

Bei der Prüfung auf fremde Stärke ist auf die Stärke verschiedener Gewürze, welche den Kakaopräparaten beige-mengt sind, zu achten.

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betr. d. Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Chokolade siehe Hilger's Vierteljahrsschr. 1890. V, 168.

### Das Wasser.

**Litteratur:** Tiemann-Gärtner, Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers. Braunschweig, 1889. — F. Fischer, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung etc. Berlin, 1891. — G. Wolffhügel, Wasserversorgung (von Pettenkofer und von Ziemssen: Handbuch der Hygiene II, 1. Abth. 2. Hälfte. Leipzig, 1882). — E. Reichardt, Grundlagen zur Beurteilung des Wassers. Halle, 1880. — R. Bunsen, Anleitung zur Untersuchung von Aschen und Mineralwässern. Heidelberg, 1874. — Flügge, Hyg. Untersuchungsmethoden. Leipzig, 1881. — J. König, Chem. d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel. Berlin, 1893. — A. Hilger, Vereinbarungen betr. Untersuch. u. Beurteilung von Nahrungs- u. Genussmitteln. Berlin, 1885. — R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. Braunschweig, 1875. — E. Frankland, Water Analysis. London, 1889. — J. A. Wanklyn, Analyse des Wassers, übersetzt von H. Borekert. Charlottenburg, 1893.

Das Wasser bildet einen wesentlichen Bestandteil des menschlichen Körpers; es ist nicht nur in den Säften, sondern auch in den Organen des Körpers enthalten und beträgt im Mittel  $63\frac{0}{100}$  des Gesamtgewichtes. Der tägliche Wasserverlust des Körpers beträgt nach von Pettenkofer und Voit<sup>1)</sup>:

	bei Ruhe	bei Arbeit
im Harn	1212	1155
im Kot	110	77
in der Perspiration	931	1727
	2253 gr	2959 gr

ein nicht geringes Quantum, welches Tag für Tag ersetzt werden muss. Dieser Ersatz geschieht einestheils durch Aufnahme von wasserhaltigen Nahrungsmitteln und Getränken,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie 1866. II, 490.

andererseits durch direkte Aufnahme von Wasser als solchem. Wenn im allgemeinen dem Wasser als Nahrungsmittel nicht so viel Gewicht beigelegt wird, als den übrigen Nährstoffen, so findet das hauptsächlich darin seine Erklärung, dass dasselbe fast überall in genügender Menge zur Verfügung steht und nicht um Geld erworben zu werden braucht, wie Fleisch, Fett etc.; infolgedessen wird auch durchweg an die Qualität desselben nicht die Anforderung gestellt wie an die übrigen Nährstoffe. Die vielfachen Untersuchungen von Brunnenwässern, welche in den letzten Jahren ausgeführt wurden, haben indess unzweifelhaft dargelegt, dass der grösste Teil der Brunnen in den Städten und den grösseren Orten des Landes in hohem Grade verunreinigt, mit Fäulnisstoffen aller Art infiziert ist. Auch die Thatsache ist nicht zu leugnen, dass das Wasser gelegentlich Infektionsstoffe enthalten kann, und dass diese Stoffe, sei es durch direkten Genuss des derartig verunreinigten Wassers, oder durch Benutzung desselben zum Waschen, Spülen etc., auf den Menschen übertragbar sind.

Mit vollem Recht wird daher die Beschaffung eines reinen Trink- und Nutzwassers als eine der wichtigsten Aufgaben der Gesundheitspflege angesehen.

Je nach der Herkunft des Wassers ist die Beschaffenheit desselben eine verschiedene; chemisch reines Wasser ist in der Natur nicht vorhanden.

**1. Das Meteorwasser.** Das durch Verdunstung von der Oberfläche unseres Planeten in Dampfform übergegangene, fast chemisch reine Wasser hat bei seiner Rückkehr auf die Erde als Regen, Reif, Thau, Schnee, Hagel bereits beträchtliche Mengen von Verunreinigungen wieder aufgenommen. Zunächst enthält das Meteorwasser die natürlichen Bestandteile der Atmosphäre, die Gase: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure.

E. Reichardt<sup>1)</sup> fand in 1 l Regenwasser im Januar bei 4° gesammelt 32.4 ccm, im Juni bei 15° gesammelt 24.9 ccm Gase von folgender Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 206, 193.

	Januar	Juni
Sauerstoff	31.8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	27.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Stickstoff	61.5 „	64.2 „
Kohlensäure	6.7 „	8.8 „

Regenwasser enthält ferner organische Stoffe, Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure.

Die englische Kommission zur Verhütung der Flussverunreinigung<sup>1)</sup> fand in 1 l Regenwasser

Organischen Kohlenstoff	0.27—3.72 mgr
„ Stickstoff	0.03—0.66 „
„ Ammoniak	0.11—0.80 „
Stickstoff als Nitrate	0.03—0.40 „

Nach einer Zusammenstellung von J. König<sup>2)</sup> wurde von verschiedenen Forschern an Ammoniak und Salpetersäure im Meteorwasser gefunden, in 100 000 Teilen:

	Regen	Schnee, Eis, Hagel
Ammoniak	0.004—1.567	0—1.034
Salpetersäure	0.001—1.600	0—0.400
	Thau, Reif	Nebel
Ammoniak	0.102—0.620	0.256—13.785
Salpetersäure	0.005—0.250	0.050—0.183 gr

Um zu zeigen, wie die Mengen dieser Bestandteile wechseln, nicht nur je nach dem Orte, sondern auch an ein und demselben Orte je nach der Höhe, in welcher die Proben genommen wurden, wie ferner die zeitlichen Schwankungen dieser Bestandteile sich gestalten, mögen hier folgende Beobachtungen von Bobierre in Nantes<sup>3)</sup> und von J. Stocklasa in Litterbach<sup>4)</sup> Platz finden.

In 100 000 Teilen wurden gefunden:

<sup>1)</sup> Rivers' Pollut. Comm. VI. Rep.; F. Fischer, das Wasser etc. 3.

<sup>2)</sup> Die menschl. Nahr.- u. Genussm. II, 1141.

<sup>3)</sup> Fischer, das Wasser 6.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 1888. XII, 339.

	Von Bobierre (1863)				
	Ammoniak		Salpetersäure		
	47 m	7 m	47 m	7 m	
Ammono-	Januar . . . . .	0.523	0.670	0.579	0.320
	Februar . . . . .	0.461	0.590	—	—
Fluss-	März . . . . .	0.188	0.862	0.712	0.598
	April . . . . .	0.184	0.668	0.231	0.181
	Mai . . . . .	0.075	0.464	0.350	0.200
	Juni . . . . .	0.222	0.397	1.322	1.024
	Juli . . . . .	0.027	0.270	—	—
	August . . . . .	0.026	0.211	1.552	1.600
	September . . . . .	0.143	0.551	1.000	0.572
	Oktober . . . . .	0.169	0.429	0.499	0.320
wurde	November . . . . .	0.059	0.448	0.628	0.557
alpeter-	Dezember . . . . .	0.318	1.567	0.489	0.310

	Von Bobierre (1863)		Von Stocklasa (1877)		
	Chlornatrium		Ammoniak	Salpeter- säure	
	47 m	7 m			
	Januar . . . . .	1.41	0.84	0.933	0.006
	Februar . . . . .	1.51	1.00	0.749	0.026
	März . . . . .	1.61	1.19	0.542	0.044
	April . . . . .	0.73	0.92	0.906	0.152
	Mai . . . . .	0.50	0.94	0.220	0.384
	Juni . . . . .	1.50	1.74	0.068	0.846
	Juli . . . . .	—	—	0.126	0.762
	August . . . . .	1.48	1.93	0.163	0.468
	September . . . . .	1.12	1.48	0.110	0.254
	Oktober . . . . .	1.20	0.90	0.256	0.248
	November . . . . .	2.28	2.61	0.428	0.286
	Dezember . . . . .	2.16	1.63	3.055	0.186

Demnach ist der Ammoniakgehalt des Regenwassers im Sommer geringer als im Winter, wogegen der Salpetersäuregehalt im Sommer ein grösserer ist; das in 47 m Höhe aufgefangene Wasser enthält wesentlich weniger Ammoniak als das in 7 m Höhe gesammelte.

Der Ammoniakgehalt der Luft und der Meteorwässer stammt zum grössten Teil von den auf der Erdoberfläche stattfindenden Fäulnisprozessen stickstoffhaltiger organischer

Substanzen<sup>1)</sup>, ein geringer Teil entstammt den Rauchgasen. Die Salpetersäure ist ein Oxydationsprodukt von Ammoniak und stickstoffhaltigen organischen Stoffen, ein geringer Teil mag durch elektrische Entladungen entstehen.

Salpetrige Säure wurde von Schönbein stets im Regenwasser nachgewiesen; auch Wasserstoffsperoxyd wurde von G. Meissner, Schönbein, H. Struve, W. Schmid, Fr. Goppelsröder und E. Schöne im Regenwasser sicher festgestellt. Vergl. unter „Luft“.

Ausser den sich stets vorfindenden Verunreinigungen nimmt das Regenwasser manchmal Bestandteile auf, deren Anwesenheit in der Luft durch örtliche Verhältnisse bedingt ist.

Kochsalz kann an den Küsten durch Zerstäubung in die Atmosphäre und das Regenwasser gelangen; Dalton fand in Manchester bis zu 13.3 gr, die englische Kommission bis 95.0 gr Kochsalz in 100 000 Teilen.

In Gegenden, welche Steinkohlen als Brennmaterial verwenden, enthält die Luft Russ, theerige Bestandteile, schweflige Säure bezw. Schwefelsäure. R. Sendtner fand in München in frisch gefallenem Schnee 0.7 gr, am 2. Tage 1.76 gr, nach 10 Tagen 6.22 gr und nach 16 Tagen 9.18 gr Gesamtschwefelsäure in 100 000 Teilen.

Auch in der Nähe chemischer Fabriken wird oft viel Schwefelsäure im Regenwasser gefunden; so enthielt Regenwasser in Liverpool 3.5 gr, in Manchester 5.0 gr, in Newcastle am Tyne sogar 43.0 gr Schwefelsäure in 100 000 T., grösstenteils in freiem Zustande.

Der rote Schnee der Schweiz enthält nach Ehrenberg<sup>2)</sup> Passatstaub; der sogen. Schwefelregen enthält Blütenstaub.

Auch die in der Luft schwebenden Mikroorganismen werden von dem Meteorwasser mitgerissen; sie verursachen die faulige Zersetzung des Regenwassers. Janowski<sup>3)</sup> fand

<sup>1)</sup> Boussingault fand in frisch gefallenem Schnee 0.178 gr und nach 1 $\frac{1}{2}$  tägigem Liegen auf Gartenerde 1.034 gr Ammoniak in 100 000 T. (Ann. de Chim. et de Phys. 39, 257).

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Chem. 1851, 882.

<sup>3)</sup> Ctrbl. f. Bakteriologie II, No. 18.

in frisch gefallenem Schnee aus der Umgebung von Kiew bis zu 463 Bakterien in 1 cm.

