43,4 | 11,5 |
| 45,0 | 12,0 |

Beispiele. Der Verbrauch an Seifenlösung sei gewesen:

1. 26,2 ccm = 6,5 deutsche Härtegrade.

2. 27,4 ccm. Die Differenz der nächst höheren Stelle 28,0 ist 28,0—27,4 = 0,6 ccm. In dieser Kolumne entspricht 1 ccm Seifenlösung = 0,277 Härtegrad, folglich  $0,6 \text{ ccm} = \frac{0,277 \times 0,6}{1}$  = 0,1662 Härtegraden; die Härte des Wassers betrug demnach 7,0—0,166 = 6,83 Grade.

3. 21,0 ccm. Die Differenz zur nächst liegenden niederen Stelle 20,8 beträgt 21,0—20,8 = 0,2; hier entspricht 1 ccm Seifenlösung 0,26 Härtegrad, demnach  $0,2 \text{ ccm} = \frac{0,26 \times 0,2}{1}$  = 0,052.

Härte des Wassers = 5,0 + 0,05 = 5,05 Grade. Oder die Differenz zur nächst höheren Stelle = 22,6—21,0 = 1,6. In der Kolumne, in welcher 22,6 steht, entspricht 1 ccm Seifenlösung 0,277 Härtegrad; demnach treffen auf 1,6 ccm  $\frac{0,277 \times 1,6}{1}$  = 0,4432 Grade und folglich auf 21 ccm Seifenlösung 5,5—0,44 = 5,06 deutsche Härtegrade.

### Bestimmung der Alkalimetalle.

Die meisten Verbindungen der Alkalimetalle sind leicht löslich, nur wenige, wie beispielsweise das Kaliumplatinchlorid, machen eine Ausnahme. Da jedoch andere Metalle mit Platinchlorid ebenfalls schwer lösliche Körper bilden, so müssen diese beseitigt werden, ehe man zur Bestimmung der Alkalien schreitet.

Untersuchung des Wassers. Der Gang der Untersuchung ist folgender: In einer grossen Platinschale werden 500—1000 ccm Wasser auf ungefähr 150 ccm eingedampft und hierauf etwa 20 ccm einer gesättigten Baryumhydratlösung hinzugesetzt. Der Niederschlag, dessen Fällung durch kurz andauerndes Erhitzen begünstigt wird, enthält die Salze des Calciums und Magnesiums, Eisens etc., die Phosphorsäure und die Schwefelsäure. Der gesammte Inhalt der Platinschale wird in einen Maasskolben von 250 ccm Inhalt gespült und nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Hierauf wird der Niederschlag durch ein trockenes Filter abgetrennt und das Filtrat in einem trockenen Glase aufgefangen. Aus dem Filtrat muss nun das überschüssige Baryumhydrat oder etwa noch vorhandenes Calciumhydrat entfernt werden. Man hebt daher 200 ccm mit der Pipette ab, giebt diese in eine Platinschale und fügt unter gleichzeitiger Erhitzung Ammoniumcarbonat hinzu, bis keine Fällung mehr auftritt. Hat sich der Niederschlag unter dem Einfluss der Siedehitze in grössere Flocken zusammengeballt, so filtrirt man ihn durch ein trockenes Filter ab, lässt das Filtrat in einen trockenen Maasskolben von 250 ccm Inhalt ablaufen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf. 200 ccm des so verdünnten Filtrats werden wieder in eine Platinschale gebracht und zur Ausfällung der letzten Spuren von Calcium und Baryum mit 1—2 Tropfen Ammoniumoxalatlösung versetzt. Hierauf dampft man zur Trockene ein und glüht gelinde, um die Ammoniumsalze zu verflüchtigen. Der Rückstand wird eine halbe Stunde bei 110° getrocknet und hierauf unter Bedeckung der Schale mit einem grösseren Uhrglas geglüht, wobei sich derselbe durch Kohlepartikelchen etwas schwärzt. Nun wird derselbe mit etwas heissem destillirten Wasser aufgenommen und zur Abscheidung der unlöslichen Bestandtheile (Kohlenpartikel und etwa vor-

handene Oxalate von Calcium und Baryum) durch ein kleines Filter geschickt. Man wäscht alsdann mit heissem destillirten Wasser nach. Das Filtrat fängt man in einem gewogenen Platintiegel auf und verdampft es bis zu einer geringen Menge Flüssigkeit. Um in letzterer die Alkalimetallkarbonate in die Chloridverbindungen überzuführen, setzt man vorsichtig einige Tropfen Salzsäure hinzu, wobei man darauf zu achten hat, dass man durch das Aufbrausen (entweichende Kohlensäure) keine Verluste durch Verspritzen erleidet. Es wird sodann zur Trockene eingedampft und schwach geglüht, bis die Alkalimetallchloride zu schmelzen beginnen. Nach dem Erkalten im Exsiccator bestimmt man die Gewichtszunahme des Platintiegels.

Das Auswaschen der Filter würde eine zu grosse Ansammlung von Flüssigkeit zu Ende des Versuchs im Gefolge haben. Es wurde daher nur mit trockenen Filtern und trockenen Gefässen gearbeitet und dann ein aliquoter Theil des jeweiligen Filtrats verwendet; andererseits wurden Verdünnungen des letzteren bis zu einem bestimmten Volumen vorgenommen. Es ist sonach nicht die Gesamtmenge der im Wasser befindlichen Alkalimetallchloride zur Wägung gelangt; um diese zu erfahren, muss man das Gewicht der schliesslich ermittelten Menge derselben mit  $\frac{25}{16}$  multipliciren.

