III.

Qualitative Prüfung des Wassers.

Man beginnt die Untersuchung mit der Prüfung des Wassers auf Trübung, Färbung, Geruch, Geschmack und Reaction.

Trübung und Färbung. Man füllt mit dem zu prüfenden Wasser eine circa 70 cm lange und circa 20 mm weite, unten platt zugeschmolzene Röhre von farblosem Glase und sieht von oben hinab durch die hohe Wasserschicht auf ein untergelegtes Stück weisses Papier. Zum Vergleich stellt man eine gleich gestaltete, mit farblosem, klarem, destillirtem Wasser gefüllte Röhre daneben. Selbst geringe Färbungen und Trübungen des Wassers sind so leicht wahrnehmbar.

Geruch. Man erwärmt eine nicht zu geringe Menge des zu untersuchenden Wassers (mindestens 200 ccm) in einer weithalsigen Flasche auf 40 bis 50°. Ein etwaiger Geruch des Wassers tritt unter diesen Bedingungen am schärfsten hervor. Riecht ein Wasser nach Schwefelwasserstoff und will man ermitteln, ob dasselbe gleichzeitig einen faulgen Geruch besitzt, so setzt man eine Lösung von Kupfervitriol (Kupfersulfat) hinzu, wodurch der Geruch nach Schwefelwasserstoff beseitigt wird.

Manche Verunreinigungen lassen sich durch den Geruch sicher nachweisen, während ihre Gegenwart durch chemische Mittel nicht zu constatiren ist. Spuren von Leuchtgas z. B. finden sich zuweilen in dem Wasser von Brunnen, die in der Nähe nicht gehörig gedichteter Gasröhren oder in einem durch theerartige Stoffe verunreinigten Boden liegen. Diese Verunreinigung ist auf andere Weise schwierig aufzufinden.

Geschmack. Den Geschmack ermittelt man bei sehr kaltem Wasser nach dem Erwärmen desselben auf 15 bis 20° C.; ein an Kohlensäure armes Wasser schmeckt stets fade.

Reaction. Man ermittelt die Reaction des Wassers mit Hülfe von empfindlichem Lackmus- oder Curcumapapier, welches man

etwa zehn Minuten in dem Wasser liegen lässt. Man befeuchtet einen gleichen Streifen Lackmus- oder Curcumapapier mit reinem, destillirtem Wasser und stellt fest, ob in feuchtem Zustande oder nach dem Trocknen irgend eine Verschiedenheit der Färbung bei den Reagenspapieren hervortritt, welche mit dem zu prüfenden Wasser und mit destillirtem Wasser in Berührung waren.

Verdampft man eine grössere Menge Wassers auf ein geringes Volum, so tritt bei der Prüfung der concentrirten Flüssigkeit zuweilen eine alkalische Reaction hervor, welche vorher nicht vorhanden war. Die Ursache dieser Erscheinung ist meist in der Bildung von Alkalimetallcarbonaten aus ursprünglich gelösten Bicarbonaten zu suchen.

Die in der Einleitung aufgeführten, im Folgenden ausschliesslich berücksichtigten Substanzen, welche sich häufiger in reinen und verunreinigten natürlichen Wässern finden, lassen sich darin, so weit sie mineralischer Natur sind, unschwer durch die chemische Analyse nachweisen.

Es geschieht dies 1) durch directe mit dem Wasser angestellte Proben auf einzelne Stoffe und da, wo dieser Weg nicht zum Ziele führt, 2) durch eine systematische Analyse des Abdampfrückstandes. Dieser enthält natürlich auch die direct nachweisbaren Bestandtheile des Wassers, so weit sie mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig sind.

Bei der Prüfung auf organische Substanzen muss man sich in der Regel damit begnügen, festzustellen, ob allgemeine Reactionen eintreten, durch welche die Anwesenheit dieser Stoffe angezeigt wird.

1. Directe Proben auf einzelne gelöste Substanzen.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure). Eine Probe von 10 bis 20 ccm Wasser wird mit etwas reiner Salpetersäure und einer Lösung von Silbernitrat (salpetersaurem Silber) versetzt; entsteht dadurch ein weisser, käsiger Niederschlag oder eine Trübung, so sind Chlormetalle zugegen. Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber und ist nach dem Auswaschen leicht löslich in Ammoniak. Durch Ansäuern mit Salpetersäure wird er von Neuem ausgefällt.

Salpetersäure[1]). Die salpetrige Säure giebt die nachstehenden, für Salpetersäure sonst charakteristischen Reactionen ebenfalls. Der

[1]) Für reinere, zumal eisenfreie Wässer von nicht zu geringem Salpetergehalt eignet sich auch folgende, von Looff (Pharm. Centralle 31, 700) an-

qualitative Nachweis der Salpetersäure ist daher bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure mit einiger Bestimmtheit nur nach a) zu führen:

a) Man säuert 100 ccm Wasser mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure an, bringt ein Stückchen reines Zink in die saure Flüssigkeit und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu. Entsteht dadurch sofort oder nach Verlauf einiger Minuten eine Bläuung, so ist Salpetersäure nachgewiesen.