**2. Quell- und Brunnenwasser.** Das Meteorwasser dringt, soweit es nicht oberflächlich abfließt oder sogleich wieder verdunstet, in den Erdboden ein, sammelt sich als Grundwasser in den unzähligen Spalten und Poren desselben, bewegt sich, von einer undurchlässigen Schicht aufgehalten, auf dieser nach niedriger gelegenen Stellen abwärts und tritt endlich wieder freiwillig als Quelle zu Tage oder wird als Brunnen künstlich erschlossen und mechanisch gehoben. Auf dieser seiner unterirdischen Bahn erleidet das Regenwasser mancherlei Veränderungen. Durch Filtration werden je nach der Feinporigkeit des Bodens mehr oder weniger suspendierte ungelöste Bestandteile, selbst Mikroorganismen des Wassers zurückgehalten; auch gelöste Bestandteile, Ammoniak, gelöste organische Substanzen, Phosphate, Kaliverbindungen werden vom Boden leicht absorbiert.

Der Sauerstoff des Wassers leitet mit dem gleichzeitig zutretenden Sauerstoff der Luft unter weiterer Mitwirkung des porösen Bodens und niederer Organismen einen Oxydations- oder Verwesungsprozess ein, durch den komplizierte organische Verbindungen in einfachere anorganische (Wasser, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) zerlegt werden. Aus den N-haltigen organischen Verbindungen entstehen Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure; Ammoniak und salpetrige Säure gehen unter geeigneten Bedingungen in Salpetersäure über, jedoch kann auch durch Reduktion von Salpetersäure wieder Ammoniak und salpetrige Säure gebildet werden; bei längerem Verweilen in einem reinen Boden werden diese Substanzen aber vollständig zurückgehalten. Die entstandenen Sulfate und Chloride werden in den oberen Erdschichten von den Pflanzenwurzeln absorbiert (Mineralisierung organischer Stoffe).

Der Kohlensäuregehalt des Regenwassers ist ein geringer, allein beim Eindringen in den Erdboden nimmt das Wasser begierig die sich ihm darbietende, den im Boden stattfindenden Zersetzungsprozessen entstammende Kohlensäure der Bodenluft auf; es wird immer kohlensäurereicher und besitzt

nun eine grosse Auflösungs- und Zersetzungsfähigkeit. Die Kohlensäure löst die Karbonate der alkalischen Erden unter Bildung von Bikarbonaten (vorzugsweise Calcium- und Magnesiumbikarbonat, seltener Eisen-, Mangan-, Natriumbikarbonat). Der Gehalt der Quell- und Brunnenwässer an freier Kohlensäure ist daher gewöhnlich nur ein geringer. Auch auf Gips und Steinsalz wirkt das Wasser lösend und fortführend. Allgemein ist die Wirkung des Wasser die, dass es entweder direkt Gesteinselemente auflöst (Kochsalz, Kalk), unlösliche in lösliche überführt (Schwefelkies in Eisenvitriol, Anhydrid in Gips) oder endlich unlösliche Verbindungen (Feldspathe) soweit zersetzt, dass es wenigstens einen Teil derselben lösen und fortführen kann. Es ist daher die Zusammensetzung des Bodens von grösstem Einfluss auf die Zusammensetzung des Quell- und Brunnenwassers. Die ältesten Formationen, das Urgebirge (Granit, Gneis, Silur), liefert die reinsten, die jüngeren Formationen (der Dolomit) das unreinste Wasser.

#### Verunreinigung des Trinkwassers.

Die Brunnenwässer in Städten und in der Nähe menschlicher Ansiedelungen haben ausserordentlich mannigfache Gelegenheit, Verunreinigungen aufzunehmen. Vor allem sind es a) die Abfallstoffe des menschlichen Haushaltes, Abgänge aus Aborten und Küchen (Spülicht mit Resten von Nahrungsmitteln, Wasch- und Badewasser), Kadaverinhalt und Blutbestandteile der Schlächtereien etc., welche eine Verunreinigung des Wassers verursachen können.

Nach Wolff und C. G. Lehmann liefern 1000 Personen (37.60% Männer, 34.63% Frauen, 14.06% Knaben, 13.70% Mädchen) pro Jahr ca. 33 Tonnen (à 1000 kgr) Fäces und ca. 430 Tonnen Urin. Nach Pettenkofer gelangten aber in München 0.9 Teile, nach Reich in Berlin vor der Kanalisation 0.7 Teile sämtlicher Exkreme in den Untergrund. Wenn nun diese ungeheuren Mengen in den Boden dringen, zumal in einen nicht bepflanzten, und einer lebhaften Oxydation aus Mangel an Luftzutritt (Höfe der Städte) nicht fähigen, so wird der Boden bald mit organischen Stoffen und deren Zersetzungsprodukten über-

sättigt, die Absorptionsfähigkeit des Bodens wird erschöpft und der Oxydations- oder Verwesungsprozess, welcher eine Mineralisierung der organischen Stoffe bedingt, geht in den Fäulnisprozess über, bei welchem ganz andere, noch wenig bekannte Umsetzungen vor sich gehen. Während bei der Oxydation die organischen Stoffe und das Ammoniak mehr und mehr verschwinden und an ihrer Stelle salpetrige Säure und Salpetersäure auftreten, findet sich bei der Fäulnis noch reichlich unzersetzte organische Substanz und Ammoniak, Salpetersäure dagegen und salpetrige Säure gar nicht oder nur in geringen Mengen.

Gleichzeitig finden sich grosse Mengen von Umsetzungsprodukten organischer Stoffe vor.

Aus den Eiweissstoffen entstehen Peptone, Säuren der Fettreihe, Amidoderivate derselben, Ammoniak, Schwefelwasserstoff; auch organische Basen, die zum Teil giftige Eigenschaften besitzen, sind unter den Fäulnisprodukten nachgewiesen (Brieger<sup>1</sup>), Bocklisch<sup>2</sup>); Cellulose zerfällt mit Hilfe von Spaltpilzen in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe (Hoppe-Seyler<sup>3</sup>); Fette zerfallen in Fettsäuren und Glycerin. Da nun der Boden diese Stoffe schliesslich nicht mehr verarbeiten kann, werden sie von dem durchfliessenden Wasser aufgenommen und gelangen in die Quellen und Brunnen. Die grosse Menge der bei der Fäulnis entstehenden Kohlensäure löst die Karbonate der alkalischen Erden als Bikarbonate, der zu Schwefelsäure oxydierte Schwefel der organischen Substanzen giebt Anlass zur Bildung von Sulfaten, die Salpetersäure bildet Nitrate.

Ein Wasser, das aus einem mit Fäulnisprodukten beladenen Boden stammt, wird demnach organische Stoffe in grösserer Menge enthalten, ferner Ammoniak und salpetrige Säure, wenn die faulige Zersetzung noch andauert, Salpetersäure, das Endprodukt der Oxydation, wenn die Fermentation beendet ist. Es werden in einem solchen Wasser viel Karbonate und Sulfate zugegen sein, schliesslich auch die-

<sup>1</sup>) Über Ptomaine. Berlin 1885.

<sup>2</sup>) Berl. Ber. 1885. XVIII, 86.

<sup>3</sup>) Ztschr. physiol. Chem. 1886. X, 401.

jenigen Mineralstoffe, welche in den faulenden Stoffen schon fertig gebildet enthalten waren: Chloride, Phosphate, Sulfate der Alkalimetalle, besonders Chlornatrium, das hauptsächlich den tierischen Dejektionen entstammt.

Verf. fand bei der Untersuchung von 185 Brunnen der Stadt Würzburg folgende Maximal- und Minimalwerte in 100000 Teilen:

	Rückst.	Cl	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	MgO
Max.	383.6	65.0	126.0	2.0	0.8	96.4	91.6	12.3
Min.	19.0	1.1	0.4	0	0	1.2	6.6	1.2

b) Verunreinigung durch gewerbliche Anlagen. Auch durch die Abwässer und Rückstände von Fabriken findet oft eine Verunreinigung des Grundwassers statt, indem die ersteren oft in Gruben abgelassen werden und dort versickern, letztere vom Regenwasser ausgelaugt und ihrer löslichen Bestandteile beraubt werden, welche nun in das Grundwasser gelangen. So können Leuchtgasfabriken Ammoniak, Rhodanverbindungen und Theerbestandteile an das Wasser abgeben; chemische Fabriken Salzsäure, Schwefelsäure, Kupfersulfat, Zinksulfat etc.; Salinen Kochsalz; Färbereien Metallsalze; Papierfabriken organische Substanzen, Calciumsulfat, Krankheitskeime aus den Hädern; Gerbereien und Rosshaarspinnereien ebenfalls organische Substanzen und Infektionsstoffe (Milzbrand); auch Schlächtereien, Brauereien, Brennereien, Zuckerfabriken liefern stark verunreinigte, leicht faulende Abwässer.

c) Verunreinigung des Wassers durch Mikroorganismen. Die Luft (bes. Strassenluft), der Boden, vor allem aber die sub 1 besprochenen Abfallstoffe sind stets mit mehr oder weniger Mikroorganismen, mit Eiern und Jugendzuständen von Parasiten behaftet, welche in das Wasser gelangen und dies zum Träger von Infektionsstoffen, zum direkten Urheber von ansteckenden Krankheiten machen können.

Dass Eier und Embryonen von Eingeweidewürmern durch verunreinigtes Wasser auf Menschen übertragen werden, unterliegt keinem Zweifel.

Nach Knoch<sup>1)</sup> entwickeln die Eier des grossen Bandwurms (*Botriocephalus latus*) ihre Embryonen im Wasser; diese können somit durch den Genuss des Wassers in den Darm des Menschen geraten. Nach Griesinger<sup>2)</sup> wird das in Ägypten heimische *Distomum haematobium* durch das Nilwasser übertragen. Mosler<sup>3)</sup> hat Eier von *Ascaris lumbricoides* im Wasser nachgewiesen.

Nachdem ferner feststeht, dass in den Entleerungen von Kranken Infektionsstoffe sich vorfinden (der Tuberkelbacillus im Sputum Tuberkulöser, der Erreger der Cholera in den Dejektionen Cholerakranker, Typhoidbacillen in den Entleerungen Typhuskranker) so ist es wohl ebenso zweifellos, dass diese Stoffe auch gelegentlich in die Abwässer des menschlichen Haushaltes, in den Boden und aus diesem in das Trinkwasser gelangen können.

Von Milzbrand und Rotz wird allgemein angenommen, dass sie durch Wasser verbreitet werden. Den Cholera-bacillus (*Kommabacillus*) entdeckte R. Koch<sup>4)</sup> in dem Wasser eines Weihers in Kalkutta, C. Fränkel wies denselben im Hafenwasser von Duisburg am Rhein nach.

Den Erreger des Typhus will Moers<sup>5)</sup> in einem verunreinigten Brunnenwasser bei Mühlheim a./Rh., Michael<sup>6)</sup> in einem Trinkwasser in Dresden nachgewiesen haben. Diesen, sowie anderen positiven Angaben gegenüber erklären Emmerich<sup>7)</sup> und C. Cramer<sup>8)</sup>, dass der sichere Nachweis der Typhusbacillen im Wasser zur Zeit überhaupt nicht möglich ist, da die Wachstumseigentümlichkeiten der den Typhusbacillen nahestehenden saprophytischen Bakterien nicht genügend erforscht sind und der Tierversuch nicht

<sup>1)</sup> Virchow's Archiv XXIV, 453.

