

## Untersuchung von Wasser und Luft.

### Wasser.

Das Wasser, das uns von der Natur als Meteor-, Quell-, Fluss- und Meerwasser zur Verfügung gestellt wird, ist nie chemisch rein, sondern enthält stets mehr oder minder grosse Mengen von Gasen und festen Stoffen gelöst, die es beim Durchgang durch die Atmosphäre, bezw. den Boden aufgenommen hat. Am reinsten ist Meteorwasser (Regen- und Schneewasser), es enthält hauptsächlich die Bestandteile der Luft (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure) gelöst, sowie die mit niedergerissenen Verunreinigungen der Atmosphäre. Zuweilen enthält es (infolge der Steinkohlenfeuerungen) grössere Mengen von schwefliger Säure und daraus entstandener Schwefelsäure, ferner Ammoniak und Salpetersäure, an den Seeküsten oft auch grössere Mengen von Chlor, resp. Kochsalz. Es vermag oft das destillierte Wasser zu ersetzen. Das Quell- oder Brunnenwasser, das den Boden durchfliesst und dann wieder zu Tage tritt, nimmt die löslichen Bestandteile desselben auf, anorganische und organische: Verbindungen von Kalk, Magnesia, Eisen, Kali und Natron mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, auch Kieselsäure einerseits, organische Substanz und deren Zersetzungsprodukte (Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure) andererseits in wechselnder Menge, ferner gelöste Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. (Bei der Kohlensäure ist zu unterscheiden zwischen freier Kohlensäure und gebundener in den Carbonaten, ferner der festgebundenen der Monocarbonate und der halbgebundenen, die mit den Monocarbonaten zu Bicarbonaten vereinigt ist.) Die Zusammensetzung des Flusswassers ist ähnlich; häufig sind die Mengen der anorganischen Stoffe erniedrigt, d. h. das Wasser ist weicher, als das entsprechende Quellwasser, dagegen sind oft die Mengen der organischen Stoffe infolge Verunreinigung erhöht. Im Meerwasser haben wir vorwiegend Chlornatrium, Chlormagnesium und Sulfate von Kalk und Magnesia.

Diese Bestandteile sind für die Verwendung des Wassers als Trinkwasser und zu technischen Zwecken von grösster Bedeutung. Betrachten wir zunächst das Trinkwasser, so ist als solches ein möglichst klares, frisches, farbloses und durch

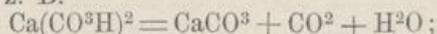
gelöste Gase (Kohlensäure, Sauerstoff) wohlschmeckendes Wasser aus tieferen Erdschichten, also von möglichst gleichbleibender Temperatur zu wählen, das frei von Ammoniak und salpetriger Säure sein und möglichst wenig Salpetersäure enthalten soll. Die Menge an anorganischen Stoffen kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken; sie hängt zu sehr von den örtlichen Verhältnissen, von der Gebirgsformation, der das Wasser entstammt, ab, als dass sich richtige Grenzzahlen aufstellen liessen. (Vgl. z. B. Massanalyse, pag. 139.) Zu beachten ist besonders der Chlorgehalt: ist in einem untersuchten Wasser der Chlorgehalt höher, als nach der Gebirgsformation zu erwarten, d. h. als in normalen Wässern derselben Formation, so deutet das auf Verunreinigung durch Zuflüsse aus Senkgruben, auf Verunreinigung mit Wasser hin, das mit Fäkalien, Küchenabfällen etc. in Berührung war.

Die organische Substanz, die aus dem Boden, durch schädliche Zuflüsse von Jauche u. s. w. in das Wasser gelangt, ist pflanzlichen und tierischen Ursprungs. Die stickstofffreien Substanzen werden allmählich oxydiert, die stickstoffhaltigen zerfallen unter dem Einfluss von Mikroorganismen in Zersetzungsprodukte wenig bekannter Natur und werden schliesslich von der Luft im Boden zu Kohlensäure einerseits, Ammoniak und Salpetersäure andererseits oxydiert. Salpetrige Säure kann entweder als intermediäres Oxydationsprodukt entstehen oder sie bildet sich, was wahrscheinlicher, durch Thätigkeit von Bakterien aus Salpetersäure zurück. Ist Ammoniak in einem Wasser nachgewiesen, so ist noch in Zersetzung begriffene, stickstoffhaltige Substanz vorhanden, ebenso bei Anwesenheit von salpetriger Säure. Solche Wässer sind deshalb unbedingt zu beanstanden; ist nur noch Salpetersäure vorhanden, so ist die organische Substanz schon durchoxydiert: diese ist deshalb weniger bedenklich. Organische Substanz, Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure haben hauptsächlich symptomatische Bedeutung; sie beweisen, dass der durchflossene Boden ein günstiger Nährboden für Bakterien ist, die dann auch ins Wasser kommen und dies mit Krankheitskeimen infizieren können.

Gehen wir zur Verwendung des Wassers für technische Zwecke über, so interessiert uns hier besonders die Brauchbarkeit desselben als Kesselspeisewasser. Für die Beurteilung eines Wassers bezüglich seiner Brauchbarkeit in dieser Richtung kommt hauptsächlich die Härte desselben in Betracht. Hart nennt man ein Wasser, wenn es grosse Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen enthält. Solches Wasser ist z. B. zum Waschen nicht zu gebrauchen, weil die Kalk- und Magnesiumsalze mit den fettsauren Alkalien, der Seife, sich unter Bildung unlöslicher Kalk- und Magnesiumseifen umsetzen. Wasser dagegen, das arm an Kalk- und Magnesiumsalzen ist, wird weich genannt.

Calcium und Magnesium sind in den Wässern als Bi-

carbonate und Sulfate gelöst. Die Bicarbonate zerfallen beim Erhitzen des Wassers in unlösliche Monocarbonate und Kohlensäure, z. B.



von den Sulfaten ist Gips in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Wenn demnach hartes Wasser bei seiner Verwendung als Kesselspeisewasser erhitzt wird, werden sich Abscheidungen bilden, bestehend aus Calcium- und Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat, die sich als „Kesselstein“ auf den Wandungen des Kessels absetzen, die Leitung der Wärme durch die Kesselwandung erschweren und so Durchbrennen des Kesselbleches veranlassen. Harte Wässer sind deswegen zum Kesselspeisen ungeeignet.

Zur Untersuchung des Wassers übergehend, zunächst einige Worte über die Probenahme! Es sind bei Entnahme von Proben reine Flaschen und neue gewaschene Korke zu verwenden; die Flaschen sind vor der Füllung mit dem Wasser selbst auszuspülen. Bei Entnahme aus Pumpbrunnen ist vorher das im Pumpenrohr stehende Wasser durch Auspumpen einer grösseren Wassermenge zu entfernen. Es sind mindestens 2 Liter zu entnehmen.