Die Salpetersäure wird durch nascirenden Wasserstoff (aus Zink und Schwefelsäure entwickelt) zu salpetriger Säure reducirt, und diese giebt die oben angeführte Reaction.

Tritt die Reaction auch ohne Einwirkung von Zink ein, ist somit salpetrige Säure in dem Wasser vorhanden, so versetzt man genau gleiche Proben des Wassers mit jeweils gleichen Mengen Schwefelsäure und Jodzinkstärke, giebt aber nur zu einer Probe metallisches Zink. Färbt sich die letztere deutlich tiefer blau, als die nicht mit metallischem Zink versetzte Probe, welche bloss die salpetrige Säure anzeigt, so ist auch Salpetersäure in dem Wasser enthalten.

b) Diphenylaminreaction. Man fügt zu 1 ccm des zu prüfenden Wassers in einer weissen Porzellanschale einige Körnchen Diphenylamin und zweimal schnell hinter einander je 0,5 ccm reine, concentrirte Schwefelsäure. Wenn das Wasser in 100000 Theilen nur einen Theil Salpetersäure (N_2O_5) enthält, so tritt sofort durch Oxydation des Diphenylamins Blaufärbung ein. Bei einem Gehalt des Wassers von 0,5 Thln. Salpetersäure in 100000 Thln. erscheint die Färbuug erst nach einigen Minuten.

c) Brucinreaction. Dieselbe wird unter Verwendung von Brucin wie die Reaction b) ausgeführt, wobei in Anwesenheit von Salpetersäure Rothfärbung eintritt. Ist Salpetersäure nur spurenweise im Wasser vorhanden, so empfiehlt es sich, zwei bis drei Tropfen desselben nebst einigen Kryställchen Brucins in ein Porzellanschälchen zu geben und vorsichtig vom Rande her einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufliessen zu lassen. Drückt man mit einem Glasstabe die obenauf schwimmenden Brucinkrystalle unter die Flüssigkeit, so färben sich dieselben auf einige Augenblicke roth.

---

gegebene Salpetersäurereaction. Man löst in 5 ccm des Wassers einige Centigramme salicylsaures Natron, versetzt mit 5 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und schwenkt um. Bei einem Gehalt von 1 : 10000 entsteht eine rothe, bei 1 : 50000 eine röthliche und bei 1 : 100000 eine blassrosa bis gelbliche Färbung der Flüssigkeit. Salpetrige Säure giebt aber die Reaction ebenfalls.

Salpetrige Säure. Die salpetrige Säure ist mittelst einer der folgenden Reactionen leicht und scharf nachzuweisen:

a) Man versetzt etwa 100 ccm Wasser mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu; Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an. Die salpetrige Säure setzt aus dem Jodzink Jod in Freiheit, welches die Stärke bläut.

b) Man versetzt circa 100 ccm Wasser in einem hohen Glascylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin; das Eintreten einer gelben oder gelbbraunen Färbung zeigt salpetrige Säure an.

Die Färbung beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs (Bismarckbraun, Triamidoazobenzol).

c) 20 ccm Wasser werden in einem Glascylinder mit 2 bis 3 ccm α-Naphtylamin-Sulfanilsäurelösung versetzt und auf 70 bis 80° erwärmt, sofern nicht alsbald Rothfärbung eintritt. Man verstöpselt den Cylinder sogleich und wartet das Eintreten einer Roth- oder Rosafärbung ab, welche salpetrige Säure anzeigt. Auch diese Färbung beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs[1]).

Von den drei Reactionen ist die unter c) angeführte die empfindlichste und fast zu empfindlich für die Zwecke der Wasseranalyse. Die Anwesenheit von einem Hundertmilliontheil salpetriger Säure (N_2O_3) in dem Wasser (0,001 : 100 000) giebt sich noch dadurch zu erkennen, dass die in dem verstöpselten Cylinder enthaltene Flüssigkeit nach Verlauf einiger Minuten eine deutliche Rosafärbung annimmt. Der Gehalt der Luft an salpetriger Säure bewirkt, dass die Versuchsflüssigkeit sich von oben nach unten roth färbt, wenn dieselbe längere Zeit mit der Atmosphäre in Berührung bleibt. Der Versuch muss aus diesem Grunde in angefüllten, verstöpselten Gefässen ausgeführt werden.

Bei den zur Prüfung dieser Probe angestellten Versuchen haben wir nicht wahrgenommen, dass ein Gehalt des Wassers an Salpetersäure, Ammoniak oder den häufiger auftretenden organischen Verunreinigungen irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt.