<sup>2)</sup> Arch. f. physiol. Heilkunde 1854, 571; 1866, 381.

<sup>3)</sup> Virchow's Arch. XVIII, 248.

<sup>4)</sup> Ber. üb. d. Thätigk. der zur Erforschung der Cholera i. J. 1883 entsandten Kommission. Berlin 1887, 182.

<sup>5)</sup> Centrbl. f. allgem. Gesundheitspflege II, Ergz. Heft 144.

<sup>6)</sup> Fortschr. d. Medizin 1886. IV, 353.

<sup>7)</sup> Emmerich u. Trillich, Anleitung zu hygien. Untersuchungen 1886, 166.

<sup>8)</sup> Gutachten üb. d. Leitungswasser in Zürich 1885; Ztschr. angew. Chem. 1889, 503.

herangezogen werden kann. Auch die Möglichkeit des sichern Nachweises des Choleraerregers wird in neuester Zeit vielfach bezweifelt.

Können pathogene Bakterien im gewöhnlichen, brauchbaren Trinkwasser ihren entwicklungsfähigen Zustand auf längere Zeit beibehalten?<sup>1)</sup>

Sporenfreie Milzbrandbacillen bleiben nur wenige Tage entwicklungsfähig, Milzbrandsporen dagegen bewahren Monate lang ihre Lebensfähigkeit. (Meade Bolton<sup>2)</sup>, Kraus<sup>3)</sup>, Hochstetter<sup>4)</sup>, Wolffhügel und Riedel<sup>5)</sup>, Uffelmann.<sup>6)</sup> Typhuskeime können sich unter ungünstigen Bedingungen bis zu 8 Tage lang im Wasser halten; unter günstigeren Verhältnissen vermehren sie sich (Heräus<sup>7)</sup>, Wolffhügel und Riedel l. c.) oder bleiben doch Wochen, selbst Monate lang entwicklungsfähig (Uffelmann l. c.; Hüppe.<sup>8)</sup> Nach Bolton (l. c.) dagegen muss ein Wasser, in welchem Typhuskeime fortkommen sollen, mindestens 6.7 gr. organische Stoffe, ein Wasser, in dem Kommabacillen leben können, 40 gr. organische Stoffe in 100 000 T. enthalten.

Karlinsky<sup>9)</sup> beobachtete, wie absichtlich in ein Brunnenwasser gebrachte Typhusbacillen (500 000 in 1 ccm) nach 2—3 Tagen vollständig verschwunden waren bei gleichzeitiger starker Vermehrung der gemeinen Wasserbakterien.

Das Wachstum der Cholerakeime im Wasser ist ein sehr verschiedenes; oft gehen dieselben in kurzer Zeit zu Grunde, oft auch nehmen sie anfangs ab, vermehren sich aber später, um dann sogar lange Zeit lebensfähig zu bleiben (Wolffhügel und Riedel l. c.). Nach Nikati und Rietsch<sup>10)</sup>, Koch<sup>11)</sup> sollen dieselben unter günstigen

<sup>1)</sup> Vergl. Tiemann-Gärtner, das Wasser 582.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Hygiene 1886. I. 1. Heft.

<sup>3)</sup> Archiv f. Hygiene VI, 234.

<sup>4)</sup> Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamte II. Bd.

<sup>5)</sup> Das. 1886. I, 455.

<sup>6)</sup> Wiener mediz. Presse 1888 No. 37.

<sup>7)</sup> Ztschr. f. Hygiene 1886. I, 234.

<sup>8)</sup> Journal f. Gas und Wasser 1887.

<sup>9)</sup> Arch. f. Hyg. 1889, 432.

<sup>10)</sup> Rev. d'hygiène 1885, No. 5.

<sup>11)</sup> Berl. klin. Wochenschrift 1885. No. 37.

Umständen Monate hindurch lebensfähig bleiben. Die Gründe für dies verschiedene Verhalten des Kommabacillus sind noch nicht genügend geklärt, wahrscheinlich spielt die den einzelnen Keimen innewohnende Lebensenergie in dieser Beziehung eine Rolle.

Über das Verhalten pathogener Bakterien bei Gegenwart von Fäulnisbakterien liegen verschiedene Untersuchungen vor; nach diesen ist anzunehmen, dass die pathogenen Keime einige Zeit neben Fäulnisbakterien bestehen können, dass aber im allgemeinen die verschiedenen Bakterien ungleiche Ansprüche an ihr Nährmaterial stellen, und dass diejenigen Bakterien siegreich aus dem Kampfe ums Dasein hervorgehen, welche in dem betreffenden Medium das geeignete Nährmaterial vorfinden.

Die Frage der Beteiligung des Trinkwassers an den Infektionskrankheiten, die sog. Trinkwassertheorie, bildet noch immer den Gegenstand heftigen Streites, der auch durch die letzte Choleraepidemie in Hamburg keineswegs beendet ist. An der Spitze des Streites stehen in Deutschland zwei wohlbekannte Männer, Robert Koch, der eine Verbreitung von Infektionskrankheiten durch das Wasser annimmt, und Max von Pettenkofer, welcher auf Grund statistischer Erhebungen eine direkte Beteiligung des Wassers bei den Infektionskrankheiten in Abrede stellt. Pettenkofer sagt: Durch den Gebrauch eines Wassers, das pathogene Keime enthält, können diese auf einen günstigen Nährboden im oder am Hause gelangen, sich dort vermehren, an Virulenz zunehmen und dann auf den Menschen übergehen. Der Krankheitskeim ( $x$ ) erlangt erst unter der Einwirkung der zeitlichen und örtlichen Disposition des Bodens ( $y$ ) die Qualität eines eigentlichen Krankheitserregers ( $z$ ). Die örtliche Disposition hängt von der Beschaffenheit des Bodens ab und ist in einem porösen, für Luft und Wasser durchgängigen, mit organischen Stoffen getränkten Boden zu suchen; die zeitliche Disposition hängt mit zeitweisen Schwankungen der Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnisse des Bodens zusammen. v. Pettenkofer verweist auf die ganze Geschichte der Choleraepidemien, welche zeigt, dass ohne die Anwesenheit der örtlichen und zeit-

lichen Disposition des Bodens trotz zahlreicher Einschleppungen doch keine Epidemie entstanden sei; es giebt Orte, welche nie eine Epidemie bekommen, weil ihnen die zur Reifung des Keimes notwendige Bodenbeschaffenheit fehlt.

v. Pettenkofer, auch Soyka und Virchow<sup>1)</sup> haben nachgewiesen, dass die Intensitätsschwankungen viel eher mit der Bewegung des Grundwassers zusammenfallen, indem Epidemien beim Fallen desselben am stärksten auftreten, bei Steigen des Grundwassers aber nachlassen bzw. erlöschen. Nicht die Einführung reinen Wassers, sondern die fortschreitende Kanalisation ging in München Hand in Hand mit der Abnahme des Typhus.

Die Frage, ob die Fäulnisbakterien für Menschen und Tiere schädlich sind, ist gleichfalls nicht entschieden. Während von einigen Forschern (Billroth, Bergmann, Nägeli, Emmerich u. A.<sup>2)</sup> die Schädlichkeit derselben bestritten wird, ist von Fodor<sup>3)</sup> der Ansicht, dass gewisse Bestandteile des Wassers den Körper für die Entfaltung der Wirkung von aufgenommenen Infektionsstoffen empfänglich machen können, sei es dadurch, dass sie seine Widerstandsfähigkeit gegen dieselben schwächen, oder dass sie ihn zu einem der Entwicklung und Vermehrung parasitärer Krankheitskeime günstigen Nährboden vorbereiten.

In neuerer Zeit ist die Frage der schädlichen Wirkung der Fäulnisbakterien auf den menschlichen und tierischen Organismus durch ein eingehenderes Studium der Produkte der Lebensthätigkeit von Fäulnisbakterien wesentlich geklärt, indem Brieger und andere Forscher nachgewiesen haben, dass bei der Fäulnis unter Umständen giftige Alkaloide gebildet werden. Ausserdem treten bei Mangel an Sauerstoff anaerobe Spaltpilze auf, welche einerseits auffallend grosse Mengen von Ptomainen bilden (Henryjean<sup>4)</sup>, andererseits den nötigen Sauerstoff den chemischen Verbin-

<sup>1)</sup> W. Praussnitz, Grundzüge der Hygiene. München 1892, 143 u. 168.

<sup>2)</sup> Wolffhügel, Wasserversorgung 96.

<sup>3)</sup> J. v. Fodor, Boden u. Wasser 1882.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. Hyg. 1886. I, 115.

dungen (Salpetersäure, Schwefelsäure etc.) entnehmen und Reduktionsprodukte (salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff etc.) bilden, welche für den tierischen Organismus giftige Eigenschaften besitzen.

Das bezüglich der Beteiligung des Trink- und Nutzwassers an Infektionskrankheiten Gesagte kann man etwa wie folgt zusammenfassen:<sup>1)</sup>

Infektionsstoffe (tierische Parasiten, pathogene Organismen) können in die Abwässer des menschlichen Haushaltes, in den Boden und in das Trinkwasser gelangen und sich dort unter günstigen Umständen eine Zeit lang entwicklungs-fähig erhalten. Die Epidemiologie hat zwar für die Verbreitung von Infektionskrankheiten durch das Wasser Beweise erbracht, allein es ist unrichtig, das Wasser allgemein als alleinige Ursache von ansteckenden Krankheiten anzusehen, vielmehr muss angenommen werden, dass bei der Entstehung und Ausbreitung von Krankheiten lokale Verhältnisse, Bodenverhältnisse etc. eine wesentliche Rolle spielen. (Typhushäuser, Typhusstrassen). Auch durch das Nutzwasser (Putz-, Wasch-, Badewasser) können pathogene Keime Verbreitung erfahren, indem sie durch Wunden etc. in den menschlichen Organismus gelangen oder in Fugen und Ritzen der Stubenböden Nährmaterial zu ihrer Vermehrung finden und von da aus gelegentlich auf den Menschen gelangen.

**3. Bach- und Flusswasser.** Die oberirdischen Gewässer, die Bäche und Flüsse haben, je nach der Art und Menge der ihnen zufließenden Tagewässer, je nach den geologischen Bodenverhältnissen, nach Jahreszeit und Temperatur, je nach der Zufuhr von Abwässern aus menschlichen Ansiedelungen, aus gewerblichen und industriellen Anlagen die verschiedenste Zusammensetzung. So lange dieselben nur unkultiviertes Terrain durchfließen (Gebirgswässer, Oberlauf der Flüsse), sind sie sehr rein und ist ihre Zusammensetzung denen der Quellen ähnlich; fließen aber Tagewässer aus bebautem Land oder gar Abwässer aus Städten, Dörfern und industriellen Anlagen zu, so wird das

<sup>1)</sup> Vergl. König, d. menschl. Nahr.- u. Genussm. II, 1159.