Beispiel. Bei Ausführung der vorstehenden Untersuchungsart seien 1000 ccm Wasser verwendet worden und schliesslich 205 mg Alkalimetallchloride zur Wägung gelangt. Ein Liter des Wassers enthielt somit

$$\frac{205 \times 25}{16} = 320,3 \text{ mg Alkalimetallchloride.}$$

#### Bestimmung des Kaliums als Kaliumchlorid.

Den Rückstand der beiden Alkalimetallchloride löst man in destillirtem Wasser, bringt ihn in ein Porzellanschälchen und fügt Platinchloridlösung (1 : 10 Theilen destillirten Wassers) hinzu, worauf sich die Alkalimetallchloride zu Kaliumplatinchlorid ( $K_2 Pt Cl_6$ ) und Natriumplatinchlorid ( $Na_2 Pt Cl_6 + 6 H_2 O$ ) umsetzen. Letzteres ist, sofern es sein Krystallwasser behalten hat, in einer Mischung von 1 Theil Alkohol von annähernd 0,83 spec. Gewicht und 5 Theilen Aether löslich. Bevor man diese Lösung bewirkt, engt man auf ein geringes Volumen ein

bei Vermeidung der vollständigen Verdampfung, damit das Natriumplatinchlorid kein Krystallwasser abgeben kann. Nach erfolgter Lösung wird das (unlöslich gebliebene) Kaliumplatinchlorid auf ein getrocknetes, gewogenes Filter gebracht und so lange nachgewaschen, bis die Waschflüssigkeit (Aether-Alkohol) klar abläuft. Das Filter sammt Inhalt wird getrocknet und im Wägegöläschen gewogen. Nach Abzug des Gewichtes des Wägegöläschens und des Filters erfährt man die Menge des Kaliumplatinchlorids, welche mit 0,305 multiplicirt das Gewicht an Kaliumchlorid ergibt. Selbstverständlich ist auch hier wieder mit  $\frac{25}{16}$  aus dem oben erwähnten Grunde zu multipliciren.

Beispiel: Der Rückstand von 205 mg Alkalimetallchloride wurde gelöst und entsprechend weiter behandelt. Die Wägung des Filterinhaltes ergab 97,2 mg Kaliumplatinchlorid. Diese entsprechen  $97,2 \times 0,305 = 29,6$  mg Kaliumchlorid. 1 Liter Wasser enthielt demnach  $\frac{29,6 \times 25}{16} = 46,2$  mg Kaliumchlorid.

#### Bestimmung des Natriums als Natriumchlorid.

Wenn man von der Gesamtmenge der Alkalimetallchloride die des Kaliumchlorids abzieht, so entspricht die Differenz dem Gehalt an Natriumchlorid.

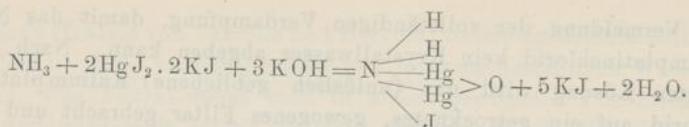
Beispiel. In dem Liter Wasser waren 320,3 mg Alkalimetallchloride, wovon auf Kaliumchlorid 46,2 mg trafen; er enthielt demgemäss

$$320,3 - 46,2 = 274,1 \text{ mg Natriumchlorid.}$$

### Ammoniak.

#### Qualitativer Nachweis.

Ein sehr empfindliches Mittel zum Nachweis des Ammoniaks besitzen wir in dem Nessler'schen Reagenz, eine Doppelverbindung von Jodquecksilber und Jodkalium ( $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ ) in Kalilauge gelöst. Das Reagenz giebt mit Ammoniak eine gelbe bis rothgelbe Färbung, bei noch stärkerem Vorhandensein einen braunrothen Niederschlag von Ammoniumquecksilberoxyjodid. Der chemische Vorgang ist hierbei folgender:



Die oben geschilderten Färbungen sind gleichfalls durch einen Niederschlag von äusserst feiner Vertheilung bedingt. Da das alkalische Reagenz eine Fällung etwaiger Erdalkalien im Gefolge hat, so ist vor Zusatz desselben auf eine Entfernung derselben Bedacht zu nehmen.

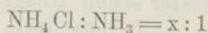
Zur Prüfung des zu untersuchenden Wassers giebt man ungefähr 200 ccm in einen gut verschliessbaren Cylinder, fügt 1 ccm Natronlauge (1 : 4) und 2 ccm Natriumkarbonat (1 : 3) hinzu und lässt den sich bildenden Niederschlag von Erdalkalien 12 Stunden absitzen. Dann hebt man mittelst einer Pipette eine beliebige Menge von der klaren, überstehenden Flüssigkeit ab, überträgt dieselbe in ein Proberöhrchen und beobachtet nach Zusatz von 1 ccm Nessler'schen Reagenz die Färbung oder den Niederschlag, indem man die Höhe der Flüssigkeitssäule gegen eine weisse Unterlage betrachtet.

Die Herstellungsweise des Nessler'schen Reagenz ist in dem folgenden Absatz des Näheren beschrieben. Selbstverständlich sind die übrigen Reagentien, insbesondere die Sodalösung, daraufhin zu prüfen, dass sie frei von Ammoniak sind. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist dies durch anhaltendes Kochen und nachheriges Auffüllen zum ursprünglichen Volumen zu erreichen.

#### Quantitative Bestimmung.

Methode von Frankland und Armstrong.

Die eben geschilderte Methode lässt sich auch zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks durch kolorimetrische Vergleichung verwerthen. Zu diesem Behufe ist es erforderlich, eine Lösung zu besitzen von bekanntem Gehalte an Ammoniak. Man bedient sich hierzu des Ammoniumchlorids ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Da



oder

|    |      |   |    |            |
|----|------|---|----|------------|
| N  | 14   |   | N  | 14         |
| 4H | 4    |   | 3H | 3          |
| Cl | 35,4 |   |    |            |
|    | 53,4 | : |    | 17 = x : 1 |

und demgemäss  $x = 3,141$  ist, so wird eine Lösung dieser Menge Ammoniumchlorids in 1 l 1 g oder 1 ccm derselben 1 mg Ammonium enthalten. Zum Gebrauche verdünnt man 50 ccm der Lösung auf 1 l, wovon dann 1 cm 0,05 mg  $\text{NH}_3$  entspricht.

Ausser dieser Vergleichsflüssigkeit benöthigt man das Nessler'sche Reagenz. Die Herstellungsweise desselben ist folgende: 50 g Kaliumjodid werden in 50 ccm heissen destillirten Wassers gelöst und hierauf concentrirte heisse Quecksilberchloridlösung solange hinzugefügt, bis der sich anfangs bildende rothe Niederschlag nicht mehr verschwindet. Hierauf filtrirt man, versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 150 g Kaliumnitrat in 300 ccm destillirten Wassers, fügt noch einige Kubikcentimeter der Quecksilberchloridlösung hinzu und füllt nach dem Erkalten auf 1 l auf. Das so gewonnene Reagenz muss in gut schliessender Flasche aufbewahrt werden. Der sich bildende Bodensatz schliesst seine Verwendbarkeit nicht aus; es ist vielmehr nur dessen Beimengung durch sorgfältiges Abheben mit der Pipette bei dem Gebrauche auszuschliessen.