Bei der Entnahme überzeuge man sich von der Temperatur des Wassers. Dann prüfe man zunächst

Farbe und Klarheit: durch Beobachtung in langen Glasröhren (von oben durchsehen!);

Geruch: nach dem Schütteln einer Probe und Erwärmen auf 40—50° C.;

Geschmack: mit einer 18—20° warmen Probe;

Reaktion: mit empfindlichem Lackmus- und Curcupapier.

Man geht dann zu den Einzelbestimmungen über, für die selbstverständlich (mit Ausnahme von c) nur filtriertes oder abgehebertes Wasser benutzt werden darf.

a. Bestimmung des Gesamtrückstandes.

Eine abgemessene Menge des Wassers (3—500 cc, bei sehr reinen Wässern 1 l) engt man in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade ein, verdunstet schliesslich vollständig und trocknet im Wassertrockenschranke bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. (Die Schale wird zur Hälfte angefüllt, damit nichts beim Entweichen der Gase herausgeschleudert werde; dann füllt man allmählich nach, in dem Masse als Verdunstung stattfindet.)

b. Bestimmung des Glühverlustes.

Geschieht durch schwaches Glühen des Rückstandes in der Platinschale; den Rückstand befeuchte man mit Ammoncarbonat, trockne, glühe wieder gelinde und wiederhole dies bis zur Erzielung konstanten Gewichtes. — Durch das Glühen werden die organischen Substanzen unter Schwärzung, Auftreten des Geruches nach verbranntem Papier oder Horn zerstört; es

wird der Rest des beim Trocknen von einzelnen Rückstandsbestandteilen zurückgehaltenen Krystallwassers ausgetrieben, Ammonsalze werden verflüchtigt, Nitrate und leicht zersetzbare Chloride — Chlormagnesium — zersetzt und es geben die Carbonate z. T. die Kohlensäure ab. Letzterer Fehler wird durch das Befeuchten mit Ammoncarbonat wieder ausgeglichen. — Eine irgend genaue Bestimmung des Gehaltes an organischer Substanz ist sonach in dieser Weise nicht zu erreichen.

c. Bestimmung suspendierter Substanzen.

Suspendierte Substanzen wären (vor der Bestimmung des Gesamtrückstandes) durch Filtration zu entfernen. Will man sie bestimmen, so sammelt man sie auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, trocknet und wägt. Zur annähernden Bestimmung der darin enthaltenen organischen bzw. anorganischen Substanz äschert man das Filter samt Rückstand ein (wie oben angegeben) und wägt. Das Gewicht des Glührückstandes entspricht der anorganischen, die Differenz der beiden Wägungen der organischen Substanz. Qualitative und eventuell mikroskopische Prüfung der suspendierten Substanz zu empfehlen!

d. Bestimmung der organischen Substanz.

Die Menge der in Wasser gelösten organischen Substanz wird annähernd bestimmt durch Ermittlung der Menge Kaliumpermanganat, die bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure durch dieselbe reduziert wird (*Kubel-Tiemann*).

Erforderlich sind:

$\frac{1}{100}$  Normaloxalsäurelösung: 0,6303 g reine krystallisierte Oxalsäure,  $C^2O^4H^2 \cdot 2H^2O$ , im Liter enthaltend.

$\frac{1}{100}$  Normal-Chamaeleonlösung: 0,32 g bis 0,34 g Kaliumpermanganat im Liter enthaltend, auf die Oxalsäure einzustellen. (Die Permanganatlösung der Pharm. G. II aufs Dreifache verdünnen!) — Zur Einstellung werden 10 cc der Oxalsäure mit 100 cc Wasser und 5 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und nun mit der Chamaeleonlösung bis zu eben beginnender Rötung austitriert.

Zur Bestimmung der organischen Substanz im Wasser giebt man 100 cc in ein Kölbchen von ca. 300 cc Inhalt, fügt 10 cc verdünnte Schwefelsäure zu, erhitzt zum Sieden und lässt Chamaeleonlösung bis zur starken Rötung zufließen. Hat man so durchoxydiert, so giebt man 10 cc Oxalsäurelösung zu und titriert die nun farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamaeleon bis zur eben beginnenden Rötung aus.

Man berechnet nun die Menge Kaliumpermanganat, die auf 1 Liter, bzw. auf 100000 T. Wasser verbraucht wird: Hätte man z. B. bei der Titerstellung der Permanganatlösung für 10 cc Oxalsäure verbraucht 9,8 cc Permanganat, hätte ferner für die 100 cc Wasser bis zur ersten starken Rötung verbraucht 13,8, dann bis zur zweiten schwachen Rötung noch

4,7, so hätte man im Ganzen 18,5 cc Permanganat, wovon für die 10 cc Oxalsäure wieder 9,8 cc abgehen. Bleiben so nach für die Oxydation des Wassers 8,7 cc. Diese sind nach  $9,8:10=8,7:x$

auf  $\frac{1}{100}$  Permanganat umzurechnen;  $x=8,9$  cc  $\frac{1}{100}$  Permanganat. 1 cc Permanganat = 0,000316 g  $\text{KMnO}_4$ . (Man kann auch auf den verbrauchten Sauerstoff berechnen; dann ist 1 cc Permanganat = 0,00008  $\text{O}_2$ .)

e. Bestimmung von Chlor.

Geschieht durch Titration von 50 cc Wasser mit  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung mit Kaliumchromatlösung als Indikator oder bei alkalischen, sauren oder viel organische Stoffe enthaltenden Wässern besser gewichtsanalytisch in bekannter Weise. (Alkalische Wässer säuert man in letzterem Falle mit verdünnter Salpetersäure an, saure Wässer neutralisiert man zunächst mit chlorfreier Natronlauge und säuert dann mit Salpetersäure an.) Berechnet wird als Chlor: 1 cc  $\frac{1}{10}$   $\text{AgNO}_3 = 0,003546$  g  $\text{Cl}^2$ .

f. Bestimmung von Schwefelsäure.

In 100—200 cc Wasser bestimmt man nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Schwefelsäure gewichtsanalytisch in bekannter Weise mittelst Baryumchlorids. Berechnet wird als  $\text{SO}_3$ .

g. Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure.