Wasser mehr und mehr verändert und verunreinigt. So enthält die Irwell<sup>1)</sup>

In 100 000 Teilen	in der Nähe d. Quellen	unterhalb Manchester
Feste Bestandteile . . . .	7.80	55.80
Organ. Kohlenstoff . . . .	0.187	1.173
„ Stickstoff . . . .	0.025	0.332
Ammoniak . . . .	0.004	0.740
N in Nitraten und Nitriten .	0.021	0.707
Chlor . . . .	1.150	9.630
Gesamthärte . . . .	3.72	15.04

Die Grösse der Verunreinigung ist, abgesehen von der Art und Menge der zufließenden Abwässer, auch von der Wassermasse und Stromgeschwindigkeit des Flusses wesentlich abhängig. Bei hinreichender Verdünnung und bei genügend raschem Stromlauf ist eine Verunreinigung oft kaum nachweisbar. Der Grund dafür liegt in der sog. „Selbstreinigung der Flüsse“, welche Uffelmann<sup>2)</sup> auf folgende Ursachen zurückführt:

1. Schwebende Bestandteile, organischer und unorganischer Natur, sinken bald rascher, bald langsamer zu Boden und werden dadurch aus dem Wasser abgeschieden; sie bilden den Schlamm und Schlick auf dem Boden des Flussbettes.
2. Der Zufluss reinen Wassers aus Nebenflüssen und vom Grundwasser her verdünnt die Unreinigkeiten, welche in den Fluss gelangt sind.
3. Wasserpflanzen jeder Art (auch Algen<sup>3)</sup>) und Infusorien verzehren gelöste bzw. ungelöste organische Materie und reinigen dadurch das Wasser von ihnen.

<sup>1)</sup> Nach d. Mitth. d. englischen Kommission f. Verhütung der Flussverunreinigung; Wolffhügel, Wasserversorgung 43.

<sup>2)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 1892, 423.

<sup>3)</sup> Nach O. Löw (Arch. f. Hygiene XII, 261) besonders *Euglena viridis* und alle Fadenalgen. Nach von Pettenkofer (Arch. f. Hyg. XII, 269) spielt in der Isar die Alge *Hydrurus* eine grosse Rolle. Nach Uffelmann können die grünen Fadenalgen und die meisten Diatomeen nur in frischem, wenig verunreinigtem Wasser existieren.

4. Mikroorganismen des Wassers zersetzen organische Materie, führen sie in einfache Verbindungen über und reinigen auf diese Weise das Wasser.

5. Beim Fließen tritt infolge der Bewegung eine Lüftung des Wassers ein, dasselbe kommt mit immer neuen Mengen Sauerstoff in Berührung, und dieser oxydiert die organische Materie.

6. Das Sonnenlicht regt die Oxydation der organischen Materie im Wasser an und bringt Mikroben zum Absterben.

7. Es können während des Laufes gewisse unlösliche, unorganische Verbindungen (so Schwefelmetalle) entstehen und ausgefällt, oder Humussubstanzen durch Thone, Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxyd niedergeschlagen werden.

von Pettenkofer hält es für unbedenklich, sämtliche Fäkalien und Schmutzwässer einer Stadt in einen Fluss abzuleiten, wenn dessen Wassermenge mindestens das 15fache von der Menge des Sielwassers beträgt, und seine Geschwindigkeit keine geringere ist als die des Sielwassers.

König<sup>1)</sup> hält eine 15fache Verdünnung in den meisten Fällen nicht für ausreichend, besonders dann nicht, wenn die Stromgeschwindigkeit (welche für die Isar 1 m pro Sekunde beträgt) eine geringe ist.

Der deutsche Verein für öffentliche Gesundheitspflege hat auf seiner Versammlung im Jahre 1891 ausgesprochen, dass er es als notwendig erachtet, dass für jeden einzelnen Fluss das Selbstreinigungsvermögen desselben zu ermitteln sei.

Selbst wenn aber für einen Fluss nachgewiesen ist, dass nach einem bestimmten Lauf Schmutzstoffe nicht mehr nachweisbar sind, so ist doch noch nicht der Nachweis geliefert, dass auch event. pathogene Organismen nicht mehr vorhanden sind; das Wasser ist immer noch unappetitlich und als Trink- und Nutzwasser, wenigstens direkt, nicht verwendbar.

Über die chemische Zusammensetzung einiger Flusswässer siehe: Wolffhügel, Wasserversorgung. Leipzig 1882, 47.

<sup>1)</sup> l. c. 1147.

**4. Leitungswasser.** Zu Wasserversorgungszwecken wird möglichst Quell- und Grundwasser, seltener Flusswasser verwendet; letzteres wird vorher einer Filtration unterworfen, um es von verunreinigenden suspendierten Bestandteilen, anorganischen und organischen, zu befreien; oft wird das Wasser vor der Filtration noch durchlüftet, um gelöstes Eisenkarbonat, das beim Stehen an der Luft als Hydrat ausfällt, und das Wasser für verschiedene Zwecke unbrauchbar macht, zu entfernen. (Piefke.<sup>1</sup>)

Als Filtermaterial für grössere Anlagen dient rein gewaschener Sand und Kies; für kleinere Anlagen, sogen. Hausfilter, werden am besten Tierkohle, Eisenschwamm, gebrannte Infusorienerde verwendet; zu verwerfen sind Apparate, welche als Filtermaterial Filzabfälle, Wolle, Torf etc. enthalten, da diese Materialien leicht in Fäulnis übergehen können. Die Filter müssen häufig gereinigt und gelüftet werden, wenn sie leistungsfähig bleiben sollen. Keimdichte Filter giebt es nicht. (F. Fischer.<sup>2</sup>)

Das Material der Leitungen soll so beschaffen sein, dass es dem Wasser weder schädliche noch unangenehme Eigenschaften erteilt, dass es weder vom Wasser noch von äussern Einflüssen angegriffen wird, dass es dicht und gegen innern und äussern Druck widerstandsfähig ist. (Wolffhügel.<sup>3</sup>) Die Zuführung des Wassers zum Verbrauchsort geschieht bei grössern Anlagen durch gemauerte Kanäle oder Rohrkanäle (Cement oder Thonröhren), bei kleineren Anlagen gewöhnlich durch Eisenrohre, seltener noch durch Holzrohre. Für die Anschlüsse in den Gebäuden hat das Bleirohr die meiste Verwendung gefunden, wengleich man die Erfahrung gemacht hat, dass einige Wässer auf Bleirohren eine lösende Wirkung ausüben. Nach M. Müller<sup>4</sup>) hängt die Löslichkeit des Bleies in einem Wasser von der gleichzeitigen Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure ab. Wasser, das nur Sauerstoff und keine Kohlensäure ent-

<sup>1</sup>) Ztschr. angew. Chem. 1890. 712; 1891, 250.

<sup>2</sup>) F. Fischer, d. Wasser, seine Verwendung etc. p. 217 u. f.

<sup>3</sup>) Wasserversorgung p. 228.

<sup>4</sup>) Journ. f. prakt. Chem. 1887. 36, 317; Hilger's Vierteljahrschrift 1887. II, 604.

hält, greift Blei nur wenig an, während durch das Hinzutreten von nur wenig Kohlensäure eine schnelle und weitgehende Korrosion erfolgt. Der stärkste Angriff erfolgt, wenn die Volumina von Kohlensäure und Sauerstoff sich verhalten wie 2:1; grosser Überschuss an Kohlensäure schwächt die Wirkung ab, so dass ein Wasser mit normalem Sauerstoffgehalt und etwa  $1\frac{1}{2}$  oder mehr Volumprozenten Kohlensäure nicht mehr angreift. Weiteres siehe:

Carl Heyer, Ursache und Beseitigung des Bleiangriffes durch Leitungswasser. Dessau 1888.

Wolffhügel, Wasserversorgung und Bleivergiftung. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt. (Hilger's Viertelj. 1887. II, 461.)

G. Marquard, Über die hyg. Bedeutung der zur Herstellung von Wasserleitungsröhren verwendeten Metalle. Ber. über die 5. Vers. bayr. Chem. in Würzburg 1886.

#### Chemische Untersuchung des Wassers.

Die Probeentnahme muss mit Sorgfalt ausgeführt werden. Die zur Aufnahme der Wasserproben bestimmten, womöglich noch nicht gebrauchten Flaschen (aus Apotheken zu beziehen) — Krüge dürfen nicht verwendet werden — sind vor dem Einfüllen sorgfältig durch Schütteln mit grobem Sand und wenig Wasser zu reinigen, dann mit dem zu prüfenden Wasser einige Male auszuspülen, nun erst zu füllen und mit neuen, mit dem gleichen Wasser abgewaschenen — nicht abgebrühten — Korken zu verschliessen. Der aus dem Flaschenhals herausragende Teil des Stopfens wird abgeschnitten und die Flasche versiegelt. (Glasstopfen sind mit Pergamentpapier zu überbinden). Findet die Wasserentnahme aus Pumpbrunnen statt, so muss zuvor das in dem Pumpenrohr stehende Wasser durch Auspumpen von etwa 100 l entfernt werden, erst dann sind die Flaschen zu füllen. Ist aus einem Fluss, Bach, Weiher etc. Wasser zu entnehmen, so taucht man den Hals der Flasche vollständig unter, vermeide die Oberfläche, aber auch den Grund aufzuwirbeln.

Von jeder Wasserprobe sind mindestens 2 Liter = 3 Weinflaschen zur Untersuchung einzusenden.

Jede Flasche erhält auf einer angeklebten (nicht angeordneten) Etikette die genaue Bezeichnung des Inhaltes.

In dem beizufügenden Begleitschreiben sind noch nähere Mitteilungen zu machen über

- die Zeit der Füllung (Datum);
- die Herkunft des Wassers (Pump-, Laufbrunnen, Quelle etc.);
- die Temperatur des Wassers;
- die Tiefe des Brunnenschachtes;
- die nächste Umgebung (Entfernung von Abortgruben, von Stallungen etc.);
- die Bodenformation.

Kann die chemische Untersuchung eines Wassers nicht sofort in Angriff genommen werden, so ist es ratsam, die Proben kühl und im Dunkeln aufzubewahren, um etwaige Veränderungen möglichst zu vermeiden. So bald als möglich sind zu bestimmen die organischen Substanzen, salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak; auch die Vorprüfung auf Geruch, Geschmack etc. ist baldmöglichst vorzunehmen.

Vorprüfung. a) Farbe und Klarheit. Man beobachtet das Wasser in ca. 70 cm langen und ca. 20 mm weiten farblosen Glasröhren, indem man von oben durch die Wasserschicht auf ein untergelegtes weisses Papier sieht.

b) Geruch. Man füllt in eine grössere Kochflasche ca. 200 ccm, schüttelt stark und prüft dann den Geruch; vortheilhaft ist Erwärmen auf 40—50° C.

c) Geschmack. Prüfung der 18—20° warmen Probe.

d) Reaktion. Prüfung mit empfindlichem Lakmus- und Kurkumapapier, mit Blei- und Jodkaliumstärkepapier.

Für die nun folgenden einzelnen Bestimmungen darf nur klares, event. filtrirtes oder, wenn beim Filtrieren ein Kohlensäureverlust und damit Ausscheidung von Kalk- oder Magnesiakarbonat zu befürchten ist, abgehebertes Wasser benutzt werden.