Untersuchung des Wassers. Von dem zu prüfenden Wasser werden 300 ccm in gleicher Weise wie bei dem qualitativen Nachweis zur Entfernung der Erdalkalien vorbehandelt. Hiervon hebt man 100 ccm ab, füllt diese in einen Hehnerschen Cylinder (vergl. Fig. 11), setzt 1 ccm des Nessler'schen Reagenz hinzu und mischt gehörig mittelst eines Glasstabes. In gleicher Weise versetzt man 103 ccm ammoniakfreien destillirten Wassers (entweder frisch destillirtes oder durch längeres Kochen von Ammoniak befreites) in einem solchen Cylinder mit 1 ccm der oben beschriebenen verdünnten Ammoniumchloridlösung und vergleicht nach Beifügung der gleichen Menge Nessler'schen Reagenz die entstandenen Färbungen unter einander durch Besehen der Flüssigkeitssäulen gegen eine Unterlage von Filtrirpapier. In der bereits oben geschilderten Weise stellt man nun Farbgleichheit in beiden Flüssigkeitssäulen her.

Beispiel. Der gleiche Farbenton wurde bemerkt, nachdem man 20 ccm aus dem zweiten Cylinder abgelassen hatte; 105 ccm entsprechen 0,05 mg  $\text{NH}_3$ , demgemäss entsprachen 84 0,04 mg. Die gleiche Färbung wurde in dem zu untersuchenden Wasser durch die entsprechende Gewichtsmenge von

Ammoniak hervorgerufen; die 100 ccm des Wassers enthielten daher 0,04 mg oder

11 0,4 mg  $\text{NH}_3$ .

Sobald die Ammoniakreaktion so stark auftritt, dass die Durchsichtigkeit der Flüssigkeitssäule erschwert ist, oder gar sich ein deutlicher Niederschlag bildet, so sind Verdünnungen des Wassers mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser in entsprechender Weise anzuwenden und diese folgerichtig in Berechnung zu ziehen.

In Ermangelung von Hehner'schen Cylindern kann man auch mehrere gleich grosse Cylinder mit wechselndem Ammoniumgehalt ansetzen und diese wie bei der Bestimmung der salpetrigen Säure (vergl. S. 52) in Vergleich ziehen, oder zwei Cylinder ohne Abflusshahn in der dort beschriebenen Weise anwenden.

Englische Wasseranalysen führen zuweilen in einer eigenen Rubrik den Gehalt an „albuminoidem Ammoniak“ auf. Es ist dies derjenige Bestandtheil an Ammoniak, welcher durch eine alkalische Kaliumpermanganatlösung abgespalten wird aus den organischen Substanzen. Für die Beurtheilung des Wassers fällt diese Grösse weniger in's Gewicht, da schon die Ermittlung der letzteren Anhaltspunkte ergibt.

### Bestimmung der Kieselsäure (Silikate).

In einer Platinschale verdampft man 500—1000 ccm Wasser, welches man mit reiner Salzsäure angesäuert hat, bis zur staubigen Trockne. Diesen Rückstand nimmt man mit eisenfreier, konzentrierter Salzsäure auf, fügt nach 15 Minuten ungefähr 80 ccm destillirtes Wasser hinzu und dampft wieder vollständig ein; der Vorgang wird nochmals wiederholt, jedoch wird jetzt das ausgefallene, unlösliche Kieselsäurehydrat mittelst eines Filters von bekanntem Aschengewicht von der Flüssigkeit getrennt und das Filtrat zur Bestimmung der Thonerde sammt Eisenoxyd bei Seite gestellt. Der Inhalt des Filters wird mit heissem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis 1 Tropfen des Filtrats auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung mehr giebt, und wird hierauf bei  $110^\circ$  getrocknet, dann in einen gewogenen Platintiegel gebracht und die Asche des in einer Platinspirale

verbrannten Filters hinzugegeben. Hierauf glüht man zuerst vorsichtig mit schwacher, dann mit starker Flamme und schliesslich mit einem Gebläse, lässt den Tiegel im Exsiccator erkalten und bestimmt das Gewicht des durch Glühen in Kieselsäureanhydrid umgewandelten Kieselsäurehydrats. Da ersteres sehr hygroskopisch ist, so muss man die Wägung thunlichst schleunig ausführen.

Beispiel. Es wurden 500 ccm Wasser mit Salzsäure eingedampft und wie oben weiter behandelt. Nach Abzug der Filterasche betrug das Gewicht des Kieselsäureanhydrids 7,2 mg. Es waren sonach in 1 l Wasser 14,4 mg Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ).

### Bestimmung der Thonerde (Aluminium).

Das bei der Bestimmung der Kieselsäure zurückgestellte Filtrat wird in einem Becherglase zum Sieden erhitzt und dann Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion hinzugefügt. Bei nochmaligem Erhitzen bis zum Sieden fallen die Thonerde und das Eisen als Oxydhydrate aus. Die Ferroverbindungen sind durch obige Behandlung in Ferrisalze übergeführt worden; der Zusatz von Kaliumchlorat kann meistens entbehrt werden.

Der Niederschlag wird auf ein Filter von bestimmtem Aschengewicht gebracht und mit heissem, destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis 1 Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt. Hierauf werden Niederschlag und Filter in der gleichen Weise wie oben weiter behandelt, über einem Bunsenbrenner geblüht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Das nach Abzug der Filterasche erzielte Gewicht zeigt die Menge des Eisenoxyds ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) + der der Thonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) an. Nach Abzug des ersteren, dessen Gewichtsmenge man aus der Eisenbestimmung berechnet hat, erfährt man den Gehalt des Wassers an Thonerde.

Beispiel. Das von 500 ccm Wasser herrührende Filtrat ergab ein Gewicht von 4,3 mg Eisenoxyd + Thonerde; in 1 l war sonach die doppelte Menge, 8,6 mg, dieser beiden Bestandtheile.

Das gleiche Wasser enthielt im Liter 2,25 mg Eisen, folg-

lich  $2,25 \times 1,43 = 1,19$  mg Eisenoxyd. 1 l desselben enthielt demgemäss  $8,60 - 1,19 = 7,41$  mg Thonerde ( $Al_2O_3$ ).