Schwefelsäure. Etwa 20 ccm Wasser säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an und versetzt die saure Flüssigkeit mit einer

---

[1]) Die Reaction stammt von P. Griess (Ber. der deutsch. chem. Ges. 12, 427), ist aber von Ilosvay (Bull. chim. [3] 2, 317) bezw. von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666) modificirt worden. S. Reagentien.

Lösung von Chlorbaryum. Eine Trübung oder ein Niederschlag zeigt Schwefelsäure an, welche meist als Calciumsulfat, seltener als Alkalimetallsulfat in dem Wasser vorkommt.

Der entstandene Niederschlag ist Baryumsulfat, welcher in verdünnten Säuren vollständig, auch beim Kochen, unlöslich ist.

Schweflige Säure. Dieselbe tritt in manchen Fabrikwässern auf. Da diese meist auch sonst stark verunreinigt sind und gleichzeitig häufig Schwefelwasserstoff wenigstens spurenweise enthalten, so kann man die Wasserproben auf schweflige Säure nicht direct untersuchen. Desshalb versetzt man eine grössere Wassermenge (300 bis 500 ccm) mit etwas Cadmium- oder Kupfersulfat, filtrirt nach ein bis zwei Stunden von dem etwa gebildeten Schwefelmetall ab und unterwirft das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat der Destillation.

Ein Theil des Destillats, mit etwas Bromwasser versetzt, giebt mit Clorbaryumlösung einen in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat.

Ein anderer Theil des Destillats (100 bis 200 ccm) wird nebst einigen Stücken metallischen Zinks, das man durch einen Controlversuch zuvor auf die Abwesenheit von Schwefel besonders geprüft hat, in einem Kolben mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure angesäuert, die Mündung des Kolbenhalses mit einem Stückchen mit Bleiacetatlösung getränkten Filtrirpapiers lose verschlossen und auf 60 bis 70° im Wasserbade erwärmt. Ist schweflige Säure auch nur in Spuren vorhanden, so wird durch den entwickelten Schwefelwasserstoff das stets etwas feucht zu erhaltende Bleipapier gelb bis braun gefärbt.

Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff kommt des Oefteren gebunden in Abflusswässern von Fabriken vor, in denen Sulfate durch in Zersetzung begriffene organische Substanzen zu Sulfiden reducirt worden sind; auch kann Schwefelwasserstoff durch Zersetzung schwefelhaltiger, organischer Substanzen in das Wasser gelangt sein. Im letzteren Falle ist Schwefelwasserstoff meist frei in Lösung vorhanden und dann leicht an dem Geruch erkennbar.

Zum chemischen Nachweis versetzt man etwa 300 ccm Wasser in einem verschliessbaren Glase mit 2 ccm Natriumcarbonat- und 1 ccm Natriumhydratlösung und lässt den dadurch entstehenden Niederschlag sich absetzen. Nach Verlauf von einer bis zwei Stunden überträgt man die klare Flüssigkeit in eine enge Glasröhre, wie dieselbe zur Prüfung auf Färbung und Trübung der natürlichen Wässer gebraucht wird. Entsteht durch Hinzufügen von etwa 3 ccm

einer alkalischen Bleilösung eine Bräunung oder schwarze Fällung, so ist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Die Fällung besteht aus Schwefelblei.

Phosphorsäure. Der besonders aus Calciumcarbonat bestehende Niederschlag, welcher sich beim Kochen des Wassers bildet, enthält auch die vorhandene Phosphorsäure.

Zur Auffindung der Phosphorsäure wird die Lösung des Niederschlages in Salpetersäure zur Trockne verdampft und der Rückstand kurze Zeit wenig über 100° C. erhitzt. Es lässt sich dies mit Hülfe einer Spirituslampe oder eines Bunsen'schen Gasbrenners, welche man unter dem betreffenden Schälchen hin und her bewegt, leicht bewerkstelligen. Entsteht beim Kochen des zu prüfenden Wassers keine wesentliche Abscheidung, so dampft man ca. 100 ccm desselben direct mit Salpetersäure ein und verfährt im Uebrigen, wie oben angegeben. Der Rückstand wird mit Salpetersäure und Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und das Filtrat in eine schwach erwärmte, klare Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure eingetragen. Eine gelbe Färbung oder ein nach einigen Minuten entstehender gelber Niederschlag zeigen Phosphorsäure an.

Der Niederschlag ist Ammoniumphosphomolybdat (phosphormolybdänsaures Ammoniak).

Phosphorsäureverbindungen finden sich zuweilen in grösserer Menge in aus moorigen Wiesen herstammendem Wasser, sowie in den Abwässern aus Zuckerfabriken u. s. f.