Will man die suspendierten Stoffe bestimmen, so filtrirt man durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes

Filter  
Trock  
suspe  
handel  
nochm  
in der  
beiden  
Stoff

1  
teile).  
in Pl  
Flamm  
trocke

2  
stande  
nung  
zung  
Haare  
oder  
lichen  
Rücks  
stande  
5—6  
wicht  
wird  
Glüh  
(Rei

Tien  
welch  
ziert

im L  
Liter

R

Filter von bekanntem Aschengehalt und wägt nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$ ; man erhält die Totalmenge der suspendierten Stoffe. Durch Verbrennen derselben, Behandeln mit kohlensaurem Ammon, Trocknen bei  $150^{\circ}$  und nochmaliges Wägen erhält man die Mineralbestandteile, die in den Schwebestoffen enthalten waren. Die Differenz der beiden Wägungen giebt die suspendierten organischen Stoffe.

1. Trockenrückstand (Summe der gelösten Bestandteile). Eindampfen von 250, 500 oder 1000 cem Wasser in Platinschalen auf dem Wasserbade, nicht über offener Flamme. Trocknen des Rückstandes bei  $100^{\circ}$  im Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht.

2. Glühverlust. Schwaches Glühen des Trockenrückstandes. Beobachtung der hierbei auftretenden Erscheinungen: rotbraune Dämpfe von salpetriger Säure, Schwärzung von organischen Substanzen; Geruch nach verbrannten Haaren (organische Verunreinigungen tierischen Ursprunges), oder nach verbranntem Papier (organische Substanzen pflanzlichen Ursprunges). Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit Ammonkarbonat (um durch das Glühen entstandenen Ätzkalk wieder in Karbonat überzuführen), erhitzt 5—6 Stdn bei  $150^{\circ}$  C. und wägt. Die Differenz im Gewichte des geglühten und nicht geglühten Rückstandes wird als „Glühverlust“ bezeichnet. Falsch ist es, den Glühverlust als „organische Substanz“ zu bezeichnen. (Reichardt.<sup>1)</sup>)

3. Organische Substanzen. Methode von Kubel-Tiemann: Ermittlung der Menge Kaliumpermanganat, welche durch die organischen Stoffe des Wassers reduziert wird.

Erforderliche Lösungen:

a)  $\frac{1}{100}$  Norm. Chamäleonlösung (0.32—0.34 gr  $\text{KMnO}_4$  im Liter).

b)  $\frac{1}{100}$  Norm. Kaliumperoxalat-Lösung (0.635 gr im Liter).

<sup>1)</sup> Grundlagen z. Beurteilung d. Trinkwassers. 139.  
Röttger, Nahrungsmittelchemie.

c) Verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 3 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Man giebt in einen ca. 500 ccm fassenden Erlenmayer'schen Kolben 100 ccm destill. Wasser, setzt 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) und etwa 5 ccm  $\frac{1}{100}$  Norm. Chamäleonlösung hinzu und kocht 5 Min. lang. Nun fügt man  $\frac{1}{100}$  Norm. Kaliumperoxalatlösung zu bis die Rotfärbung eben verschwunden ist. Die Flüssigkeit im Kolben ist nun frei von Chamäleon reduzierenden Substanzen; es folgt die Titerstellung der Chamäleonlösung; man giebt zu der Flüssigkeit in dem Kolben einen Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -lösung, sodass erstere eben rosarot erscheint, sodann 10 ccm  $\frac{1}{100}$  Norm. Oxalsäurelösung und titriert nun mit Chamäleon, bis eine schwache Rotfärbung wieder eingetreten ist. Der Chamäleonverbrauch für 10 ccm Kaliumperoxalatlösung wird für die weitere Untersuchung notiert.

Man leert nun den Kolbeninhalt aus und giebt — ohne wieder mit destilliertem Wasser auszuspülen — 100 ccm des zu prüfenden Wassers hinein, dazu 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) und soviel Chamäleonlösung, dass die Flüssigkeit stark rot gefärbt erscheint und diese Färbung bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Man lässt genau 5 Min. lang sieden, setzt dann 10 ccm  $\frac{100}{N}$  Kaliumperoxalatlösung zu und titriert die wieder farblos gewordene Flüssigkeit mit  $\frac{N}{100}$  Chamäleonlösung bis zur schwachen Rosafärbung.

Nun zieht man von der Gesamtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten ccm Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 ccm  $\frac{1}{100}$  Norm. Oxalsäurelösung erforderlichen ccm Chamäleonlösung ab und multipliziert die Differenz in ccm mit  $\frac{3.16}{x}$ , wenn man die Teile  $\text{KMnO}_4$  (mit  $\frac{0.8}{x}$ , wenn man die Teile O) erhalten will, welche zur Oxydation der in 100 000 T. Wasser vorhandenen organischen Substanzen verbraucht worden sind.  $x$  bezeichnet die ccm Chamäleonlösung, welche 10 ccm  $\frac{N}{100}$  Peroxalatlösung entsprechen.

stanz  
Richt  
Rosaf  
Schw  
für j

stoff  
mens  
und  
selten

im Be  
(kalt  
lösung

es vie  
die g  
wend  
gieren  
alkali  
reagie  
dann  
kann  
hitze  
die a  
nun e

Salpe  
ist, d

fender  
Bruci  
färbun

NaCl

Die Schwefelsäure enthält manchmal reduzierende Substanzen; dieselbe ist daher vor ihrer Verwendung in dieser Richtung zu prüfen, event. mit  $\text{KMnO}_4$  bis zur schwachen Rosafärbung zu versetzen. — Eisenoxydul, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff reduzieren gleichfalls Chamäleonlösung; für jeden gefundenen Teil  $\text{N}_2\text{O}_3$  zieht man 1.66 T.  $\text{KMnO}_4$  ab.

Zur Entfernung von Eisenoxydul und Schwefelwasserstoff dampft man das Wasser schnell auf  $\frac{2}{3}$  seines Volumens ein, ersetzt das verdampfte Wasser durch destilliertes und verfährt wie gewöhnlich (das destillierte Wasser ist selten frei von organischen Substanzen!).

4. Chlor. 50 ccm des zu prüfenden Wassers werden in Bechergläse mit 2—3 Tropfen neutralem Kaliumchromat (kalt gesättigte Lösung) versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Silberlösung (17 gr  $\text{AgNO}_3$  in 1 lit)<sup>1)</sup> in bekannter Weise titriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N-AgNO}_3 = 0.00355 \text{ Cl} = 0.0058 \text{ NaCl};$$

$$\text{Cl} \times 1.63 = \text{NaCl}.$$

Reagiert das Wasser sauer oder alkalisch, oder enthält es viel organische, Silberlösung reduzierende Stoffe, so ist die gewichtsanalytische Methode der Chlorbestimmung anzuwenden (Fresenius, quant. Analyse § 140 I. a). Sauer reagierendes Wasser wird mit chlorfreier Natronlauge schwach alkalisch, dann mit Salpetersäure sauer gemacht, alkalisch reagierendes Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert und dann mit Silberlösung gefällt. Die organischen Substanzen kann man entfernen, indem man das alkalisch gemachte erhitzte Wasser mit Chamäleon bis zur Rosafärbung versetzt, die abgeschiedenen Manganoxydverbindungen abfiltriert, und nun erst mit Salpetersäure ansäuert und mit Silberlösung fällt.

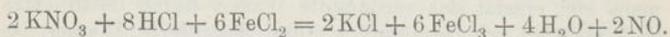
5. Salpetersäure. Der qualitative Nachweis der Salpetersäure kann, wenn keine salpetrige Säure anwesend ist, durch nachstehende Reaktionen geführt werden:

a) Brucin-Reaktion: Man fügt zu 1 ccm des zu prüfenden Wassers in einer Porzellanschale einige Körnchen Brucin und dann 1 ccm reine konz. Schwefelsäure (Rotfärbung).

<sup>1)</sup> Die  $\frac{1}{10}$  N-AgNO<sub>3</sub>-Lösung wird mit  $\frac{1}{10}$  N-NaCl-Lösung (5.85 gr NaCl im lit.) kontrolliert.

b) Diphenylamin-Reaktion: Zu 1 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Porzellanschale einige Körnchen Diphenylamin und dann 1 ccm reine konz. Schwefelsäure gegeben (Blaufärbung).

Quantitative Bestimmung: a) Methode von Schulze-Tiemann. Prinzip der Methode: Zersetzung der Nitrate mittels Salzsäure und Eisenchlorür; gasvolumetrische Bestimmung des entstandenen Stickoxyds.



Siehe Tiemann-Gärtner, d. chem. Untersuchung des Wassers p. 170.

b) Bequemer und ebenso sicher ist die Methode von K. Ultsch<sup>1)</sup>: 1—2 Lit. Wasser werden auf 25—30 ccm eingedampft und in einen  $\frac{1}{2}$  lit.-Rundkolben (Kjeldahl's Zersetzungskolben) gespült; hierzu setzt man 10 ccm verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; spez. Gew. 1.35) und 5 gr. des käuflichen Ferrum hydrogenio reductum. In den Hals des Kolbens hängt man eine birnenförmige Glaskugel, um Verluste zu vermeiden. Man erwärmt vorsichtig mit sehr kleiner Flamme und steigert die Hitze erst, wenn die anfangs stürmische Gasentwicklung nachgelassen hat, so dass die Flüssigkeit ins Sieden gerät; nach etwa  $\frac{1}{2}$  Minute langem Sieden ist die Reduktion beendet. Man verdünnt mit 75—100 ccm Wasser, übersättigt mit 25—30 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1.35 und destilliert das gebildete Ammoniak in titrierte Schwefelsäure ab.

Schwefelsäure wie Natronlauge müssen selbstverständlich salpetersäurefrei sein. (Blinder Versuch!)

c) Indigo-Methode von J. Mayrhofer. Modifizierte Marx'sche Methode. (Hilger, Vereinb. p. 248.) Zur Ausführung ist eine Indigokarminlösung erforderlich, welche so gestellt sein muss, dass 5 ccm derselben 5 ccm einer Kaliumnitratlösung (0.0962 gr  $\text{KNO}_3$  im Lit.), die mit 5 ccm chemisch reiner konz. Schwefelsäure versetzt sind, eben dauernd blaugrün färben.

<sup>1)</sup> Chem. Ctrbl. 1889. II, 926; König, d. menschl. Nahr.- u. Genussm. 1893. II, 1179.

von 2  
man  
fender  
rasch  
lösung  
Umse  
ein r  
wird,

lösung  
mit c

Verbr  
ccm  
Indig

0.1  
0.2  
0.3  
0.4  
0.5  
0.6  
0.7  
0.8  
0.9  
1.0  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9

1888.

Die Titration wird am besten in kleinen Glaskölbchen von 25—30 ccm Inhalt in der Weise vorgenommen, dass man zu 5 ccm reiner konz. Schwefelsäure 5 ccm des zu prüfenden Wassers hinzufügt und dann möglichst schnell in raschem, aber doch noch tropfenweisem Strahl die Indigolösung aus einer Gay-Lussac'schen Bürette unter stetem Umschütteln zufließen lässt. Es ist Sorge zu tragen, dass ein momentaner Überschuss der Indigolösung vermieden wird, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden.