Das nach dem Abfiltriren des Eisenoxyds und der Thonerde resultirende Filtrat enthält noch den Kalk und die Magnesia. Man kann daher dasselbe zur gewichtsanalytischen Bestimmung dieser beiden Bestandtheile verwenden, indem man es nach den auf Seite 58 und 59 beschriebenen Methoden entsprechend weiter behandelt.

## Eisen.

### Qualitativer Nachweis.

Das Eisen kommt im Wasser fast immer als Oxydulsalz vor. Gewöhnlich ist dasselbe an Schwefelsäure oder an Kohlensäure gebunden und tritt als schwefelsaures bzw. kohlen-saures Eisenoxydul auf. Die letztere Säure bildet hierbei wie bei den Erdalkalien eine lose Verbindung. Bei längerem Stehen des Wassers an der Luft oder beim Erhitzen desselben und durch die Einwirkung oxydirender Mittel wird das kohlen-saure Oxydulsalz in Eisenoxydhydrat übergeführt, die schwefelsauren Verbindungen gehen in basische Ferrisalze über.

Man kann daher den bei der Bestimmung der bleibenden Härte entstandenen Niederschlag (vergl. S. 65) zum Nachweis des Eisens benutzen, indem man denselben auf ein eisenfreies Filter bringt, etwaige, an der inneren Oberfläche des Kolbens ansitzende Bestandtheile desselben durch Salzsäure löst und durch Aufgiessen solcher Säure auf das Filter die Lösung des gesammten Niederschlages bewerkstelligt. Im Filtrat befindet sich das Eisen als Oxyd, welches auf Zusatz von einigen Tropfen Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) (1:200) eine Blaufärbung (Berliner Blau), bei stärkerem Gehalte einen entsprechenden Niederschlag, oder mit Rhodankalium eine Rothfärbung (Ferrirhodanid) hervorruft.

Dieser Nachweis des Eisens gelingt direkt nicht in Wässern, welche dasselbe in Form von Oxydul enthalten. In diesen Fällen dampft man ungefähr 200 ccm Wasser nach Zusatz von Salzsäure und einigen Körnchen von Kaliumchlorat auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens ein, um etwaige Ferrosalze in Ferrisalze überzuführen.

Hierauf wird der Nachweis des Eisens in gleicher Weise wie oben geführt.

Es ist immer darauf zu achten, dass die Salzsäure eisenfrei ist; sie darf auf Zusatz der oben erwähnten Reagentien für sich allein keine Blau- oder Rothfärbung geben.

Die Lösungen von Ferrocyankalium und Rhodankalium sind stets vor dem Gebrauch frisch herzustellen; namentlich erstere giebt nach längerer Aufbewahrung auch ohne das Vorhandensein von Eisen eine entsprechende Färbung.

#### Quantitative Bestimmung.

Die Intensität der Färbung des Berliner Blau lässt sich zur quantitativen Bestimmung des Eisens ausnutzen, indem man mit einer Lösung von bekanntem Gehalte an Ferrisalzen unter denselben Bedingungen in destillirtem Wasser die gleiche Farbdichte wie in dem zu prüfenden Wasser hervorrufen und den Verbrauch an Eisensalz in den Gehalt des Wassers an Eisen umrechnet. In gleicher Weise ist das Rhodankalium verwendbar, jedoch sind Unterschiede in Roth für das Auge weniger gut erkennbar. Zur Ersparung einer umständlichen Rechnung wählt man die Ferrisalzlösung so stark, dass 1 ccm derselben 0,1 mg Eisen entspricht. Dies erzielt man, indem man 0,898 g reinen, hellvioletten Eisenalauns (Kalium-Ferrisulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ ), nachdem man angezogenes Wasser durch Pressen desselben zwischen Filtrirpapier so gut wie möglich entfernt hat, in 1 l destillirten Wassers löst.

Untersuchung des Wassers. Es werden 200—500 ccm des Wassers nach Zusatz von 1 ccm concentrirter, eisenfreier Salzsäure von specifischem Gewichte 1,10 und einigen Körnchen Kaliumchlorat auf ungefähr 50 ccm in einer Porzellanschale eingedampft. Wenn ein Geruch nach Chlor nicht mehr zu bemerken ist, giebt man die Flüssigkeit in einen Maasskolben und füllt nach dem Erkalten bis zu 100 ccm mit destillirtem Wasser auf. Das so vorbereitete Wasser bringt man in einen Cylinder von 20 cm Höhe oder in einen Hehner'schen Cylinder, fügt 1 ccm der bei dem qualitativen Nachweis erwähnten Kaliumferrocyanid-Lösung hinzu und rührt gehörig mit einem Glasstabe um. In gleicher Weise wie bei der Bestimmung der salpetrigen Säure (vergl. S. 52) stellt man sich mehrere

Kontrollcylinder auf, in welche man 0,5 ccm konzentrierte, eisenfreie Salzsäure, verdünnt mit je 1, 2 oder 4 ccm Kaliumferri-sulfat-Lösung versetzt und bis zu 100 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt hat. Auch hier wird durch Zusatz von 1 ccm Kaliumferrocyanid-Lösung die Reaktion hervorgerufen. Hierauf werden die Kontrollcylinder mit ersterem verglichen und nach Umständen die Versuchsbedingungen geändert, bis man Farbengleichheit erzielt hat. Die Eisenmenge des entsprechenden Cylinders entspricht der der angewandten Wassermenge.

Benutzt man nur 1 Cylinder zum Vergleich, so muss auch hier von vornherein die Reaktion stärker sein als in dem eigentlichen Versuchscylinder, d. h. in dieser Flüssigkeit muss mehr Eisen gelöst sein, als in dem zu prüfenden Wasserquantum vorhanden ist. Durch Abgiessen und Nachfüllen oder durch Ablaufenlassen (Hegner'scher Cylinder) ermittelt man den gleichen Farbenton und berechnet aus dem übrig gebliebenen Volumen der Kontrollflüssigkeit den Eisengehalt des Wassers.