Qualitativ kann die Salpetersäure nur dann nachgewiesen werden, wenn salpetrige Säure nicht zugegen ist. Ergibt sich deshalb die Gegenwart letzterer, so ist quantitativ nicht nur auf die salpetrige, sondern auch auf Salpetersäure zu prüfen. — Ist salpetrige Säure nicht zugegen, so prüft man auf Salpetersäure mit Brucin oder Diphenylamin. Bei der Brucinreaktion giebt man zu 1 cc des Wassers in einem Porzellanschälchen einige Körnchen Brucin und dann 1 cc reine konz. Schwefelsäure. Ist Salpetersäure zugegen, so tritt die bekannte Rotfärbung ein. Bei der Diphenylaminreaktion verfährt man analog unter Verwendung von Diphenylamin; es tritt gegebenen Falls Blaufärbung ein.

1. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man die von *Mayrhofer* modifizierte *Marx'sche* Methode.

Erforderliche Lösungen:

Indigearminlösung: Reiner Indigearmin wird in Wasser gelöst; die Lösung ist soweit zu verdünnen, dass 5 cc derselben 5 cc der Kaliumnitratlösung bei Gegenwart von 5 cc reiner konz. Schwefelsäure eben dauernd blaugrün färben. (Einstellung wie unten!) — 5 cc entsprechen dann 0,060 g = 60 mg  $\text{NO}_3\text{H}$  im Liter. — Die blaue Lösung dieses Salzes der Indigblauschwefelsäure,  $\text{C}^{16}\text{H}^8\text{N}^2\text{O}^2(\text{SO}_3\text{K})^2$ , wird durch Salpetersäure unter Oxydation entfärbt.

Kaliumnitratlösung: 0,09629 g  $\text{KNO}_3$  im Liter.

Die Titration nimmt man in kleinen Glaskölbchen von

25—30 cc Inhalt in der Weise vor, dass man zu 5 cc reiner konz. Schwefelsäure und 5 cc des Wassers rasch, doch noch tropfenweise die Indigolösung aus einer *Gay-Lussac'schen* Burette unter stetem Umschütteln zufließen lässt. Es ist Sorge zu tragen, dass ein momentaner Ueberschuss der Indigolösung vermieden wird, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden. Berechnung nach der Tabelle pag. 106 und 107. Berechnet wird meist als  $N^2O^5$ !

Bei salpetersäurereichen Wässern ist das Ende der Reaktion weniger gut zu erkennen, als bei salpetersäurearmen. Die Flüssigkeit färbt sich in ersterem Falle stark gelb, der Uebergang in Grün ist manchmal nicht sehr deutlich und erfolgt nicht rasch; es verschwindet die grüne Farbe, die Flüssigkeit wird wieder gelb. Daher ist darauf zu achten, dass die grüne Farbe einige Zeit bestehen bleibt. Auch findet in solchen Fällen durch die in grösserer Menge zugefügte Indigolösung Temperaturerniedrigung statt; deshalb ist es zweckmässig, das Ende der Reaktion durch Erwärmen zu unterstützen. Es ist dann zweckmässig nach einem Vorversuche das zu prüfende Wasser soweit zu verdünnen, dass es nur 3, höchstens 4 cc Indigolösung verbraucht.

Bei sehr salpetersäurearmen Wässern darf man die Indigolösung nur sehr langsam zufließen lassen.

Es ist erforderlich, die Fehler, welche bei den einzelnen Titrationen durch nicht genaues Einhalten der Bedingungen entstehen können, durch öftere, etwa 10malige Wiederholung der Bestimmungen zu beseitigen.

(Sind grössere Mengen organischer Substanz vorhanden, so ist diese durch Kaliumpermanganat zu zerstören, resp. verbindet man passend beide Bestimmungen.)

Für salpetrige Säure, die ebenfalls Indigo oxydiert, kann man nach *Tiemann-Kubel* eine Korrektur anbringen, indem man für 1 T.  $N^2O^3$  0,473 T.  $N^2O^5$  in Anrechnung bringt.)

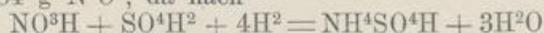
2. Statt der *Mayrhofer'schen* Methode lässt sich auch die Methode von *Ultsch* zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser verwenden.

1—2 Liter Wasser werden auf 25—30 cc auf dem Wasserbade eingeengt, in einen ca. 500 cc fassenden Rundkolben gespült und hier mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure auf 2 Vol. Wasser; spez. Gew. 1,35) und 5 g Ferrum reductum versetzt. (In den Hals des Kolbens hänge man zur Vermeidung von Verlusten durch Umherspritzen eine birnförmige Glaskugel ein.) Nun erwärme man vorsichtig bei sehr kleiner Flamme und steigere die Hitze erst, wenn die anfangs stürmische Wasserstoffentwicklung nachgelassen, bis zum Sieden. Die Reaktion ist nach  $\frac{1}{2}$  Minute langem Sieden als beendet anzusehen; die Salpetersäure ist zu Ammonsulfat reduziert. Um  $NH^3$  abdestillieren, verdünnt man, nachdem

C.C. Indigo	NO <sup>3</sup> H in 100 000 T. Wasser	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> in 100 000 T. Wasser	C.C. Indigo	NO <sup>3</sup> H in 100 000 T. Wasser	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> in 100 000 T. Wasser
0,1	0,30	0,26	4,0	4,6	3,9
0,2	0,40	0,34	4,1	4,7	4,0
0,3	0,50	0,43	4,2	4,9	4,2
0,4	0,58	0,50	4,3	5,0	4,3
0,5	0,67	0,57	4,4	5,1	4,4
0,6	0,75	0,64	4,5	5,3	4,5
0,7	0,83	0,71	4,6	5,4	4,6
0,8	0,92	0,79	4,7	5,6	4,8
0,9	1,00	0,86	4,8	5,7	4,9
			4,9	5,9	5,0
1,0	1,10	0,94	5,0	6,0	5,1
1,1	1,20	1,03	5,1	6,3	5,4
1,2	1,30	1,11	5,2	6,5	5,6
1,3	1,40	1,20	5,3	6,8	5,8
1,4	1,50	1,28	5,4	7,0	6,0
1,5	1,60	1,37	5,5	7,3	6,3
1,6	1,70	1,46	5,6	7,6	6,5
1,7	1,80	1,54	5,7	7,8	6,7
1,8	1,90	1,63	5,8	8,1	6,9
1,9	2,00	1,71	5,9	8,3	7,2
2,0	2,10	1,80	6,0	8,6	7,4
2,1	2,20	1,88	6,1	8,9	7,6
2,2	2,30	1,97	6,2	9,1	7,8
2,3	2,40	2,05	6,3	9,4	8,1
2,4	2,50	2,14	6,4	9,7	8,3
2,5	2,60	2,22	6,5	9,9	8,5
2,6	2,70	2,31	6,6	10,3	8,7
2,7	2,80	2,40	6,7	10,4	8,9
2,8	2,90	2,48	6,8	10,7	9,2
2,9	3,00	2,57	6,9	11,0	9,4
3,0	3,14	2,69	7,0	11,2	9,6
3,1	3,29	2,82	7,1	11,5	9,8
3,2	3,43	2,94	7,2	11,7	10,1
3,3	3,57	3,06	7,3	12,0	10,3
3,4	3,72	3,19	7,4	12,4	10,6
3,5	3,86	3,31	7,5	12,8	11,0
3,6	4,00	3,43	7,6	13,2	11,3
3,7	4,14	3,55	7,7	13,6	11,6
3,8	4,29	3,68	7,8	14,0	12,0
3,9	4,43	3,80	7,9	14,4	12,3