Werden für 5 ccm Wasser mehr als 6 ccm Indigolösung verbraucht, so muss eine Verdünnung des Wassers mit destilliertem Wasser vorgenommen werden.

Tabelle zur Berechnung (nach Medicus-Herz).<sup>1)</sup>

Verbr. ccm Indigo	T. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. N <sub>2</sub> P <sub>5</sub> in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 000
0.1	0.30	2.0	2.1	4.0	4.6	6.0	8.6
0.2	0.40	1	2.2	1	4.7	1	8.8
0.3	0.50	2	2.3	2	4.9	2	9.1
0.4	0.58	3	2.4	3	5.0	3	9.4
0.5	0.67	4	2.5	4	5.1	4	9.6
0.6	0.75	5	2.6	5	5.3	5	9.9
0.7	0.83	6	2.7	6	5.4	6	10.2
0.8	0.92	7	2.8	7	5.6	7	10.4
0.9	1.00	8	2.9	8	5.7	8	10.7
1.0	1.1	9	3.0	9	5.9	9	10.9
1	1.2	3.0	3.1	5.0	6.0	7.0	11.2
2	1.3	1	3.3	1	6.2	1	11.5
3	1.4	2	3.4	2	6.5	2	11.7
4	1.5	3	3.6	3	6.7	3	12.0
5	1.6	4	3.7	4	7.0	4	12.4
6	1.7	5	3.9	5	7.3	5	12.8
7	1.8	6	4.0	6	7.5	6	13.2
8	1.9	7	4.1	7	7.8	7	13.6
9	2.0	8	4.3	8	8.0	8	14.0
		9	4.4	9	8.3	9	14.4

#### 6. Salpetrige Säure. Qualitativer Nachweis:

a) Man giebt zu etwa 50 ccm Wasser in einem Reagens-

<sup>1)</sup> Medicus, Kurze Anleitung zur Maassanalyse. Tübingen, 1888, 135.

rohr 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und ca  $\frac{1}{2}$  ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin (5 gr Metaphenylendiamin (Metadiamidobenzol) mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt) — gelbbraune bis rötliche Färbung (Triamidoazobenzol) bei Gegenwart von salpetriger Säure. (Gries.<sup>1</sup>)

b) Man giebt zu 50 ccm Wasser 1 ccm frisch bereiteter Stärkelösung, einige Körnchen Jodkalium und 1 ccm Schwefelsäure (1+3). — Das durch salpetrige Säure in Freiheit gesetzte Jod färbt die Stärke blau. Tritt die Blaufärbung nicht innerhalb 5 Min. auf, so ist salpetrige Säure nicht vorhanden.

Bei der letzten Methode ist zu berücksichtigen, dass auch Eisenoxydverbindungen und organische Substanzen eine Zersetzung der Jodkalistärke bedingen können; deshalb ist es ratsam, jene Substanzen zuvor durch Fällung (mit etwas Natriumkarbonat und Natriumhydrat zu entfernen (siehe bei Ammoniak); auf die erstere Reaktion sind Ferrisalze und organische Substanzen so lange ohne Einfluss, als sie nicht eine Färbung des Wassers verursachen; in diesem Falle muss auch hier eine Fällung vorangehen.

Quantitative Bestimmung: a) Kolorimetrische Bestimmung, gegründet auf die durch salpetrige Säure bewirkte Färbung einer Jodkalistärkelösung (Trommsdorff,<sup>2</sup>) oder einer Lösung von Metaphenylendiamin (Preusse u. Tiemann.<sup>3</sup>)

Erforderliche Lösungen: 1. Normallösung von salpetriger Säure; 0.4053 gr salpetrigsaures Silber (Vermischen von heissen konz. Lösungen von salpetersaurem Silber und salpetrigsaurem Kali, Auswaschen des Niederschlags, Umkrystallisieren aus heissem Wasser) werden in ausgekochtem Wasser gelöst, 1 gr Kochsalz zugesetzt und auf 1 Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 100 ccm auf 1 Liter verdünnt; 1 ccm hiervon = 0.01 mgr  $N_2O_3$ .

<sup>1</sup>) Berl. Ber. 1878. XI, 624.

<sup>2</sup>) Ztschr. analyt. Chem. 1869. VIII, 358; 1870. XI, 168.

<sup>3</sup>) Berl. Ber. 1878. XI, 627.

2. Jodkalistärkeelösung; man hält sich eine lösliche Stärke vorrätig, löst davon in Wasser und giebt einige Körnchen Jodkali zu.

Über Bereitung löslicher Stärke siehe S. 177; ferner Reinhardt, Ztschr. f. analyt. Chem. 1886. XXV, 37.

Für die Ausführung der Bestimmung füllt man in einige gleich hohe und weite Cylinder von farblosem Glase je 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 ccm obiger Nitritlösung und füllt mit destilliertem (nitritfreiem<sup>1)</sup> Wasser auf 100 ccm auf. Neben diese stellt man auf einer Unterlage von weissem Papier ebensolche Cylinder mit je 100 ccm der zu prüfenden, mit Natriumkarbonat und Natriumhydrat gefüllten Wasserproben. Dann giebt man in jeden Cylinder 2 ccm Jodkalistärkeelösung und 1 ccm Schwefelsäure (1 + 3). Die innerhalb 5 Min. auftretenden Blaufärbungen werden verglichen mit den Färbungen, welche in jenen Gläsern entstanden sind, die bekannte Nitritmengen enthalten.

Manchmal ist es nötig, das zu prüfende Wasser zu verdünnen, d. h. 10, 20; 30 ccm des fragl. Wassers mit nitritfreiem Wasser auf 100 ccm aufzufüllen, um für die Beobachtung passende Farbentöne zu erhalten.

Verwendet man statt der Jodkalistärkeelösung Metaphenyldiaminlösung (je 1 ccm obiger Lösung und 1 ccm  $H_2SO_4$  (1 + 3)), so tritt die Färbung erst nach etwa 20 Min. auf; sie hält sich bei verschlossenen Cylindern 24 Stunden.

b) Liegen farblose, wenig organische Stoffe enthaltende, nitritreiche Wässer vor, so kann man die salpetrige Säure nach Feldhaus-Kubel<sup>2)</sup> mit  $\frac{1}{100}$  N-Chamäleonlösung titrieren. Erforderlich sind hierzu:  $\frac{1}{100}$  N-Chamäleonlösung (0.32—0.34 gr i. Lit.) und  $\frac{1}{100}$  N-Eisenammonsulfatlösung (3.92 gr i. Lit.).

100 ccm Wasser werden mit überschüssiger titrierter Chamäleonlösung und mit 5 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 3) versetzt; der Überschuss an Chamäleon wird sofort mit Eisenlösung zurücktitriert; die Temperatur der Flüssigkeit liege zwischen 15—20° C.; 1 ccm  $\frac{1}{100}$  N-Chamäleon = 0.19 mgr  $N_2O_3$ .

<sup>1)</sup> Oft ist gewöhnliches Leitungswasser besser als das destillierte.

<sup>2)</sup> Feldhaus, Ztschr. analyt. Chem. 1862. I, 426; Kubel, Journ. f. prakt. Chem. CII, 229.

7. Ammoniak. Dasselbe wird qualitativ mittels des sog. Nessler'schen Reagens (alkalischer Quecksilberkaliumjodidlösung) nachgewiesen, nach vorgegangener Ausfällung der Kalk- und Magnesiaverbindungen.<sup>1)</sup>

Behufs quantitativer Bestimmung wird (nach Frankland und Armstrong<sup>2)</sup> die in einem Wasser mit Nessler's Reagens entstandene Färbung mit einer Salmiaklösung von bekanntem Gehalt, die ebenfalls mit obigem Reagens versetzt ist, unter gleichen Versuchsbedingungen verglichen.

Hierzu sind erforderlichlich:

a) Ammonchloridlösung: 3.147 gr trockenes Ammonchlorid zu 1 Lit. in Wasser gelöst; 1 ccm = 1 mgr  $\text{NH}_3$ .

b) Nessler's Reagens: 50 gr Jodkalium werden in ca. 50 ccm heissem destill. Wasser gelöst und mit einer konz. heissen Sublimat-(Quecksilberchlorid)-Lösung versetzt, bis der dadurch gebildete rote Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen (20—25 gr  $\text{HgCl}_2$  sind hierzu erforderlich). Man filtriert, vermischt mit einer Auflösung von 150 gr Kalihydrat in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch 5 ccm  $\text{HgCl}_2$ -Lösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und dekantiert. (In wohlverschlossenen Flaschen aufzubewahren.)

c) Sodalösung: 1 T. reine kryst. Soda in 3 T. destill. Wassers gelöst und auf  $\frac{2}{3}$  Vol. eingekocht.

d) Natriumhydratlösung: 1 T. reines NaOH in 3 T. destill. Wassers gelöst und auf  $\frac{2}{3}$  Vol. eingekocht.

e) Ammoniakfreies destill. Wasser zum Verdünnen. Man kann auch ammoniakfreies mit Natriumhydrat-Karbonatlösung ausgefälltes Leitungswasser benutzen.

300 ccm Wasser werden mit 2 ccm obiger Sodalösung und 1 ccm obiger Natriumhydratlösung ausgefällt; von der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit werden 100 ccm in einen engen hohen Cylinder von farblosem Glase abgehebert oder pipettiert, mit 1 ccm Nessler's Reagens versetzt und die etwa entstandene Färbung mit den Fär-

<sup>1)</sup> Vgl. Salzer, Ztschr. analyt. Chem. 1881. XX, 225.

<sup>2)</sup> Chem. News. XVII, 247; Ztschr. analyt. Chem. 1868. VII, 479 u. 1869. VIII, 356.

bungen verglichen, welche in 4 Cylindern entstanden ist, in die 100 ccm destilliertes Wasser, 1 ccm Nessler's Reagens und je 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 ccm einer Salmiaklösung gegeben wurde, von der 1 ccm = 0.05 mgr  $\text{NH}_3$  = 0.05 gr  $\text{NH}_3$  in 100000 T. anzeigt. Zur Herstellung letzterer Lösung werden 5 ccm obiger Salmiaklösung (a) auf 100 ccm verdünnt.

Behufs exakter Bestimmung des Ammoniaks werden 1—2 Liter Wasser (die durch Filtration von suspendierter organischer N-haltiger Substanz befreit sind) unter Zusatz von Kalihydrat oder besser Kalkmilch mit vorgelegtem Kühler destilliert und das Destillat in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und letztere zurücktitriert, — oder es wird Salzsäure vorgelegt und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt.

8. Eisenoxyd und Thonerde, Kalk, Magnesia. Der Trockenrückstand (von 1.) wird mit verd. Salzsäure aufgenommen, nach Zusatz einiger Körnchen chlorsauren Kalis gekocht und dann Eisen und Thonerde mit wenig Ammoniak gefällt, filtriert, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und als Eisenoxyd + Thonerde gewogen. (Event. Trennung nach den Regeln der quantitativen Analyse.)

Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt und aus demselben nach Zusatz von noch etwas Ammoniak mit oxalsaurem Ammon der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt. Absitzen lassen, Filtrieren etc., Wägen als Calciumoxyd oder Karbonat.  $\text{CaCO}_3 \times 0.56 = \text{CaO}$ .