Beispiele. Es wurden 400 ccm Wasser in Versuch genommen.

a) Verfahren mit gleichem Volumen. Der gleiche Farbenton wurde erkannt in einem Kontrollcylinder, welcher 1,5 mg Eisen enthielt. In 400 ccm Wasser waren also 1,5 oder in 1 l 3,75 mg Eisen.

b) Verfahren mit ungleichem Volumen. Der Hegner'sche oder ein anderer Kontrollcylinder ohne Abflusshahn war mit 100 ccm einer Ferrisalzlösung entsprechend 1,8 mg Eisen beschickt worden; durch Ablaufenlassen bzw. durch Abgiessen und nachheriges Nachfüllen war der gleiche Farbenton bei einer Flüssigkeitssäule von 30 ccm Volumen erzielt worden. Die gesammte Flüssigkeit, 100 ccm, enthielt 1,8, daher 30 ccm 0,54 mg Eisen. In 400 ccm Wasser waren daher 0,54 und in 1 l 1,35 mg Eisen.

Bei der eben beschriebenen Methode lassen sich Gewichte unter 1 mg Eisen für das Liter nicht mehr zuverlässig nachweisen; andererseits wird die Färbung bei 5 mg für die gleiche Wassermenge so stark, dass man mit Verdünnungen arbeiten muss, welche in entsprechender Weise in die Rechnung einzu beziehen sind.

Multiplicirt man das gefundene Gewicht des Eisengehalts mit 1,29, so entspricht das Produkt der entsprechenden Menge von Eisenoxydul ( $\text{FeO}$ ); durch Multiplikation mit 1,43 ermittelt man das Eisen in Form von Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

## Blei, Kupfer, Zink und Arsen.

### Qualitativer Nachweis.

Der Nachweis dieser drei Metalle wird ausgeführt, indem man 1 l des Wassers mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt und in einer Porzellanschale durch Verdampfen auf 200 ccm einengt. Durch Einleitung von Schwefelwasserstoff entsteht eine schwarze Fällung, welche das Blei und Kupfer als Schwefelblei und Schwefelkupfer enthält. Der Niederschlag wird abfiltrirt und vom Filter mit wenig destillirtem Wasser in eine Porzellanschale gespült. Hier wird er mit einer geringen Menge concentrirter, reiner Salpetersäure versetzt, worin er sich unter Abscheidung von Schwefel löst. Nachdem man letzteren durch Filtration getrennt hat, dampft man die Flüssigkeit ein, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen, und nimmt den Rückstand mit wenig destillirtem Wasser auf. Diese Lösung dient zum Nachweis des Bleies und des Kupfers.

1. Nachweis von Blei. Aus der eben erwähnten, wässerigen Lösung fällt das Blei auf Zusatz von Schwefelsäure und etwas Alkohol als weisser Niederschlag von Bleisulfat aus, welchen man zur Kontrolle mit Schwefelammonium in schwarzes, unlösliches Schwefelblei wieder überführen kann.

2. Nachweis von Kupfer. Zu dem Filtrat von Bleisulfat giebt man einen Ueberschuss von Ammoniak oder man setzt eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) hinzu. Bei Anwesenheit von Kupfer tritt in ersterem Falle eine Blaufärbung (Kupferoxydammoniak), im zweiten ein rothbrauner Niederschlag (Kupferferrocyanid) auf.

3. Nachweis von Zink. Ist nach der Einleitung von Schwefelwasserstoff in das mit Salzsäure angesäuerte, eingeengte Wasser ein Niederschlag entstanden, so enthält das Filtrat, oder, wenn dies nicht der Fall war, die mit Schwefelwasserstoff übersättigte saure Flüssigkeit möglicher Weise Zink. Zum

Nachweis desselben fügt man Natriumacetat in geringem Ueberschuss hinzu, um die Salzsäure vollständig zu binden und Essigsäure in Freiheit zu bekommen; bei der nun nochmals wiederholten Einleitung von Schwefelwasserstoff scheidet sich das etwa vorhandene Zink in der Form von Schwefelzink als weisser Niederschlag aus. Zur Kontrolle kann man den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure lösen und durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge als Zinkhydrat wieder fällen, welches bei einem Ueberschuss wieder in Lösung geht und aus derselben durch Schwefelammonium als weisses Schwefelzink nochmals gefällt werden kann.

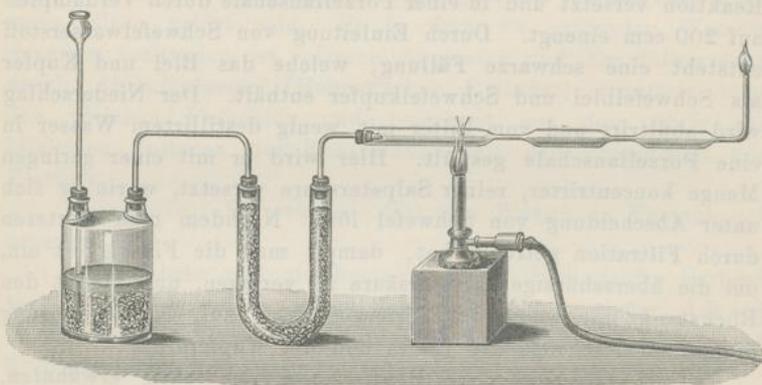


Fig. 12.

4. Nachweis von Arsen. Die Methode beruht darauf, dass man die Sauerstoffverbindungen des Arsens durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs zu Arsenwasserstoff reducirt. Dieser zerfällt durch Glühhitze oder Verbrennung. Im ersteren Falle bildet sich Arsen und Wasserstoff, im letzteren Arsenigsäureanhydrid.

Zur Ausführung dieser Methode bedient man sich des Marsh'schen Apparates (Fig. 12). Derselbe besteht aus einer zweifach tubulierten Woulf'schen Flasche, welche man mit Stückchen von reinem, metallischem Zink beschickt. Der eine Tubus ist mit einem bis nahe an den Grund der Flasche reichenden Trichterrohre versehen, während in dem anderen ein Ableitungsröhr eingefügt ist. An letzteres schliesst sich ein mit Chlor-

calciumstückchen gefülltes U-förmiges Rohr behufs Trocknung des zu entwickelnden Gases und weiterhin eine mehrfach zu dünneren Stellen ausgezogene Glasröhre von schwer schmelzbarem, bleifreiem Glase, in welcher der Nachweis des Arsens stattfindet.