C.C. Indigo	NO <sup>3</sup> H in 100 000 T. Wasser	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> in 100 000 T. Wasser	C.C. Indigo	NO <sup>3</sup> H in 100 000 T. Wasser	N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> in 100 000 T. Wasser
8,0	14,8	12,7	12,0	37,3	31,9
8,1	15,2	13,0	12,1	37,9	32,5
8,2	15,6	13,4	12,2	38,5	33,0
8,3	16,0	13,7	12,3	39,2	33,6
8,4	16,4	14,1	12,4	39,8	34,1
8,5	16,8	14,4	12,5	40,4	34,6
8,6	17,2	14,7	12,6	41,1	35,2
8,7	17,6	15,0	12,7	41,7	35,7
8,8	18,0	15,4	12,8	42,3	36,3
8,9	18,6	15,9	12,9	42,9	36,8
9,0	19,2	16,4	13,0	43,6	37,3
9,1	19,8	17,0	13,1	44,2	37,9
9,2	20,4	17,5	13,2	44,8	38,4
9,3	21,0	18,0	13,3	45,5	39,0
9,4	21,6	18,5	13,4	46,1	39,5
9,5	22,2	19,0	13,5	46,7	40,0
9,6	22,8	19,5	13,6	47,4	40,6
9,7	23,4	20,0	13,7	48,0	41,1
9,8	24,0	20,6	13,8	48,7	41,8
9,9	24,6	21,1	13,9	49,5	42,4
10,0	25,2	21,6	14,0	50,2	43,1
10,1	25,8	22,1	14,1	51,0	43,7
10,2	26,4	22,6	14,2	51,7	44,3
10,3	27,0	23,1	14,3	52,5	45,0
10,4	27,6	23,6	14,4	53,2	45,6
10,5	28,2	24,2	14,5	54,0	46,3
10,6	28,8	24,7	14,6	54,7	46,9
10,7	29,4	25,2	14,7	55,5	47,6
10,8	30,0	25,7	14,8	56,2	48,2
10,9	30,6	26,2	14,9	57,0	48,8
11,0	31,2	26,7	15,0	57,7	49,5
11,1	31,8	27,2	15,1	58,5	50,1
11,2	32,4	27,8	15,2	59,2	50,8
11,3	33,0	28,3	15,3	60,0	51,4
11,4	33,6	28,8			
11,5	34,2	29,3			
11,6	34,8	29,8			
11,7	35,3	30,3			
11,8	36,0	30,8			
11,9	36,6	31,4			

man eine mit titrierter Schwefelsäure beschickte Vorlage vorgelegt, mit 75—100 cc Wasser, giebt 25—30 cc Natronlauge (1,35) zu und destilliert nun vorsichtig. Durch Zurücktitrieren der überschüssigen Schwefelsäure erfährt man den Gehalt des Wassers an Salpetersäure. 1 cc Normalsäure = 0,06305 g  $\text{NO}^3\text{H}$  = 0,05404 g  $\text{N}^2\text{O}^5$ , da nach

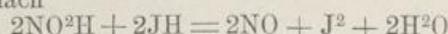


1 Mol.  $\text{NO}^3\text{H}$  zu 1 Mol.  $\text{NH}^3$  reduziert wird.

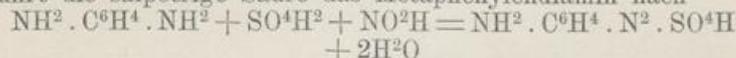
h. Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure.

Um salpetrige Säure qualitativ nachzuweisen, giebt man zu 50 cc des Wassers 1 cc Stärkelösung, einige Körnchen Jodkalium und 1 cc verdünnte Schwefelsäure; ist salpetrige Säure zugegen, so tritt (binnen 5 Minuten) Blaufärbung ein. (Natürlich lässt sich auch die Jodzinkstärkelösung des Arzneibuches zu dieser Reaktion verwenden.) — Oder man giebt zu 50 cc Wasser 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und ca.  $\frac{1}{2}$  cc einer farblosen Lösung von schwefels. Metaphenyldiamin; ist salpetrige Säure vorhanden, so tritt unter Bildung von Triamidoazobenzol gelbbraune bis rötliche Färbung ein. (Zur Bereitung der Reagenslösung werden 5 g Metaphenyldiamin mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf 1 Liter verdünnt.)

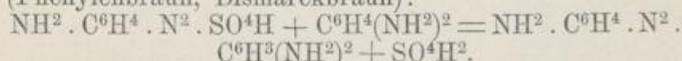
Im ersten Falle wird durch die salpetrige Säure Jodwasserstoff nach



zu Jod oxydiert, das die Stärke blau färbt; im zweiten Falle führt die salpetrige Säure das Metaphenyldiamin nach



in das Diazoniumsulfat über und dies kuppelt sich dann mit einem weiteren Molecul Metaphenyldiamin zu Triamidoazobenzol (Phenylbraun, Bismarckbraun):



Zur quantitativen Bestimmung benutzt man

1. die colorimetrische Methode von *Trommsdorff*. Hiezu sind erforderlich:

Normallösung von Natriumnitrit. Man stelle sich durch Fällen von käuflichem Natriumnitrit mit Silbernitratlösung Silbernitrit dar, das man durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser reinigt und durch Pressen zwischen Fliesspapier trocknet. 0,4048 g trockenes Silbernitrit löse man in salpetrigsäurefreiem Wasser, gebe Natriumchloridlösung bis zur völligen Fällung des Silbers zu und verdünne zum Liter. Von der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung verdünne man 100 cc zum Liter; von dieser verdünnten Lösung ist 1 cc = 0,01 mg = 0,00001 g  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

Jodzinkstärkelösung. 4 g Stärke, 20 g Zinkchlorid,

100 g Wasser werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist. — Dann wird der erkalteten Flüssigkeit die farblose, filtrierte Zinkjodidlösung, frisch bereitet durch Erwärmen von 1 g Zinkfeile mit 2 g Jod und 10 g Wasser, zugefügt, hierauf die Flüssigkeit zu 1 Liter verdünnt und filtriert. Farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit. (Arzneibuch.)

Zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmung stelle man 5 gleichweite Reagenscylinder mit Fuss und 100 cc-Marke nebeneinander auf weisses Papier, fülle den ersten bis zur Marke mit dem zu prüfenden Wasser, in die andern 4 gebe man zunächst je 100 cc destilliertes (salpetrigsäurefreies) Wasser, dann der Reihe nach 1, 2, 3 und 4 cc der Nitritlösung, dann zu diesen Gemischen und den 100 cc des zu prüfenden Wassers je 3 cc Jodzinkstärkelösung und 1 cc verd. Schwefelsäure (1+3) und vergleiche nach 5 Minuten die Färbungsin- tensität.

Ist die Färbung schwächer, als die von 1 cc der verdünnten Nitritlösung hervorgebrachte, so ist die Salpetrigsäuremenge quantitativ nicht bestimmbar; ist die Färbung stärker, als die 4 cc entsprechende, so ist das Wasser entsprechend mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu verdünnen und der Versuch zu wiederholen. — Stimmt die Färbung des zu prüfenden Wassers mit der einen der Vergleichsflüssigkeiten überein, so kennt man sofort den Gehalt an salpetriger Säure; liegt die Färbung zwischen der zweier Vergleichsflüssigkeiten, z. B. der mit 1 und 2 cc, so mache man neue Versuche mit Vergleichsflüssigkeiten von beispw. 1,2 — 1,4 — 1,6 — 1,8 u. s. w.

2. In analoger Weise kann man die salpetrige Säure colorimetrisch mit der *Griess'schen* Metaphenylendiaminlösung (s. o.) bestimmen: zuzusetzen je 1 cc der Lösung und 1 cc der verd. Schwefelsäure. Die Färbung tritt nach 20 Min. auf; sie hält sich in verschlossenen Cylindern 24 Stunden.

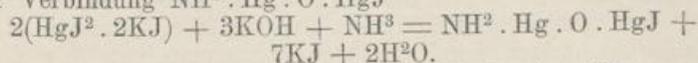
#### i. Nachweis und Bestimmung von Ammoniak.

Der qualitative Nachweis und die quantitative Bestimmung erfolgen beide unter Benutzung der *Nessler'schen* Lösung, deren Bereitung deshalb zuerst besprochen werden soll.

*Nessler's* Reagens. Man löse ca. 5 g Kaliumjodid in etwa der gleichen Menge Wasser und lasse nun von einer heissgesättigten Quecksilberchloridlösung so lange zufließen, als der zunächst entstehende rote Niederschlag sich wieder löst. Entsteht durch den letzten Tropfen bleibende Trübung, so filtriere man ab, gebe etwa 15 g Kaliumhydroxyd (= 12 g Natriumhydroxyd) in Wasser gelöst zu und bringe das Ganze auf 100 cc. Man füge noch einige Tropfen Quecksilberchloridlösung zu und lasse absitzen.

(Es entsteht zuerst ein Niederschlag von  $\text{HgJ}^2$ , der sich im überschüssigen Jodkalium zu  $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$  löst. Die alkalische Lösung dieses Doppelsalzes giebt mit ammoniakhaltigem Wasser

bräunliche Niederschläge bis gelbe Färbungen unter Bildung der Verbindung  $\text{NH}^2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{HgJ}$



Damit man in Kalk und Magnesia haltenden Wässern auf Ammoniak prüfen kann, sind diese zu entfernen; durch ihre Fällung aus alkalischer Lösung würde die Ammoniakreaktion beeinträchtigt werden.)

Zur qualitativen Prüfung giebt man zu 300 cc Wasser 2 cc einer Lösung von ammonfreiem Natriumcarbonat (1 T. auf 2 T. Wasser) und 1 cc einer ammonfreien Natriumhydroxydlösung (1 auf 2), schüttele durch und lasse klar absitzen. Vom gefällten Carbonat dekantiert man ab, bzw. filtriert durch ein von Ammonsalzen durch Auswaschen befreites, trocknes Filter. 100 cc des Wassers giebt man in den auf 100 cc graduierten Reagenscylinder (s. o.) und fügt 1 cc *Nessler's* Reagens zu. Tritt sofort oder nach einiger Zeit Gelbfärbung oder gar brauner Niederschlag ein, so ist Ammoniak vorhanden. (Tritt intensive Färbung oder Niederschlag ein, so ist das Wasser zur quantitativen Bestimmung mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser zu verdünnen.) Tritt auch nach einiger Zeit keine Färbung ein, so ist Ammoniak nicht zugegen.

Die quantitative Bestimmung (nach *Frankland* und *Armstrong*) ist colorimetrisch.

Hiezu bedarf man als Vergleichsflüssigkeit einer Ammoniumchloridlösung. 3.1359 g bei 100° getrocknetes Salz im Liter enthaltend; 1 cc = 1 mg  $\text{NH}^3$ . Hievon werden zu direktem Gebrauche 50 cc auf 1 Liter verdünnt; 1 cc = 0,05 mg = 0,00005 g  $\text{NH}^3$ .

Zur Bestimmung giebt man (in analoger Weise, wie bei der Bestimmung der salpetrigen Säure) zu 100 cc des zu prüfenden, von Kalk und Magnesia befreiten Wassers und zu je 100 cc destillierten, ammoniakfreien mit 0,2—0,5 — 1,0 und 2,0 cc der verdünnten Ammoniumchloridlösung versetzten Wassers je 1 cc *Nessler's*ches Reagens, mischt und beobachtet nach einiger Zeit die eintretenden Färbungen.

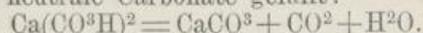
Stimmt die Färbung des zu prüfenden Wassers mit der Färbung einer der Probelösungen überein, so hat dasselbe den gleichen Ammoniakgehalt. Ist die Färbung schwächer, als die durch 0,1 cc hervorgebrachte, so ist die Ammoniakmenge nicht bestimmbar; ist die Färbung intensiver als die durch 2 cc hervorgebrachte, so ist das zu prüfende Wasser entsprechend durch destilliertes Wasser zu verdünnen und neuer Versuch anzustellen. Steht das Wasser bezüglich der Färbungsintensität zwischen zwei der Probelösungen z. B. zwischen 0,5 und 1 cc, so mache man einen weiteren Versuch mit 0,6—0,7—0,8 — 0,9 cc der verdünnten Ammoniumchloridlösung.

k. Bestimmung von Kalk und Magnesia, auch Eisenoxyd und Thonerde.