Aus den Filtrat vom oxalsauren Kalk wird mit Ammoniak und phosphorsaurem Natrium die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt. Abfiltrieren des Niederschlages nach 3—4 Stunden, Auswaschen mit verdünntem Ammoniak. Glühen und Wiegen als pyrophosphorsaure Magnesia.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.36 = \text{MgO}$ .

9. Härte. Unter „deutschen Härtegraden“ versteht man die Teile Calciumoxyd in 100000 T. Wasser, wobei die vorhandene Magnesia in äquivalenter Menge Kalk in Rechnung gebracht wird.  $\text{MgO} \times 1.4 = \text{CaO}$ .

Unter vorübergehender (temporärer) Härte versteht man die durch halbstündiges Kochen des Wassers

(unter Einhaltung des Volumens) zerstörten doppeltkohlensauren Erdsalze. Abfiltrieren des Niederschlages, Lösen desselben in verdünnter Salzsäure und Bestimmung von Kalk und Magnesia. — (Man macht keinen grossen Fehler, wenn man den Niederschlag direkt trocknet, glüht und als  $\text{CaO}$  wägt.)

Als „bleibende, permanente Härte“ bezeichnet man die Kalk- (und Magnesia-)salze, welche nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen des Wassers in Lösung bleiben. Differenz der Gesamthärte und der vorübergehenden Härte.

10. Kieselsäure, Schwefelsäure, Kali, Natron. Etwa 2 Lit. Wasser werden unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Abscheidung der Kieselsäure nochmals mit Salzsäure befeuchtet und eingetrocknet, dann mit wenig Salzsäure und Wasser behandelt und die ungelöst gebliebene Kieselsäure abfiltriert, geglüht und als  $\text{SiO}_2$  gewogen.

Das Filtrat erhitzt man und fällt aus demselben die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum. Abfiltrieren des schwefelsauren Baryts, Glühen und Wiegen.  $\text{BaSO}_4 \times 0.343 = \text{SO}_3$ .

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrierte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung unter Zusatz von reiner, in geringem Überschuss zugesetzter alkalifreier Kalkmilch, gekocht. Man filtriert, fällt das Filtrat mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon, lässt den Niederschlag absitzen, filtriert und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird zur Verjagung der Ammonsalze gelinde geglüht, der meist etwas geschwärzte Glüh-Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Abscheidung von immer noch in geringer Menge vorhandener Magnesia in gleicher Weise, aber mit nur geringen Mengen Reagentien wiederholt. Nach abermaligem Filtrieren, Eindampfen des Filtrats unter Zusatz von etwas Salzsäure, und Verjagen der Ammonsalze wiegt man die zurückbleibenden Alkalichlormetalle.

Die Trennung des Kaliums vom Natrium kann nun in zweifacher Weise geschehen.

a) Direkte Bestimmung. Man löst die Chlormetalle in wenig Wasser, fügt Platinchlorid zu und verdampft in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne. Nach dem Erkalten der breiigen Krystallmasse behandelt man mit 80%igem Alkohol und filtriert das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol, schliesslich mit Äther aus, trocknet bei 100° und wiegt.<sup>1)</sup>

Die gefundene Menge Kaliumplatinchlorid wird auf Chlorkalium umgerechnet ( $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl} = 244 : 2\text{KCl} = 74.6$ ;  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl} \times 0.3057 = \text{KCl}$ ) und von der Gesamtmenge der Chloralkalien abgezogen; die Differenz ist Chlornatrium. Umrechnung des gefundenen Chlorkaliums und Chlornatriums auf Kaliumoxyd und Natriumoxyd.

$$2\text{KCl} = 74.6 : \text{K}_2\text{O} = 47; \text{KCl} \times 0.6319 = \text{K}_2\text{O}.$$

$$2\text{NaCl} = 58.5 : \text{Na}_2\text{O} = 31; \text{NaCl} \times 0.5307 = \text{Na}_2\text{O}.$$

In dem Filtrat vom Kaliumplatinchlorid wird nach Verjagen des Alkohols durch Erwärmen, und Reduktion des Platinchlorids durch Wasserstoff nach dem Abfiltrieren des Platins auf Magnesia geprüft.

b) Indirekte Bestimmung. Wägung der Chloralkalien und Bestimmung des in diesen enthaltenen Chlors. Berechnung nach folgenden Formeln:

$$\text{Ka} = \frac{(S-A) 1.54 - A}{0.63} \quad \text{Na} = \frac{A - (S-A) 0.91}{0.63}$$

S = Summe der Chlormetalle;

A = das darin enthaltene Chlor.

$$0.63 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}} - \frac{\text{Cl}}{\text{K}}; 1.54 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}}; 0.91 = \frac{\text{Cl}}{\text{K}}$$

$$\text{K} = 39.1 : \text{KCl} = 74.6; \text{K} \times 1.9 = \text{KCl}$$

$$\text{Na} = 23 : \text{NaCl} = 58.5; \text{Na} \times 2.54 = \text{NaCl}.$$

Oder: Bestimmung der schwefelsauren Alkalien (= A) und der in denselben enthaltenen Schwefelsäure ( $\text{SO}_3 = \text{S}$ )

<sup>1)</sup> Man kann auch das Kaliumplatinchlorid abfiltrieren, in heissem Wasser lösen, in gewogener Platinschale eindampfen, trocknen und wiegen. (Ztschr. analyt. Chem. 1877. XVI, 63.)

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{S - (A - 0.45919)}{0.10419}; \text{K}_2\text{SO}_4 = A - \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 0.437 = \text{Na}_2\text{O}; \text{K}_2\text{SO}_4 \times 0.541 = \text{K}_2\text{O}.$$

11. Kohlensäure. Dieselbe kommt im Wasser teils als freies Gas, teils an Basen gebunden vor und zwar a) festgebunden an Alkalien, alkalische Erden und Metalle, b) halbgebunden an Erdalkalibarbonate, indem an diese — welche an und für sich in Wasser unlöslich sind — noch für jeden Teil festgebundener Kohlensäure ein gleicher, locker gebundener Teil hinzutritt und diese nun als Bikarbonate in Lösung hält.

a) Quantitative Bestimmung der Gesamtkohlensäure. Die Kohlensäure wird als Calcium- oder Baryumcarbonat ausgeschieden, dieses durch Salzsäure zersetzt und die dabei freigemachte Kohlensäure in einem sogenannten Liebig'schen Kaliapparate absorbiert, oder in titriertem Barytwasser aufgefangen und der Überschuss von Barytlösung mit titrierter Lösung von vierfach oxalsaurem Kali zurückgemessen.

Oder man versetzt 250 ccm Wasser mit 100—200 ccm reinstem, filtriertem Kalkwasser, lässt in verschlossenem Kolben 24 Stdn stehen, filtriert dann rasch ab, löst den Rückstand in Essigsäure und bestimmt in dieser Lösung den Kalk in bekannter Weise.  $1 \text{ CaO} = 0.785 \text{ CO}_2$ .

b) Die festgebundene Kohlensäure bestimmt man nach Lunge<sup>1)</sup> durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  N-Schwefelsäure unter Benutzung von Methylorange als Indikator.  $1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N. SO}_3 = 0.0022 \text{ CO}_2$ .

c) Die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure geschieht nach von Pettenkofer<sup>2)</sup> wie folgt: In einen Kochkolben werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers gegeben, dann 3 ccm einer neutralen, fast gesättigten Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung (um kohlensaure Alkalien in indifferente Alkalichloride und un-

<sup>1)</sup> Fresenius, quant. Analyse I, 449 u. II, 191 u. 211. — Tiemann-Gärtner, 213.

<sup>2)</sup> Chem. Ind. 1881, 348.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1861. I, 31.

lösliche  
Chloran  
Verbin  
wasser  
nach Z  
Darauf  
schloss  
überlas  
ab un  
Man b  
α  
= 1 m  
β  
1 ccm  
25 ccm  
mit ob  
muss  
γ  
tigte C  
E  
= 23.  
abgeh  
lösung  
gebun  
In 100  
halbge  
I  
drige  
etwas  
V  
her an  
ammo  
30 ccm  
und 2  
hält.  
hohe  
ihren  
Lösun  
valent

lösliche Baryumsalze umzusetzen), 2 ccm einer gesättigten Chlorammoniumlösung (um die Abscheidung von Magnesia-Verbindungen zu verhindern) und schliesslich 45 ccm Barytwasser von bekanntem Gehalt und solcher Konzentration, dass nach Zersetzung der Karbonate noch ein Überschuss verbleibt. Darauf wird der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen, kräftig ungeschüttelt und 12 Stunden der Ruhe überlassen. Nun zieht man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab und titriert mit vierfach oxalsaurem Kali zurück. — Man benötigt zur Ausführung dieser Bestimmung:

α) Lösung von Kaliumperoxalat (3.85 gr i. Lit.; 1 ccm = 1 mgr.  $\text{CO}_2$ ).

β) Barythydratlösung von der Konzentration, dass 1 ccm ungefähr 1 ccm der Lösung α entspricht. Einstellung: 25 ccm Barythydrat werden unter Zusatz von Rosolsäure mit obiger Kaliumperoxalatlösung titriert. Die Barytlösung muss mit ausgekochtem destill. Wasser hergestellt werden.

γ) Neutrale, fast gesättigte Chlorbaryum-, und gesättigte Chlorammoniumlösung.

Beispiel. 25 ccm Barythydrat = 23.1 ccm Oxalatlösung = 23.1 mgr  $\text{CO}_2$ , also 45 ccm = 41.58 mgr  $\text{CO}_2$ . Zu 50 ccm abgeheberter Flüssigkeit wurden gebraucht 9 ccm Oxalatlösung, zu 150 also 27 ccm; der nicht von Kohlensäure gebundene Teil des Barytwassers entsprach also 27 mgr  $\text{CO}_2$ . In 100 ccm Wasser waren  $41.58 - 27 = 14.58$  mgr freie und halbgebundene Kohlensäure.

Die von Pettenkofer'sche Methode liefert zu niedrige Werte, da die konzentrierte Chlorammoniumlösung etwas kohlensauen Kalk in Lösung hält.

Wolfhügel (Wasseruntersuchung p. 183) wendet daher an Stelle der konzentrierten Chlorbaryum- und Chlorammonium-Lösungen 5 ccm einer Mischung an, die in 1 lit 30 ccm einer gesättigten neutralen Baryumchlorid-Lösung und 20 ccm einer gesättigten Ammoniumchloridlösung enthält. Bei Benutzung dieser Lösung erhält man aber zu hohe Resultate, weil die verdünnte Chlorammoniumlösung ihren Zweck nicht erfüllt, also Magnesiahydrat nicht in Lösung gehalten, sondern ausgeschieden wird; für ein Äquivalent Kohlensäure fällt ein Äquivalent kohlensaurer Baryt

und ein Äquivalent Magnesiahydrat, so dass um so viel mehr Kohlensäure erhalten wird, als der gefällten Magnesia entspricht.

Trillich (Ber. über die 8. Vers. bayr. Chem. in Würzburg. Berlin, 1889. p. 36) lässt daher den Zusatz von Ammonchlorid fort, bestimmt die Magnesia gewichtsanalytisch und zieht die derselben entsprechende Menge Kohlensäure ab.