Kohlensäure. Zum Nachweis der Kohlensäure wird zu dem, am besten in einem Stöpsel- oder einem anderen, mit einem Kork verschliessbaren, Glase befindlichen, frisch geschöpften Wasser klares Kalkwasser im Ueberschuss gesetzt. Von beiden Flüssigkeiten wendet man solche Mengen an, dass das betreffende Gefäss damit möglichst angefüllt wird, dass also beim Verkorken nur wenige Blasen Luft darin zurückbleiben. Entsteht sogleich, oder durch Schütteln nach einigen Minuten, eine deutliche Trübung, welche sich nach Verlauf von einer bis zwei Stunden als krystallinischer, in Salzsäure unter Aufbrausen löslicher Niederschlag absetzt, so ist Kohlensäure vorhanden. Die Trübung resp. der Niederschlag besteht aus Calciumcarbonat.

Freie Kohlensäure weist man nach Pettenkofer[1]) nach,

[1]) Sitzungsber. d. mathemat.-physik. Classe d. k. Akad. d. Wissensch. zu München 5, 1875.

indem man zu 50 bis 100 ccm Wasser einige Tropfen Rosolsäurelösung zusetzt. Erscheint die Flüssigkeit gelb, so ist freie Kohlensäure zugegen, wird sie aber violettroth, so ist entweder keine oder nur als Bicarbonat gebundene Kohlensäure vorhanden.

Eisen. In den natürlichen Wässern finden sich fast immer minimale Spuren, aber nur selten etwas erheblichere Mengen von Eisenverbindungen.

Zum qualitativen Nachweis des Eisens erhitzt man eine grössere Probe des Wassers (etwa 500 ccm) 20 Minuten zum Sieden und sammelt den entstandenen Niederschlag, in welchen alles Eisen übergeht, auf einem eisenfreien Filter. Häufig setzen sich bei längerem Kochen Theile des Niederschlages so fest an den Wandungen der Kochflasche ab, dass sie davon durch blosses Ausspülen nicht zu entfernen sind. Man löst daher die anhaftenden Krusten direct in der Kochflasche in eisenfreier Salzsäure und verwendet dieselbe Säure zum Auflösen des auf dem Filter befindlichen Niederschlages. Die so erhaltene Lösung wird mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz versetzt; eine rothe Färbung im ersten Falle und eine blaue Fällung im zweiten zeigen Eisen an.

Die rothe Färbung rührt von gebildetem Ferrirhodanid her, der blaue Niederschlag ist Berliner Blau.

Der soeben erörterte Weg führt nicht zum Ziele, wenn sauer reagirende Wässer, z. B. manche Grubenwässer oder Bachwässer, welche mit solchen Grubenwässern in Verbindung stehen, auf Eisen geprüft werden sollen. Derartige Wässer, welche zuweilen erhebliche Mengen von Ferrosulfat (Eisenvitriol) enthalten, setzen beim Fliessen meist einen rothen eisenhaltigen Schlamm ab und zeigen deutlichen Eisengeschmack.

Zum Nachweis des Eisens versetzt man die sauer reagirenden, event. durch Eindampfen concentrirten Wässer mit reiner Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat, erhitzt kurze Zeit, um etwa vorhandene Ferrosalze in Ferrisalze überzuführen, und prüft sodann in der oben angegebenen Weise mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz auf Eisen.

Calcium (Kalk). Etwa 50 ccm Wasser werden mit Salzsäure angesäuert; darauf wird Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss und schliesslich eine Lösung von Ammoniumoxalat (oxalsaurem Ammoniak) hinzugesetzt. Eine weisse Fällung zeigt Calcium an.

Der Niederschlag besteht aus Calciumoxalat, ist löslich in Salzsäure und unlöslich in Essigsäure.

War die Reaction auf Schwefelsäure nur schwach, die auf Calcium stärker, so ist dieses Metall theils als Calciumsulfat (Gyps), theils als Calciumbicarbonat gelöst. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung giebt sich auch durch die beim Kochen des Wassers entstehende Trübung zu erkennen.

Magnesium (Magnesia). Der Nachweis des Magnesiums wird in derselben Flüssigkeit geführt, in welcher vorher auf Calcium geprüft worden ist.

Nachdem sich der Kalkniederschlag abgesetzt hat, was durch Erwärmen beschleunigt werden kann, decantirt oder filtrirt man die klare Flüssigkeit, in welcher durch Hinzufügen von Ammoniumoxalat eine erneute Trübung nicht entstehen darf. Darauf, event. nach dem Erkalten, setzt man eine Lösung von Natriumphosphat (phosphorsaurem Natrium), etwas Chlorammoniumlösung und noch Ammoniakflüssigkeit hinzu. Ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der beim tüchtigen Rühren mit einem Glasstabe schneller entsteht und sich leicht absetzt, zeigt Magnesium an.