Man löst den Trockenrückstand (von a) in verdünnter Salzsäure unter Zusatz einer Kleinigkeit Kaliumchlorat auf, fällt Eisen und Thonerde als Hydroxyd nach Salmiakzusatz durch Ammoniak, sammelt den Niederschlag auf gemessenem Filter, wäscht aus, glüht und wägt als Eisenoxyd plus Thonerde (s. u.). — Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt und aus demselben nach Zusatz von etwas Ammon der Kalk mittelst Ammonoxalat als Calciumoxalat gefällt. Nach dem Absitzen sammelt man den Niederschlag auf gemessenem Filter, wäscht aus und führt durch Glühen in Calciumcarbonat oder besser in Calciumoxyd über, das man wägt. — Im Filtrat fällt man durch Ammoniak und Natriumphosphat die Magnesia als Magnesiumammoniumphosphat, sammelt nach 3—4 Stunden den Niederschlag auf gemessenem Filter, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Ammon, 3 Wasser) aus, äschert ein, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat.

Aus dem Gehalte des Wassers an Kalk und Magnesia wird seine Härte berechnet: „Deutsche Härtegrade“ entsprechen den Teilen Calciumoxyd in 100 000 Teilen Wasser; Magnesia wird dabei in Calciumoxyd umgerechnet, d. h. mit 1,4 multipliziert und dann zu CaO zuaddiert.

Kalk und Magnesia sind zum Teil als Bicarbonate, zum Teil als Sulfate im Wasser. Kocht man, so werden die Bicarbonate als neutrale Carbonate gefällt:



Man kann sonach einem harten Wasser einen Teil seiner Härte durch Kochen nehmen und unterscheidet deshalb zwischen Gesamthärte, bleibender oder permanenter und verschwindender oder temporärer Härte.

Zur Bestimmung der temporären Härte erhält man unter Ersatz des verdunstenden Wassers die gleiche Menge von Wasser, wie sie zur oben erwähnten Bestimmung der Gesamthärte diente, im Sieden, sammelt den Niederschlag, löst ihn nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure und bestimmt darin Kalk und Magnesia.

Subtrahiert man die temporäre Härte von der Gesamthärte, so erhält man die permanente Härte, d. h. erfährt, wie viel Kalk und Magnesia beim Kochen des Wassers in Lösung bleibt.

Den meist geringen Eisengehalt kann man auch colorimetrisch bestimmen. Man konzentriert eine grössere Wassermenge (am besten eine ganze Flasche, die man des ev. aus Ferrohydrocarbonat,  $\text{Fe}(\text{CO}^3\text{H})^2$ , abgeschiedenen Eisenhydroxydes halber mit eisenfreier Salzsäure nachspült) unter Zusatz von eisenfreier Salzsäure und etwas Kaliumchlorat und bringe nach dem Verjagen des Chlors auf ein bestimmtes Volumen. Ausserdem stelle man sich eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt her (1 cc = 0,0001 Fe; Verdünnung der Massanalyse pag. 105 besprochenen Lösung aufs 100-fache!).

Man gebe nun in vier Masscylinder oder mit Marke versehene Reagensgläser je 100 cc destillierten Wassers und je 1—4 cc der Eisenchloridlösung, in einen fünften Cylinder 100 cc des zu prüfenden (konzentrierten) Wassers und je 1 cc einer verdünnten, frisch bereiteten Ferrocyankaliumlösung und beobachte nun die Farbenintensität, wie für salpetrige Säuren und Ammoniak besprochen wurde.

l. Bestimmung von Kali, Natron, Kieselsäure und Schwefelsäure.

Man dampft eine grössere Menge des Wassers (zwei Liter etwa) unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand zur Scheidung der Kieselsäure mit Salzsäure und trocknet wieder. Nun nimmt man in salzsäurehaltigem Wasser auf und sammelt die ungelöst bleibende Kieselsäure auf einem gemessenen Filter. Sie wird ausgewaschen, mit dem Filter gegläht und als  $\text{SiO}_2$  berechnet.

Im Filtrate fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbarium als Sulfat, das Filtrat hievon verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und kocht die Lösung unter Zusatz von (etwas überschüssiger) alkalifreier Kalkmilch zur Fällung des Baryts und der Magnesia. Man filtriert, fällt aus dem Filtrat mit Ammon und kohlsaurem Ammonium (unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammonium) den Kalk und noch vorhandene Magnesia, lässt absitzen, filtriert und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird zur Verjagung der Ammonsalze gelinde und vorsichtig gegläht, der Glührückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung zur Scheidung eines letzten Restes von Magnesia nochmals analog (mit geringen Reagensmengen) behandelt. Man filtriert wieder, dampft ein (unter Zusatz von etwas Salzsäure), verjagt die Ammonsalze und wägt. Der Rückstand besteht aus den Chloriden des Kaliums und Natriums. Will man Kali und Natron getrennt bestimmen, so kann dies mittelst Platinchlorid in bekannter Weise geschehen (vgl. Gewichtsanalyse pag. 18) oder man kann auch in dem Rückstande das Chlor mittelst Silbernitrat bestimmen und nun Kali und Natron berechnen (vgl. Gewichtsanalyse p. 19).

m. Bestimmung von Metallen.

Blei, Kupfer, Zink (von den Leitungsröhren, Pumpen etc.) werden gegebenen Falls in grösseren Mengen Wassers nach den gewöhnlichen qualitativen und quantitativen Methoden erkannt und bestimmt.

n. Bestimmung der gebundenen und freien Kohlensäure.

Zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure giebt man zu 250 cc Wasser 100—200 cc reinstes, filtrirtes Kalkwasser (und bei Gegenwart von Alkalicarbonaten noch etwas Chlorcalcium), lässt im wohl verschlossenen Erlenmeyerkolben 24 Stunden stehen, filtriert dann vom Calciumcarbonat ab, wäscht mit

siedendem Wasser rasch aus, löst das Carbonat in Essigsäure und bestimmt in der Lösung den Kalk als Oxalat. Aus dem Kalk berechnet man die Gesamtkohlensäure;  $1\text{CaO} = 0,785\text{CO}_2$ .

Die gebundene Kohlensäure ist zum Teil festgebunden an Alkalien, Erdalkalien (und Metalloxyde), zum Teil halbgebunden an Erdalkalicarbonate (und Ferroc carbonat), mit welchen unlöslichen Monocarbonaten sie die im Wasser gelösten Bicarbonate bildet.

Die festgebundene Kohlensäure nun kann man nach *Lunge* durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure bei Verwendung von Methylorange als Indikator bestimmen. Die halbgebundene Kohlensäure berechnet man aus der temporären Härte, resp. den diese bedingenden Mengen  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$ , indem man für je ein Mol.  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  ein Mol.  $\text{CO}_2$  berechnet. Addiert man die fest- und die halbgebundene Kohlensäure und subtrahiert die Summe von der Gesamtkohlensäure, so erhält man die freie Kohlensäure.

o. Bestimmung des Sauerstoffgehaltes.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs nach *Winkler* sind erforderlich:

Manganchlorürlösung: 80 g  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu 100 cc gelöst.