100 ccm Wasser werden mit 5 ccm  $\text{BaCl}_2$ -Lösung (1:10) und 45 ccm titr. Barythydratlösung (7 gr Barythydrat + 0.2 gr Baryumchlorid im Liter) versetzt, gut geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Von der geklärten Flüssigkeit werden zweimal je 50 ccm entnommen und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit Oxalsäure (2.8636 gr im Lit.) oder Salzsäure, wovon 1 ccm = 1 mgr  $\text{CO}_2$  ist, zurücktitriert.

[Zur Herstellung dieser Salzsäure werden 7 ccm HCl vom spez. Gewicht 1.124 auf 1 Lit. verdünnt, so dass 22 ccm dieser Säure 10 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Alkali neutralisieren.]

Enthalten 100 ccm Wasser x mg  $\text{MgO}$ , sind ferner 45 ccm Barythydrat (+ 5 ccm  $\text{BaCl}_2$ -Lösung) = a ccm HCl, und gebrauchen 50 ccm der klaren Flüssigkeit b ccm HCl zur Neutralisation, so enthält ein Liter Wasser

$(a - 3 \times b - 1.1 \times x) \times 10$  Milligramm freie und halbgebundene  $\text{CO}_2$ .

Gleichzeitig kann man die Gesamt- $\text{CO}_2$  bestimmen, indem man die im Absatzglas zurückgebliebenen 50 ccm samt Niederschlag mit Cochenilletinktur versetzt, einen Überschuss von obiger HCl-Lösung zusetzt, erwärmt und mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali zurücktitriert. Gebraucht man d ccm HCl, so enthält ein Liter Wasser

$(d - b - 1.1 \times x) \times 10$  Milligramm Gesamt- $\text{CO}_2$ .

d) Zur qualitativen Prüfung auf freie Kohlensäure wird nach von Pettenkofer<sup>1)</sup> 1 T. Rosolsäure in 500 T. 80<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Alkohol gelöst, mit etwas Barytlaug bis zur beginnenden Rötung versetzt und von dieser Lösung auf 50 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  ccm zugesetzt. Bei Anwesenheit von freier  $\text{CO}_2$  wird die Flüssigkeit farblos oder gelblich; sind

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biolog. XI, 308; Ztschr. analyt. Chem. 1869. VIII, 91.

nur Bikarbonate und keine freie  $\text{CO}_2$  vorhanden, so wird die Flüssigkeit rot gefärbt.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure geschieht nach folgenden Methoden:

Titration von 100 ccm Wasser mit Barythydratlösung (und Rosolsäure).

Oder Titration von 100 ccm Wasser mit Sodalösung unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indikator (2.41 gr wasserfreie oder 6.502 gr wasserhaltige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 1 Lit.; 1 ccm = 1 mgr freier  $\text{CO}_2$ ).

Die Gesamtkohlensäure, vermindert um die doppelte Menge der gebundenen Kohlensäure, ebenso die freie und halbgebundene, vermindert um die gebundene Kohlensäure, ergibt die freie Kohlensäure.

12. Sauerstoff. Derselbe wird am einfachsten und sichersten nach L. W. Winkler<sup>1)</sup> bestimmt. Erforderliche Lösungen:

a) Manganchlorür. (80 gr  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ ) zu 100 ccm in Wasser gelöst.

b) Jodkalihaltige Natriumhydratlösung. Man bereitet eine annähernd 12mal normale Lösung von nitritfreiem Natronhydrat und löst in 100 ccm dieser Lösung etwa 15 gr JK.

c)  $\frac{1}{100}$  normale Thiosulfatlösung (2.4764 gr Natriumthiosulfat in 1 Lit.  $\text{H}_2\text{O}$ ) (1 ccm = 0.001265 gr Jod = 0.00008 gr. Sauerstoff = 0.055825 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck).

d) Stärkelösung.

e) Reine rauchende Salzsäure.

Ausführung: Starkwandige, mit gut eingeschliflenen Glasstöpseln versehene, ca. 250 ccm fassende Flaschen deren Inhalt genau bestimmt ist, werden vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt, indem man dasselbe mittels eines Hebers ruhig einfließen lässt. Dann bringt man sofort mittels einer mit langem, engem Stiele versehenen Pipette von ca. 1 ccm Inhalt, die in das Wasser bis nahe an den Boden

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1888. XXI, 2843; 1889. XXII, 1764; vgl. W. Kisch, Ztschr. angew. Chem. 1891, 105.

der Flasche gesenkt wird, zuerst 1 ccm der jodkalihaltigen Natriumhydroxydlösung, dann 1 ccm der Manganchlorürlösung, und verschliesst die Flasche sofort vorsichtig, ohne Luftblasen in ihr zurückzulassen. Die ausfliessenden ccm Wasser sind bei der Berechnung zu berücksichtigen. Man mischt den Inhalt durch öfteres Umwenden und lässt den flockigen Niederschlag sich absetzen. Sodann öffnet man vorsichtig, ohne den Absatz aufzurühren und bringt mittels einer langstieligen Pipette 5 ccm rauchender Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschliesst wiederum und mischt. Die ausgetretene Flüssigkeit wird nicht berücksichtigt. Nachdem der Niederschlag sich gelöst hat, wird die Flüssigkeit in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Aus den verbrauchten ccm Natriumthiosulfat lässt sich der Sauerstoffgehalt des Wassers leicht berechnen.

### 13. Seltenerer Beimengungen.

a) Blei, Kupfer, Zink. Der Nachweis, sowie die Bestimmung dieser Metalle erfolgt nach den Regeln der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse. Siehe auch Tiemann-Gärtner, pag. 314 u. f.

b) Schwefelwasserstoff. Freier Schwefelwasserstoff wird schon in sehr geringen Mengen durch den Geruch erkannt, ausserdem an der Schwarzfärbung eines mit essigsäurem Blei befeuchteten Papiers.

In Wasser gelöster Schwefelwasserstoff, sowie lösliche Schwefelmetalle werden nachgewiesen entweder durch Zusatz von alkalischer Bleilösung (Bleiacetat in Natronlauge) (Braunfärbung), von Kupfervitriol (Schwarzfärbung), oder von Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung (Violett-färbung.<sup>1)</sup> Zweckmässig ist eine vorhergehende Fällung von Kalk und Magnesia mit Natrium-Karbonat-Hydrat-Lösung wie bei Ammoniak und salpetriger Säure.

c) Leuchtgas, Abwässer von Gasfabriken. Zum Nachweis von Leuchtgas vermischt C. Himly<sup>2)</sup> eine grössere

<sup>1)</sup> Nitroprussidnatrium wird durch freien Schwefelwasserstoff nicht gefärbt.

<sup>2)</sup> Unters. a. d. Univers. Labor. zu Kiel. Kiel 1877.

Probe mit Chlorwasser, setzt kurze Zeit dem Sonnenlichte aus und entfernt das überschüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilberoxyd; lässt sich nun (event. nach teilweiser Destillation) ein Geruch nach Elaylchlorür oder sonstigen Chlorkohlenwasserstoffen nachweisen, so lag Verunreinigung durch Leuchtgas vor.

Abwässer der Gasfabriken enthalten Rhodanverbindungen, auf welche mittels Eisenchlorid (eventuell nach Konzentration des mit Kalilauge versetzten Wassers und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol) geprüft wird.

#### Beurteilung von Trink- und Nutzwasser.

Ein gutes, brauchbares Trink- und Nutzwasser soll klar, farb- und geruchlos sein.

Die Temperatur desselben darf nur innerhalb enger Grenzen schwanken und soll  $12^{\circ}$  C. nicht übersteigen. In geschlossenen Gefäßen bei  $15$ — $20^{\circ}$  C. im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt, darf es sich innerhalb 8 Tagen nicht verändern, d. h. trüb werden oder einen Bodensatz abscheiden, nachdem es vorher klar war.

Der Verbrauch an Kaliumpermanganat darf 1 gr pro 100000 T. Wasser nicht überschreiten. (Schiefergebirge, auch alte Pumpbrunnen (verwesende Holzteile) liefern manchmal Wasser mit abnorm hohem Gehalt an organischer Substanz). Ammoniak, salpetrige Säure, Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien), Phosphorsäure dürfen nicht zugegen sein.

Im übrigen darf ein Urteil über die Zulässigkeit eines Wassers als Trink- oder Nutzwasser nie auf Grund sog. allgemein gültiger Grenzzahlen gefällt worden; es sind vielmehr von Fall zu Fall die Vergleichszahlen für die lokalen Verhältnisse zu ermitteln und zwar auf Grund der geologischen Verhältnisse und der hydrographischen Beschaffenheit des Ortes, von dem das Wasser stammt. Ein brauchbares Wasser soll sich in seiner Zusammensetzung nicht zu sehr von derjenigen eines nicht verunreinigten Wassers derselben Bezugsquelle, derselben Formation und Örtlichkeit entfernen.

Nach den bisherigen Erfahrungen besitzt die chemische Untersuchung eines Wassers im allgemeinen einen grösseren Wert für die Beurteilung, als die bakteriologische; in speziellen Fällen (Kontrolle von Filteranlagen, Leitungen etc.) wird auch diese zu Rate gezogen werden müssen.

Vergl.: Plagge und Proskauer, Bericht üb. d. Untersuchung des Berliner Leitungswassers. Ztschr. f. Hyg. 1887. II, 401:

A. Gärtner, üb. d. Beurteilung der hygien. Beschaffenheit des Trink- und Nutzwassers nach d. heutigen Stande der Wissenschaft. Arbeiten d. hyg. Sektionen f. d. VI. internat. Kongress. Wien, 1887. Hilger's Vierteljahrschrift 1887. II, 601.

F. Hueppe, d. Zusammenhang der Wasserversorgung mit der Entstehung und Ausbreitung von Infektionskrankheiten und die hieraus in hygienischen Beziehungen abzuleitenden Folgerungen. Arb. d. hyg. Sekt. f. d. VI. internationalen Kongress. Wien, 1887; Hilger's Vierteljahrschrift 1887. II, 603.

Bei der Beurteilung eines Wassers für Versorgungszwecke ist vor allem darauf zu sehen, dass die Möglichkeit einer Verunreinigung von vornherein ausgeschlossen ist. Das Wasser soll nach menschlicher Berechnung voraussichtlich nicht durch mit der Zeit zu erwartende Ausdehnung des Ortes, durch landwirtschaftliche Bearbeitung oder industrielle Benutzung des umliegenden Bodens in seiner Reinheit beeinträchtigt werden können. Es ist unbedingt erforderlich, dass die Prüfung eines für Versorgungszwecke bestimmten Wassers in verschiedenen Jahreszeiten stattfindet.

#### Die Luft.

**Litteratur:** von Fodor, Hygienische Untersuchungen über Luft, Boden und Wasser. Braunschweig 1881. — Fr. Renk, die Luft; Handb. der Hyg. u. Gewerbekrankh. von M. von Pettenkofer und H. von Ziemssen. I. T. 2. Abt. 2. Heft. Leipzig 1886. — Artikel „Luft“ in Flügge's Hygienische Untersuchungsmethoden, König, Chem. d. menschl. Nahr- u. Gen.-Mittel, Uffelmann, Handbuch der Hygiene.