Die Fällung besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat.

Ammoniak. Der chemische Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Ammoniak lässt sich leicht in folgender Weise führen:

Man versetzt 100 bis 150 ccm Wasser in einer reinen und verschliessbaren Flasche mit etwa $^1/_2$ ccm Natriumhydrat- und 1 ccm Natriumcarbonatlösung. Nachdem der dadurch hervorgerufene Niederschlag sich abgesetzt hat, überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie eine mindestens 15 cm hohe Schicht einnehmen muss. Man setzt alsdann 1 ccm Nessler'sche Lösung hinzu und beobachtet nach dem Umschütteln die Farbe der Flüssigkeitsschicht, indem man von oben schräg durch dieselbe auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth, oder entsteht gar ein rother Niederschlag, so darf man mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von Ammoniak schliessen.

Es empfiehlt sich, zur Controle denselben Versuch mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zu machen.

Organische Substanzen. Bei dem qualitativen Nachweis der organischen Substanzen schlägt man die folgenden beiden Wege ein:

a) Man säuert circa 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit reiner verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt zum Sieden und stellt fest, ob durch die heisse Flüssigkeit mehrere Cubikcentimeter

einer, in circa 1 cm dicken Schichten soeben noch durchsichtigen Chamäleonlösung reducirt und entfärbt werden. Wenn andere reducirende Substanzen, wie salpetrige Säure oder Ferrosalze, nicht zugegen sind, so darf man aus dieser Erscheinung auf die Anwesenheit organischer Substanzen in dem Wasser schliessen.

b) Man dampft etwa 200 ccm Wasser, am besten auf dem Wasserbade, in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand. Färbt derselbe sich dabei bräunlich bis schwarz, so sind in dem Wasser organische Substanzen, im letzteren Falle sogar in grösserer Menge, zugegen. Sind diese stickstoffhaltig, so tritt zugleich der Geruch nach brennenden Haaren auf.

Allgemeine Schlüsse über die chemische Natur der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe kann man bisweilen ziehen, indem man den Quellen der Verunreinigung sorgfältig nachspürt; umgekehrt kann man aus dem Eintreten einiger (vereinzelter) Reactionen auf gewisse organische Körper die möglichen Ursachen der Verunreinigung eines Wassers mit einiger Sicherheit erkennen. Wir theilen hierunter die wichtigste dieser Reactionen mit, weil dieselbe zuweilen grössere praktische Bedeutung haben kann.

Thierische Auswurfsstoffe, sowie Verwesungsproducte von Thier- und Pflanzentheilen enthalten stets in geringen Mengen Phenol, Kresol, Skatol, Indol und verwandte Stoffe, welche mit Diazokörpern, zumal Diazobenzolsulfosäure, intensiv gelb gefärbte Verbindungen liefern, die noch in äusserst starker Verdünnung erkennbar sind. P. Griess[1]) hat hierauf eine Methode begründet, derartige, von Harn, Fäces, Verwesungsstoffen etc. herrührende Verunreinigungen im Wasser nachzuweisen.

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einem hohen Glascylinder aus farblosem Glase mit etwas Natronlauge und einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolsulfosäure vermischt. Zum Vergleich werden 100 ccm destillirten Wassers in gleicher Weise in einem zweiten Cylinder behandelt und beide auf eine weisse Unterlage gestellt. Man beobachtet, ob innerhalb fünf Minuten eine Farbenveränderung eintritt. Ist das nicht der Fall, so kann man bis zu einem gewissen Grade die nahezu vollständige Abwesenheit menschlicher oder thierischer Auswurfs- oder Verwesungsstoffe annehmen. Bezüglich der Intensität der Reaction können wir die Angaben von Griess bestätigen, dass Menschenharn bei 5000facher, Pferdeharn selbst bei 50000facher Verdünnung deutliche Gelbfärbung giebt.

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 21, 1830.

Die Abwässer der Gasfabriken geben wegen ihres hohen Gehaltes an Phenolen die Reaction gleichfalls.

2. Systematische Analyse des Abdampfrückstandes.

Man führt dieselbe nur dann aus, wenn es sich um das Auffinden von Substanzen handelt, welche, wie Kieselsäure, Alkalimetallsalze, kleine Mengen von Thonerde, Manganverbindungen etc., durch besondere Proben in dem Wasser nicht nachzuweisen sind, oder wenn es darauf ankommt, bei der Prüfung des Wassers selbst minimale, direct nicht nachweisbare Mengen von einzelnen der bereits erörterten Stoffe zu berücksichtigen. Man verwendet zu dieser Prüfung daher immer den Rückstand, welchen eine grössere Menge Wassers (ein bis zwei Liter) beim Eindampfeu hinterlässt Das Eindampfen hat unter strenger Beobachtung der Seite 71 erörterten Vorsichtsmaassregeln zu geschehen.

Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) und Salpetersäure. Ein concentrirter wässeriger Auszug eines Theiles des Abdampfrückstandes wird in der oben angegebenen Weise auf Salzsäure und Salpetersäure geprüft.

Kohlensäure und Schwefelsäure. Man befeuchtet einen anderen Theil des Abdampfrückstandes mit concentrirter Salzsäure; die Anwesenheit von Carbonaten giebt sich dabei durch Aufbrausen (Kohlensäureentwickelung) zu erkennen. Den mit Salzsäure befeuchteten Rückstand kocht man mit wenig Wasser aus, filtrirt und prüft in dem Filtrat wie oben auf Schwefelsäure. Die Flüssigkeit darf nicht einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure enthalten, da sonst auf Zusatz von Chlorbaryumlösung ein Niederschlag von krystallisirtem, in concentrirter Salzsäure schwer löslichem Baryumchlorid erhalten wird.

Organische Substanzen. Der Rest des Abdampfrückstandes wird geglüht; die Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen giebt sich dabei auf die bereits Seite 53 erläuterte Weise zu erkennen.

Kieselsäure. Der weiss gebrannte Rückstand wird mit Salzsäure übergossen. Man dampft die Flüssigkeit, ohne sie zu filtriren, auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne. Man befeuchtet den Rückstand von Neuem mit concentrirter Salzsäure und fügt, nach-

dem diese zehn Minuten eingewirkt hat, heisses Wasser hinzu. Die Kieselsäure bleibt dabei ungelöst zurück.

Reine Kieselsäure verflüchtigt sich vollständig, wenn man sie in einem Platingefässe mit Fluorammonium oder einem Gemenge von Flusssäure und Schwefelsäure erhitzt.

Kieselsäure findet sich in den natürlichen Wässern gewöhnlich nur in sehr geringer Menge.

Eisen, Aluminium (Thonerde) und Phosphorsäure. Das Filtrat von dem Kieselsäureniederschlage erhitzt man nach Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure zehn Minuten lang zum Sieden, um etwa noch vorhandenes Ferrosalz mit Sicherheit in Ferrisalz überzuführen. Man fügt sodann eine nicht zu geringe Quantität von Salmiak- (Chlorammonium-) Lösung hinzu, erhitzt von Neuem und versetzt die Flüssigkeit während des Siedens mit so viel Ammoniak, dass sie deutlich danach riecht, indem man jedoch einen grösseren Ueberschuss von diesem Reagens sorgfältig vermeidet.

In dem dadurch erzeugten Niederschlage sind die Oxydhydrate des Aluminiums und Eisens: Thonerdehydrat und Ferrihydrat (Eisensesquioxydhydrat), sowie etwa in dem Wasser vorhandene Phosphorsäure zu suchen.

Phosphorsäure. Man löst einen Theil des Niederschlages in Salpetersäure und prüft die Auflösung in der oben erläuterten Weise mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure.

Eisen. Der Rest des Niederschlages wird in Salzsäure gelöst und die Lösung in überschüssige, siedende Natronlauge gegossen. Dieselbe muss frei von Kieselsäure und Thonerde sein, welchen Anforderungen die längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrte Natronlauge häufig nicht entspricht. Man kann sich reine Natronlauge leicht verschaffen, indem man in eine Silberschale etwas Wasser giesst und darin einige Stückchen metallischen Natriums auflöst. Ein unter den soeben angegebenen Bedingungen erzeugter Niederschlag besteht aus Ferrihydrat (Eisensesquioxydhydrat). Derselbe wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und die Lösung in der oben angegebenen Weise mit gelbem Blutlaugensalz oder Rhodankalium auf Eisen geprüft.

Aluminium, Thonerdehydrat. Die alkalische, vom Eisenniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure gelinde über-

sättigt, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt, bis sie deutlich danach riecht. Eine dadurch hervorgerufene weisse, gelatinöse Fällung besteht aus Thonerdehydrat.

Mangan. Das Filtrat von dem Niederschlage, welcher Ferrihydrat, Thonerdehydrat und eventuell auch Phosphorsäure enthält, wird mit Schwefelammonium versetzt und in einem bedeckten Gefässe eine Stunde sich selbst überlassen. Ein sich abscheidender fleischfarbener Niederschlag besteht aus Schwefelmangan. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und führt ihn zur Controle durch Schmelzen mit Kaliumsalpeter in Kaliummanganat über. Diese Operation wird am besten auf einem Platinblech ausgeführt. Es muss dabei eine grüne Schmelze entstehen, welche mit dunkelgrüner Farbe in wenig Wasser zerfliesst und sich in einer grösseren Menge Wassers, namentlich auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure, mit violetter Farbe löst. Der Farbenwechsel beruht darauf, dass das zunächst gebildete Kaliummanganat unter den angegebenen Bedingungen in Kaliumpermanganat übergeht.