Zunächst giebt man durch das Trichterrohr verdünnte Schwefelsäure in die Woulf'sche Flasche und setzt damit die Entwicklung von Wasserstoffgas in Gang, welche besser verläuft, wenn man noch einige Tropfen Platinchloridlösung hinzufügt. Um die Bildung von Knallgas zu verhüten, welche zu gefährlichen Explosionen Anlass geben kann, ist vor jeder weiteren Maassnahme so lange zu warten, bis alle Luft durch Wasserstoffgas aus dem Apparat verdrängt ist. Hierauf zündet man den am Ende des Apparates ausströmenden Wasserstoff an. Zur Prüfung, ob das gelieferte Gas, bezw. die zur Bildung desselben verwendeten Materialien (Zink und Schwefelsäure) arsenfrei sind, versetzt man die erste nach dem U-Rohr befindliche Erweiterung des mehrfach ausgezogenen Glasrohres mittelst eines Bunsenbrenners oder einer Spirituslampe in gelinde Glühhitze. Wenn dies der Fall ist, darf nach Verlauf einer halben Stunde keine schwarze Abscheidung stattfinden.

Nach Erfüllung dieser Vorsichtsmaassregeln ist der Apparat zur Ausführung der Untersuchung des Wassers auf Arsen geeignet. Zu diesem Behufe lässt man durch das Trichterrohr in die Woulf'sche Flasche zunächst 5 ccm und allmählig steigend bis zu 30 ccm des zu prüfenden Wassers einfließen. Ein schwarzer, spiegelnder Niederschlag an dem erhitzten Theile der Glasröhre zeigt die Gegenwart von Arsen an. Hierbei nimmt die Wasserstoffflamme, namentlich, wenn man den Bunsenbrenner entfernt, eine bläulichweisse Färbung an. Hält man in dieselbe den Deckel eines Porzellantiegels, so beschlägt sich dieser schwarz mit elementarem Arsen, welches dadurch charakterisirt ist, dass es sich in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium leicht löst.

Je nachdem an dem Glasrohre sich mehrfache Erweiterungen befinden, lässt sich dasselbe zu wiederholten Prüfungen benutzen, wobei selbstverständlich eine Erwärmung derjenigen Stellen, an welchen sich bereits ein Arsenspiegel befindet, zu verhüten ist.

## Quantitative Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink.

Wenn diese Metalle in Wässern vorkommen, so rühren sie vornehmlich von Verunreinigungen durch die Leitungsröhren her. Es wird daher selten der Fall sein, dass sie gleichzeitig alle drei zusammen vorhanden sind; andererseits ist zu erwarten, dass ihre Menge stets eine geringe sein wird. Aus diesen Gründen wird man sich stets durch die qualitative Prüfung überzeugen, auf welches Metall man mit Erfolg prüfen kann, um sich unnöthige Arbeit zu ersparen. Das Wasser muss hierbei immer in angesäuertem Zustande eingedampft werden, um die Bildung von Calciumcarbonat zu verhüten, in welchen Niederschlag diese Metalle mit übergehen.

### 1. Bestimmung des Bleies.

#### a) Gewichtsanalytische Methode.

Je nach dem mehr oder minder starken Ausfall des qualitativen Nachweises von Blei werden 1—5 l Wasser mit Salzsäure angesäuert und auf 100—150 ccm eingedampft. Bei den geringen Mengen von Blei ist nicht zu befürchten, dass das sich bildende, schwer lösliche Bleichlorid nicht in Lösung bleibt. Sollte die Mischung schliesslich stark sauer reagiren, so stumpft man die Salzsäure mit Natriumkarbonatlösung ab und setzt hierauf Natriumacetatlösung im Ueberschuss hinzu, um wie oben die mineralische Säure zu binden und Essigsäure frei zu bekommen. Die Flüssigkeit wird gelinde erwärmt und ein Strom gut gewaschenen Schwefelwasserstoffgases eine halbe Stunde lang eingeleitet, worauf das Metall als schwarzer Niederschlag von Schwefelblei ausfällt. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser, dem man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt hat, sorgfältig ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird derselbe in einen gewogenen Rose'schen Tiegel unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln gegen Verstäuben und Verstreuen gegeben, das Filter in einer Platinspirale verbrannt und die Asche desselben hinzugefügt.

Der Rose'sche Tiegel (Fig. 13) ist ein Porzellantiegel,

dessen Deckel eine Oeffnung trägt zur Aufnahme eines Porzellanrohres behufs Zuleitung von Wasserstoffgas.

Zu dem getrockneten Niederschlag von Schwefelblei in diesem Tiegel wird etwas Schwefelpulver gebracht, dessen Reinheit man dadurch geprüft hat, dass es bei dem Erhitzen auf dem Platinblech vollständig flüchtig war. Hierauf wird durch das oben besagte Porzellanrohr ein Wasserstoffstrom, welcher durch Einfügung einer mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet wird, zugeleitet und der Tiegel bis zur Rothgluth erhitzt. Der geglühte Niederschlag, welcher nun der Formel  $PbS$  entspricht, wird nach dem Erkalten des Tiegels im Exsiccator gewogen; die Anzahl

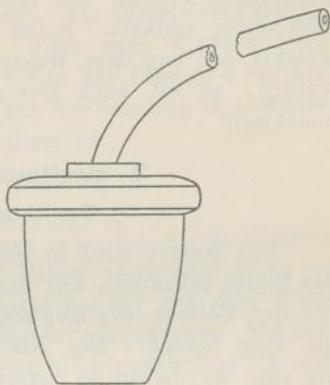


Fig. 13.

der ermittelten Milligramme mit 0,866 multiplicirt ergibt die Milligramme Blei, welche in der Menge des zu untersuchenden Wassers enthalten waren.

#### b) Kolorimetrische Methode.

Bei dieser Methode benutzt man als Vergleichsflüssigkeit eine Lösung von 0,16 Bleinitrat in 1 l Wasser; 1 ccm derselben enthält 0,1 mg Blei.