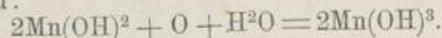
Jodkaliumhaltige Natronlösung: in 100 cc ca. 12-fach normaler (nitritfreier) Natronlauge werden 15 g JK gelöst.

$\frac{1}{100}$  Normalnatriumthiosulfatlösung: 1 cc = 0,00008 g  $\text{O}_2 = 0,055825$  cc Sauerstoff bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck.

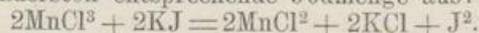
Stärkelösung; reine rauchende Salzsäure.

Für den Versuch verwendet man starkwandige Glasflaschen mit eingeschlifftem Glasstöpsel; der Inhalt ist durch Ausmessen oder Auswägen genau zu bestimmen. Man füllt mit dem Wasser bis zum Ueberfließen, dann lässt man mittelst langstieliger Pipetten 1 cc der Jodkaliumnatronlauge, dann 1 cc der Manganchlorürlösung langsam auf den Boden der Flasche fließen, wobei zu achten ist, dass keine Luftblasen eintreten. Nun drückt man — mit gleicher Vorsicht — den Stöpsel in den Hals der Flasche fest. Man mischt durch öfteres Umwenden und lässt den Niederschlag sich absetzen. Hierauf öffnet man vorsichtig, ohne aufzurühren, und bringt 5 cc der rauchenden Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschliesst und mischt. Hat sich der Niederschlag gelöst, so spült man die Flüssigkeit in ein Becherglas, giebt Stärkelösung zu und titriert mit Thiosulfat.

Man subtrahiert vom Rauminhalt der Flasche 2 cc; die nun in diesem Volum Wasser enthaltene Sauerstoffmenge berechnet man aus dem Thiosulfat, wie angegeben. — Durch die Natronlauge wird aus dem Manganchlorür Manganhydroxydul gefällt, das durch den Sauerstoff zu Manganhydroxyd oxydiert wird:



Dies scheidet beim Lösen in Salzsäure aus dem Jodkalium eine dem Sauerstoff entsprechende Jodmenge aus:



p. Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Wasser.

Schwefelwasserstoff wird in freiem Zustande am Geruch, sonst durch Zusatz alkalischer Bleilösung (Braunfärbung) erkannt.

Zur quantitativen Bestimmung giebt man zu 250—500 cc des mit wenig Salzsäure angesäuerten Wassers etwas Stärkelösung und nun  $\frac{1}{100}$  Normal-Jodlösung bis zu bleibender Bläuung. Hat man so annähernd die Menge der erforderlichen Jodlösung ermittelt, so wiederholt man den Versuch in der Weise, dass man fast die ganze erforderliche Jodmenge auf einmal einfließen lässt und dann genau austitriert.

1 cc  $\frac{1}{100}$  Jodlösung = 0,00017 g  $\text{H}^2\text{S}$ . Da zur Hervorrufung einer deutlichen Bläuung ein gewisser Ueberschuss an  $\frac{1}{100}$  Jodlösung erforderlich, stellt man diesen durch einen blinden Versuch fest und bringt von der C.C.-Anzahl in Abzug.

q. Beurteilung.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, ist Wasser stets nach der Gebirgsformation, der es entstammt, zu beurteilen, d. h. es sind die für anerkannt reine Wässer der betreffenden Gegend ermittelten Zahlen der Beurteilung zu Grunde zu legen. Dann ist bezüglich Trinkwasser bereits bemerkt, dass Wässer mit Gehalt an Ammoniak und salpetriger Säure unbedingt zu verwerfen sind; auch Schwefelwasserstoff resp. Sulfide sind Grund zur Verwerfung. Salpetersäure und Chlor (vgl. Einleitung!) sind nach den örtlichen Verhältnissen zu beurteilen. Der Verbrauch an Kaliumpermanganat soll 1 auf 100000 nicht überschreiten. Dass Trinkwasser klar, farb- und geruchlos sein soll, ist schon erwähnt; die Temperatur soll nur innerhalb enger Grenzen schwanken und  $12^\circ \text{C}$ . nicht überschreiten.

Für die Beurteilung von Kesselspeisewasser genügt in der Regel die Bestimmung der Härte, d. h. des Kalks und der Magnesia.

## Luft.

### Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft.

Durch den Atmungsprozess der Menschen, durch Brennen von Gasflammen etc. wird in schlecht ventilerten Räumen der Gehalt der Luft an Kohlensäure abnorm erhöht. Wir können — wenn auch andere Stoffe zur Verschlechterung beitragen — doch nach dem Kohlensäuregehalt die Verschlechterung bemessen. Es soll eine gute Zimmerluft nicht mehr als ein Volum  $\text{CO}^2$  pro mille enthalten; der durchschnittliche Gehalt

der Luft an  $\text{CO}^2$  beträgt 0,3—0,4 Vol. pro mille.

Die Kohlensäure wird nach *Pettenkofer* bestimmt; hiezu sind erforderlichlich:

Oxalsäurelösung: 2,8636 g reinste Oxalsäure ( $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ) zum Liter gelöst. 1 cc = 0,001 g  $\text{CO}^2$ .

Baryumhydroxydlösung: circa 7 g kryst. Baryumhydroxyd ( $\text{BaO}^2\text{H}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ ) im Liter enthaltend. 1 cc etwa = 0,001 g  $\text{CO}^2$ . Vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren.

Zur Bestimmung der Kohlensäure füllt man eine trockene, mit Glasstöpsel versehene Flasche von bekanntem, durch Ausmessen bestimmtem Gehalte (4—6 l) mittelst eines Blasbalges oder Aspirators mit der zu prüfenden Luft, giebt 50 cc Barytlösung zu, schüttelt wiederholt und lässt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang stehen. Nun lässt man die durch Baryumcarbonat getrübe Barytlösung in ein 50 cc-Fläschchen fließen und stellt gut verschlossen zum Absitzen bei Seite. Hat sich die Flüssigkeit geklärt, so hebe man 25 cc ab und lasse Oxalsäurelösung zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf empfindlichem Curcumapapier keine Bräunung mehr hervorruft.

Mittlerweile hat man ermittelt, wieviele CC. der Oxalsäure 50 cc der Barytlösung entsprechen.

Verdoppelt man die zur Neutralisation obiger 25 cc verbrauchten CC. Oxalsäurelösung und subtrahiert diese Zahl von den zur Neutralisation der 50 cc Barytlösung erforderlichen CC. Oxalsäurelösung, so giebt die Differenz direkt die Milligramme Kohlensäure ( $\text{CO}^2$ ) des gegebenen Luftvolums.