Calcium. Das Filtrat von Schwefelmangan wird behufs Verjagens des überschüssigen Schwefelammoniums eingedampft, die concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, von etwa ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und in der Siedehitze mit Ammoniak und Ammoniumoxalat in gelindem Ueberschusse versetzt. Der dadurch erzeugte weisse, krystallinische Niederschlag besteht aus Calciumoxalat.

Magnesium. Man filtrirt die Flüssigkeit, sobald der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, und versetzt eine Probe des Filtrats mit Natriumphosphat, etwas Salmiak und überschüssigem Ammoniak. Ein bei dem Reiben mit einem Glasstabe sich abscheidender weisser, krystallinischer Niederschlag besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat.

Alkalimetalle. Der Rest der auf Magnesium geprüften Flüssigkeit wird, gleichgültig, ob darin Magnesium gefunden wurde oder nicht, zur Trockne verdampft und der Rückstand zum Verjagen der vorhandenen Ammoniakverbindungen gelinde geglüht.

1. Wenn kein Magnesiumsalz vorhanden, so besteht ein etwa erhaltener glühbeständiger Rückstand aus Alkalimetallsalzen. Derselbe wird in der weiter unten erläuterten Weise auf die Anwesenheit von Kaliumsalzen geprüft.

2. Wenn man Magnesiumsalze gefunden hat, so wird der geglühte Rückstand mit heissem Wasser übergossen, die Flüssigkeit mit Baryumhydratlösung im gelinden Ueberschusse versetzt, kurze Zeit erhitzt und darauf von dem Niederschlage abfiltrirt. Aus dem Filtrat fällt man in der Siedehitze das überschüssige Baryumhydrat durch Ammoniumcarbonat, filtrirt von dem Baryumcarbonatniederschlage ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, indem man schliesslich etwas Salzsäure hinzufügt, und glüht den aus Alkalimetallsalzen bestehenden Rückstand gelinde.

Natrium. Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Rückstand von Alkalimetallsalzen wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung von Staubtheilchen (Kohlenpartikelchen) abfiltrirt und eine Probe davon an einem ausgeglühten Platindraht in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners oder in eine Spiritusflamme gebracht. Gelbfärbung zeigt Natrium an. Die natürlichen Wässer enthalten fast ohne Ausnahme so viel Natriumverbindungen (Kochsalz), um an dieser Stelle eine gelbe Flammenreaction zu veranlassen.

Ist Natrium in nicht allzu geringer Menge vorhanden, so kann man es nachweisen, wenn man einen Theil der neutral oder alkalisch reagirenden Lösung der Alkalisalze mit einigen Tropfen einer Lösung von saurem, pyroantimonsaurem Kalium versetzt, welches einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von saurem, pyroantimonsaurem Natrium hervorruft. Reiben der Glaswand mit einem Glasstabe beschleunigt das Eintreten der Reaction.

Kalium. Zur Prüfung auf Kalium verfährt man auf folgende Weise:

a) Ein Theil der concentrirten Lösung des aus Alkalimetallsalzen bestehenden Rückstandes wird mit etwas concentrirter Salzsäure, Platinchlorid und dem dreifachen Volum Alkohol versetzt. Ein dadurch hervorgerufener gelber Niederschlag besteht aus Kaliumplatinchlorid.

b) Ein anderer Theil der Lösung wird tropfenweise mit Weinsäure versetzt. Ein beim Reiben mit einem Glasstabe entstehender Niederschlag, dessen Ausscheidung durch Zusatz weniger Tropfen von Natriumacetatlösung befördert wird, besteht aus Weinstein (saurem, weinsaurem Kalium).

Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, die qualitative Prüfung des Wassers auf einige aussergewöhnliche mineralische Verunreini-

gungen zu erläutern, welche unter Umständen bei der Wasseruntersuchung in Frage kommen. Verbindungen des Bleies, Kupfers und Zinks gelangen in Spuren zuweilen aus Leitungsröhren in das Wasser; in industrielle Abwässer gehen in Ausnahmefällen kleine Mengen von arseniger Säure oder Arsensäure über.

Prüfung auf Blei, Kupfer und Zink.

Man versetzt etwa ein Liter Wasser mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction und dampft diese Wassermenge auf circa 200 ccm ein. Durch die concentrirte saure Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet und ein dabei entstehender schwarzer Niederschlag auf Blei und Kupfer geprüft.