Untersuchung des Wassers. Der bei dem Gang der gewichtsanalytischen Bestimmung erzielte Niederschlag von Schwefelblei wird vom Filter in ein Porzellanschälchen gespült und durch Erwärmen mit etwas concentrirter Salpetersäure gelöst. Hierauf wird die Lösung eingedampft, um die überschüssige Salpetersäure zu verflüchtigen. Der Rückstand wird in destillirtem Wasser gelöst und in einen Cylinder gespült, welcher nach Zusatz von Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser in bestimmten Volumen auf 100 ccm aufgefüllt wird. Indem man bestimmte Mengen der Bleinitratlösung mit dem gleichen Zusatz von Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser versetzt und gleichfalls das fehlende Volum durch destillirtes Wasser auf

100 ccm ergänzt, stellt man sich einen oder mehrere Vergleichscylinder her und verfährt im Uebrigen wie bei der Bestimmung der salpetrigen Säure (vergl. S. 52).

Die Hinzufügung von Natronlauge ist zu empfehlen, da in alkalischer Lösung die Reaktion des Schwefelwasserstoffs auf Blei feiner verläuft. Sollte die Braunfärbung in dem Cylinder, welcher das aus dem Wasser stammende Blei enthält, zu dicht werden, so ist auch hier eine entsprechende Verdünnung vorzunehmen.

## 2. Bestimmung des Kupfers.

### a) Gewichtsanalytische Methode.

Das Wasser wird in gleicher Weise wie bei der Bestimmung des Bleies behandelt, nur der Natriumacetatzusatz ist überflüssig; vor der Fällung des Kupfersulfids erhitzt man zweckmässig fast bis zum Sieden. Der Niederschlag ist rasch auszuwaschen, um eine Oxydation zu vermeiden. Durch Glühen im Rose'schen Tiegel bildet sich Kupfersulfür,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Die Gewichtsmenge desselben ist mit 0,789 zu multipliciren, um das Gewicht des Kupfers zu erfahren.

### b) Kolorimetrische Methode.

Ebenso wie der Niederschlag von Schwefelblei wird der von Kupfersulfat weiter verarbeitet, wobei jedoch durch Zusatz von Ferrocyankalium (1 : 200) eine Blaufärbung als Vergleichsfarbe hervorgerufen wird. Dies geschieht ebenfalls in den Vergleichscylindern, welche man mit bestimmten Mengen einer Lösung von Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) beschickt hat. Die Herstellung derselben wird bewerkstelligt, indem man 1,971 Kupfersulfat in 1 l destillirten Wassers löst; 1 ccm entspricht 0,5 mg Kupfer.

## 3. Bestimmung des Zinks.

### a) Gewichtsanalytische Methode.

Man verfährt ebenso wie bei den vorher erwähnten Metallen, der Niederschlag von Zinksulfid darf erst nach 8—10stündigem Stehen in einem gut verschlossenen Kolben abfiltrirt werden. Das schliessliche Ergebniss von Schwefelzink hat man mit 0,67 zu multipliciren, um die Gewichtsmenge des Zinks zu erfahren.

## b) Kolorimetrische Methode.

Der Nachweis auf diesem Wege geschieht ebenfalls durch Ferrocyankalium, welches in Zinksalzlösungen eine weisse Trübung hervorruft. Es empfiehlt sich, mindestens je 200 ccm Flüssigkeit in Vergleich zu ziehen. Als Vergleichsflüssigkeit dient Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ). Löst man 4,415 g in 1 l destillirten Wassers, so entspricht 1 ccm der Lösung 1 mg Zink.

Auch hier gilt für die direkte Verwendung des Wassers das Gleiche wie bei der Kupferbestimmung.

Es ist selbstverständlich, dass man bei der Bestimmung des Bleies, des Kupfers oder des Zinks eines oder beide vorhandene Metalle ausser dem zu bestimmenden aus dem Wasser nach den beim qualitativen Nachweis angegebenen Methoden (vergl. S. 77) entfernen muss. — Die kolorimetrischen Methoden wird man immer anwenden, wenn es sich um geringe Mengen dieser Metalle handelt.

## Allgemeine Bemerkungen über den Gang der chemischen Analyse.

Um sich ein Bild über die Zusammensetzung des zu untersuchenden Wassers im Allgemeinen zu schaffen, wird man die Prüfung desselben stets mit einer qualitativen Ermittlung der vorhandenen Bestandtheile einleiten. Es mag zuweilen fraglich sein, wie man die eingetretene Reaktion zu deuten hat; häufige Beobachtung bei verschiedenen Wasserarten führen zu einer Erfahrung, welche eine zuverlässige Deutung des jeweiligen Resultats auf dem Wege des Vergleichs ermöglicht. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass eine eben bemerkbare Opalescenz oder Färbung als „schwache Spur“, oder wenn diese Erscheinungen deutlich hervortreten, als „Spur“ zu bezeichnen sind. Die Entstehung eines sichtbaren Niederschlages wird man mit dem Ausdruck „Vorhanden“ verzeichnen. Während die ersteren beiden Beobachtungen einen weiteren Anlass zur quantitativen Bestimmung nur zuweilen abgeben (Ammoniak, Schwefelwasser-

stoff, Blei, Kupfer), bildet die Intensität des Niederschlages, seine Dichtigkeit, das Vermögen, sich mehr oder minder rasch abzusetzen, die Grundlage für die sich anschliessende quantitative Untersuchung.

Durch die Aufbewahrung der entnommenen Probe erfährt das Wasser Veränderungen, welche thunlichst zu vermeiden sind. Oben (S. 20) wurde schon erwähnt, dass man das Absetzen der schwimmenden Bestandtheile an einem kühlen Orte vor sich gehen lassen solle; die niedrige Temperatur bildet ein Mittel, unwillkommene Zersetzungs Vorgänge zu verlangsamen oder auf ein Minimum herabzudrücken. Weit störender ist aber ein Verlust der flüchtigen Stoffe, welcher trotz guten Verschlusses immerhin möglich ist, da die Probeflaschen nie vollständig gefüllt sein werden. Die Ermittlungen des Gehaltes an Kohlensäure, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff werden deshalb unter thunlichst geringem Zeitverlust bald nach der Entnahme des Wassers auszuführen sein. In gewissem Sinne kommt auch das Ammoniak hier in Betracht, da es auch in freiem Zustande zum Theil vorhanden sein kann.

Die Umsetzungsfähigkeit des letzteren, auch im gebundenen Zustande, in salpetrige Säure und Salpetersäure, sowie die unter gewissen Bedingungen sich abspielende Oxydation der organischen Bestandtheile lassen es gerechtfertigt erscheinen, die Bestimmung des Ammoniaks, der Oxydirbarkeit und des Glühverlustes nicht lange hinauszuschieben.