Das Volum der Luft ist abhängig von Druck und Temperatur; derselbe ist daher auf  $0^\circ$  und 760 mm Barometerdruck zu reduzieren. Die Ausdehnung der Luft durch Erhöhung der Temperatur beträgt für  $1^\circ \text{C}$ .  $\frac{1}{273}$  des Volums. Das Volum ist ferner dem Druck umgekehrt proportional.

Man hätte also zur Berechnung nach folgendem Beispiel zu verfahren:

Es waren zur Neutralisation der 25 cc Barytlösung aus der Flasche erforderlichlich 23,9 cc Oxalsäurelösung, zur Neutralisation von 50 cc der ursprünglichen Barytlösung 50,7 cc. Es sind sohin in dem gegebenen Luftvolum enthalten:

50,7—47,8, d. h. 2,9 Milligr.  $\text{CO}^2$ .

Die Flasche enthält 5415 cc; für das Volum der zugegebenen Barytlösung sind zu subtrahieren 50 cc; das Volum der Luft, worin diese 2,9 Milligr.  $\text{CO}^2$  enthalten sind, beträgt sohin 5365 CC.

Beobachteter Barometerstand: 753 mm.

Beobachtete Temperatur:  $15^\circ \text{C}$ .

Um zunächst das Luftvolum auf 760 mm Druck zu reduzieren, berechnet man aus der Proportion:

$$\begin{array}{r} 760 : 753 = 5365 : x \\ \quad \quad \quad 753 \cdot 5365 \\ x = \frac{\quad \quad \quad}{760} \end{array}$$

das Volum bei 760 mm Druck zu 5315,6 cc.

Dieses Volum ist nun aber noch auf die Temperatur 0° umzurechnen. 273 Vol. von 0° sind (vgl. oben) gleich 273 + 15, d. h. 288 Vol. bei 15°. Wir haben also anzusetzen

$$288 : 273 = 5315,6 : x$$

$$x = \frac{273 \cdot 5315,6}{288}$$

Das Volum auf 760 mm und 0° reduziert, ist sonach 5038,7 cc.

5038,7 cc Luft enthalten 2,9 Milligr. CO<sup>2</sup>.

10000 cc " " " " " 5,75

Da 1 Milligr. CO<sup>2</sup> (bei 0° und 760 mm) = 0,508 cc ist, so sind enthalten in

5038,7 cc Luft bei 760 mm und 0° C. 1,47 cc CO<sup>2</sup>.

10000 cc " " " " " 0° C. 2,92 cc CO<sup>2</sup>.

(Die Reduktion des Luftvolums kann auch geschehen nach der Formel

$$V^0 = \frac{V \cdot B}{(1 + 0,00366 \cdot t) 760}$$

worin

V<sup>0</sup> = Volum der Luft bei 0° und 760 mm.

V = Volum der untersuchten Luft.

B = Barometerstand.

t = Temperatur der Luft bei der Füllung.

0,00366 = Ausdehnungskoeffizient der Luft.)

### Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft.

1. Zum Nachweise von Kohlenoxyd in der Luft bringt man in eine ca. 10 l fassende Flasche, die man mittelst Blasebalges oder Aspirators mit der verdächtigen Luft gefüllt hat, 20 cc auf das Fünffache (1 + 4) verdünntes Blut, schliesst die Flasche und schwenkt ohne zu schütteln 20—30 Minuten. Es verdrängt das Kohlenoxyd aus dem Oxyhaemoglobin des Blutes den Sauerstoff unter Bildung von Kohlenoxydhaemoglobin, wobei die dunkelrote Farbe des Blutes in hellrot übergeht. Dieses Blut nun, sowie gleichverdünntes normales Blut prüft man nach folgenden von *Wetzel* empfohlenen Reaktionen:

a. Zu 20 cc giebt man 5 cc 20%ige Ferrocyankaliumlösung und 1 cc = 20 Tropfen Essigsäure (1 Vol. Eisessig, 2 Vol. Wasser) und schüttelt einige Male sanft um. Der entstehende Niederschlag ist bei Kohlenoxydhaemoglobin hellkirschrot, bei Oxyhaemoglobin grau.

b. Zu 5 cc des Blutes giebt man 15 cc reine 1%ige Tanninlösung und schüttelt einige Male um. Der entstehende Niederschlag ist (nach 2 Stunden, besser nach 24—48 Stunden) in kohlenoxydhaltigem Blute hellkarmoisinrot, in normalem Blute grau.

2. Zum spektroskopischen Nachweise nach *Vogel* giebt

man in die 10 Literflasche (nach Füllung mit der Luft) 10 cc aufs 300fache verdünnten Blutes und schwenkt 20—30 Minuten um, wie oben. Man giesst die Flüssigkeit in ein Reagensglas und prüft vor dem Spektroskop. Bei Anwesenheit von Kohlenoxyd sieht man im Gelbgrün des Spektrums zwei Absorptionsstreifen, die den Streifen des Sauerstoffhaemoglobins, welche man bei analog verdünntem normalem Blute beobachtet, sehr ähnlich sind, aber näher beisammen liegen (am besten mittelst Vergleichsprismas zu beobachten!). Giebt man aber einige Tropfen Schwefelammonium (als Reduktionsmittel) zu, so tritt an Stelle der beiden Streifen des Sauerstoffhaemoglobins ein einziger Streifen (im Zwischenraum der früheren), während die Kohlenoxydhaemoglobinstreifen nicht verändert werden.

Mittelst dieser Methode lassen sich  $2\frac{1}{2}\text{‰}$  CO in der Luft nachweisen, mittelst der *Wetzel'schen* Methode noch  $0,023\text{‰}$ .

(Diese Methoden sind selbstverständlich auch zur Untersuchung des Blutes bei Kohlenoxydvergiftung zu brauchen! Die wichtigste Probe ist die Reduktionsprobe. Man nimmt die 1%ige Blutlösung ( $\frac{1}{3}$  Reagensglas), versetzt sie mit einigen Tropfen Schwefelammonflüssigkeit, mischt gut und schichtet dann zweckmässig noch 4—6 Tropfen Schwefelammonflüssigkeit über, um den Eintritt der Luft abzuhalten. Etwa nach 6—8 Minuten beginnt die Reduktion; das gewöhnliche Blut wird dunkelviolettröt, COhaltiges Blut nicht. Blut, das nur einen Teil des Haemoglobins mit CO besetzt hat, dunkelt nach längerer Zeit ebenfalls; nur durch Vergleich mit reinem Blut kommt man zu sicherer Schlussfolgerung.)