Blei und Kupfer. Man bringt zu dem Ende den Niederschlag vom Filter in eine Porcellanschale und erwärmt ihn darin gelinde mit einer kleinen Menge concentrirter reiner Salpetersäure, in welcher er sich unter Schwefelabscheidung löst. Die filtrirte, klare Flüssigkeit wird durch Abdampfen von überschüssiger Salpetersäure befreit. Den Rückstand nimmt man in wenig Wasser auf.

Blei. Die wässerige Lösung wird mit Schwefelsäure und wenig Alkohol versetzt. Eine weisse, krystallinische Fällung besteht aus Bleisulfat, welches durch Schwefelammonium in schwarzes, unlösliches Schwefelblei zurückverwandelt wird.

Kupfer. Das Filtrat von Bleisulfat theilt man in zwei Theile.

a) Den einen Theil übersättigt man mit Ammoniak; intensive Blaufärbung, von gebildetem Kupferoxydammoniak herrührend, zeigt Kupfer an.

b) Den anderen Theil versetzt man mit gelbem Blutlaugensalz. Bei Anwesenheit von Kupfer entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Kupferferrocyanid.

Zink. Die eventuell vom Schwefelblei oder Schwefelkupfer abfiltrirte, bezw. die mit Schwefelwasserstoff gesättigte, salzsaure Flüssigkeit wird mit einem geringen Ueberschusse von Natriumacetat versetzt, damit die Salzsäure vollständig gebunden und dafür Essigsäure in Freiheit gesetzt werde. Man leitet darauf nochmals Schwefelwasserstoff durch die Lösung.

Die Bildung eines weissen Niederschlages deutet auf die Anwesenheit von Zink, welches unter den angegebenen Bedingungen als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink abgeschieden wird.

Um das Zink mit Sicherheit nachzuweisen, löst man den Niederschlag in concentrirter Salzsäure. Ammoniak oder Natronlauge fällen aus dieser Lösung bei vorsichtigem Zusatz Zinkhydrat,

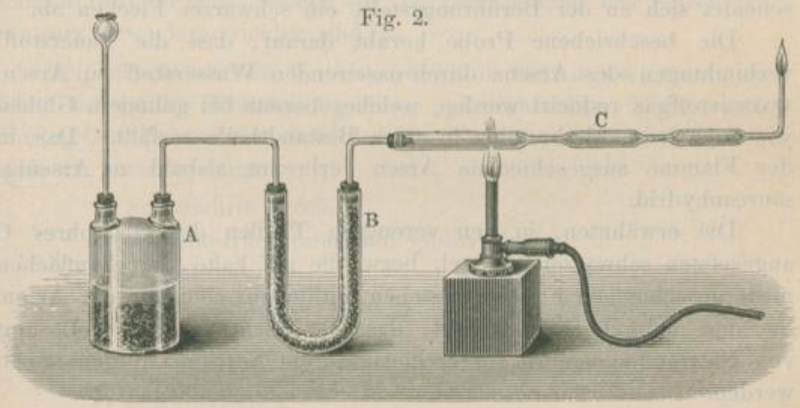
welches sich in einem Ueberschusse beider Fällungsmittel löst. Schwefelammonium ruft in der ammoniakalischen oder alkalischen Lösung eine weisse Fällung von Schwefelzink hervor.

Das Zink zinkhaltiger Wässer geht gewöhnlich in den beim Kochen entstehenden Niederschlag über. Soll dieser direct auf Zink geprüft werden, so versetzt man die Auflösung desselben in verdünnter Essigsäure mit Schwefelwasserstoffwasser; eine dadurch erzeugte weisse Fällung besteht aus Schwefelzink.

Prüfung von Abwässern auf arsenige Säure, bezw. Arsensäure.

Dieselbe geschieht in dem Apparate von Marsh. Die Einrichtung desselben ist aus der nebenstehenden Skizze (Fig. 2) er-

Fig. 2.



sichtlich. *A* ist ein Wasserstoffentwickler, *B* ein Chlorcalciumrohr zum Trocknen des Wasserstoffgases und *C* eine mehrfach ausgezogene, in eine rechtwinkelig gebogene Spitze auslaufende Röhre aus schwer schmelzbarem, bleifreiem Glase. Man entwickelt in *A* aus Stückchen reinen Zinks und verdünnter Schwefelsäure, zweckmässig unter Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung, einen ruhigen Wasserstoffstrom und erhitzt, sobald die Luft vollständig aus dem Apparate verdrängt ist, die Röhre *C* vor der ersten verengten Stelle mit einer nicht leuchtenden Gas- oder Spiritusflamme gelinde zum Glühen. Wenn nach Verlauf einer halben Stunde innerhalb der ersten, dem Wasserstoffentwickler zugewandten Verengung des Glasrohres *C* kein schwarzer Anflug sich abgesetzt hat, so ist der entwickelte Wasserstoff arsenfrei und der Apparat zur Anstellung der Arsenprobe geeignet. Man giesst sodann durch das