Weiterhin kann die Ermittlung von Calcium, Magnesium oder Eisen an Zuverlässigkeit einbüßen, wenn das in loser Verbindung stehende Molekül Kohlensäure zu entweichen Gelegenheit hatte und damit die Ausfällung derselben ermöglicht wird.

Fehlerquellen dieser Art wird man durch den eben geschilderten Gang der Untersuchung auszuschliessen suchen. Für die übrigen zu ermittelnden Bestandtheile ist eine zeitliche Reihenfolge von geringerer Bedeutung, wengleich es sich empfehlen wird, unnöthiger Zeitverluste zu entsagen. Immerhin wird man die quantitativen Bestimmungen nach praktischen Rücksichten ordnen, wie sich solche beispielsweise bei der Ermittlung des Kieselsäure- und Thonerde-Gehaltes (vergl. S. 74) ergeben, zumal in Fällen, wo die Menge des vorhandenen Wassers zur Sparsamkeit mahnt.

## Zusammenstellung der Ergebnisse der chemischen Analyse.

Bisher besteht noch keine Einigkeit in der Ausdrucksweise der Ergebnisse der chemischen Untersuchung des Wassers. Die ermittelten Werthe werden auf 10 000 oder 100 000 oder auf 1 l Wasser bezogen. Mit Berücksichtigung der üblichen Maasse und Gewichte erfahren wir hierbei, wie viele Milligramm des betreffenden Bestandtheils in 10, 100 oder 1000 g Wasser vorhanden sind. Im Allgemeinen darf man erwarten, dass die zu ermittelnden Stoffe in den Wässern in relativ geringen Mengen vorhanden sind, wenn nicht ausnahmsweise eine grobe Verunreinigung vorliegt. Für die Beurtheilung ist das Arbeiten mit verhältnissmässig grösseren Zahlenwerthen bequemer, und eine solche Zusammenstellung bietet namentlich den mit der Wasseranalyse weniger Vertrauten und besonders den Nichtsachverständigen, welche in der Lage sind, auf Grund solcher Untersuchungen Maassnahmen zu treffen, eine bessere Uebersicht. Aus diesen Gründen ist die Angabe, wieviel Milligramme des fraglichen Stoffes in 1 l enthalten sind, zu bevorzugen. Es kommt noch hinzu, dass man mit dieser Angabe an der Hand des bei uns eingeführten Längenmaasses sich leicht eine bildliche Vorstellung konstruiren kann. Ueberträgt man sich nämlich die Anzahl der Milligramme als Millimeter auf einen Meterstab, so ergibt die Höhe einer solchen Säule einen anschaulichen Begriff von dem Grade der eventuellen Verunreinigung. Es ist sehr zu wünschen, dass diese Art des Ausdrucks der analytischen Resultate allgemein angenommen wird. Der Einwand, dass die konsequent durchgeführte Berechnung auf 1 l das Bild verwische, weil bei der Ermittlung der jeweiligen Bestandtheile verschiedene Wassermengen in Versuch gezogen werden, ist nicht stichhaltig, da für die hygienische Beurtheilung weniger die absolute Menge der Verunreinigung, denn vielmehr der Vergleich mit normal anerkannten Zuständen in Betracht kommt. Eine Ausnahme bildet die Ausdrucksweise der Härtegrade.

Es ist üblich, die sauerstoffhaltigen Säuren als Säureanhydride, die Metalloxyde als Metalle, jedoch die Alkalimetalle

in der Form ihrer Chloride anzugeben. Chlor, Schwefelwasserstoff und Ammoniak werden als solche verzeichnet. Bei der Bestimmung der organischen Substanzen ist die Angabe des Sauerstoffverbrauches, welcher zur Oxydation derselben nöthig war, der entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat vorzuziehen.

Das Einhalten einer gleich hohen Temperatur bei der Trocknung der suspendirten Substanzen, des Rückstandes und des Glühverlustes ist zu empfehlen, zumal die Veränderungen des Gewichtes hinsichtlich der letzten beiden genannten Bestandtheile durch das Verhalten des Krystallwassers und das Eintreten chemischer Umsetzungen ihre Berechtigung haben. Die Gleichmässigkeit der Durchführung der Untersuchung unter Berücksichtigung der an den betreffenden Stellen angegebenen Kautelen wird Irrthümer in der Beurtheilung des Wassers ausschliessen.

Durchschnittlich wird eine Betrachtung der chemischen Grundstoffe für die Beurtheilung des Wassers ausreichend sein; man wird in den meisten Fällen bei der Wasseranalyse für hygienische Zwecke von einer Gruppierung der Säuren Abstand nehmen dürfen, zumal nach den Erfahrungen von Tiemann-Gärtner bei stark verunreinigten Wässern die anorganischen Basen zur Bindung der Säuren nicht ausreichen, vielmehr solche organischer Natur, deren genauere Beschaffenheit durch die jetzt übliche Wasseruntersuchung nicht klargestellt ist, helfend zur Bindung der Säuren eintreten müssen. Für die Ausnahmefälle, in welchen eine derartige Berechnung erwünscht erscheint, sei bemerkt, dass man unter Berücksichtigung der Atomgewichte das Chlor zunächst an Natrium bindet und den Rest dann auf Kalium und weiterhin auf Calcium vertheilt. Etwa übrig bleibende Mengen von Natrium, Kalium und Calcium bindet man in der gleichen Reihenfolge an Schwefelsäure. Die Bestimmung der permanenten Härte des Wassers bildet einen Anhaltspunkt für diese Sulfatverbindungen, da diese zum Theil durch dieselben bedingt wird. Die Salpetersäure ist mit dem Ammoniak in Rechnung zu stellen; der übrig bleibende Theil kommt bei stark verunreinigten Wässern organischen, nicht flüchtigen Basen, bei reinen dagegen dem Kalk zu. Diejenigen Mengen von Calcium und Magnesium, welche in der Reihenfolge

von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor nicht gebunden werden können, sind als Bikarbonate aufzufassen. Von einer Gruppierung der salpetrigen Säure, der Kieselsäure, der Thonerde und des Eisens kann man absehen; sollte letzteres in grösserer Menge auftreten, so kann man es als kohlensaures Eisenoxydul mit dem Rest der halbgebundenen Kohlensäure in Verbindung treten lassen.