Trichterrohr des Wasserstoffentwicklers *A* nach und nach, indem man mit 5 ccm beginnt, bis zu 30 ccm des zu prüfenden, unfiltrirten Wassers ein. Setzt sich einige Zeit darauf hinter der geglühten Stelle ein schwarzer, spiegelnder Anflug in dem verengten Theile des Rohres *C* ab, so wird dadurch die Anwesenheit von arseniger Säure, bezw. Arsensäure, in dem geprüften Wasser angezeigt. Die Glasröhre *C* ist wiederholt ausgezogen, um darin mehrere gesonderte Arsenspiegel hervorrufen zu können. Das aus der Röhre tretende Wasserstoffgas wird angezündet. Sind etwas erheblichere Mengen von Arsen zugegen, so verbrennt das arsenhaltige Gas mit bläulichweisser Flamme, eventuell auch unter Ausstossung weisser Dämpfe von Arsenigsäureanhydrid. Unterbricht man das Glühen des Rohres, so tritt diese Erscheinung deutlicher ein. Hält man sodann in die Flamme kurze Zeit eine kalte Porcellanfläche, so scheidet sich an der Berührungsstelle ein schwarzer Flecken ab.

Die beschriebene Probe beruht darauf, dass die Sauerstoffverbindungen des Arsens durch nascirenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoffgas reducirt werden, welches bereits bei gelindem Glühen wie auch beim Verbrennen in seine Bestandtheile zerfällt. Das in der Flamme ausgeschiedene Arsen verbrennt alsbald zu Arsenigsäureanhydrid.

Die erwähnten, in den verengten Theilen des Glasrohres *C* angesetzten schwarzen Spiegel, bezw. die auf kalte Porcellanflächen niedergeschlagenen Flecken bestehen mithin aus elementarem Arsen. Sie sind dadurch charakterisirt, dass sie leicht von einer Lösung von Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natrium) aufgenommen werden.

IV.

Quantitative Prüfung des Wassers.

In der Einleitung haben wir erläutert, wie überaus mannigfaltig die chemische Beschaffenheit der reinen und der verunreinigten natürlichen Wässer sein kann hinsichtlich der Natur und der Mengenverhältnisse der in ihnen auftretenden Stoffe. Da die Beurtheilung eines zur chemischen Untersuchung gelangenden Wassers

sich hauptsächlich nach diesen Mengenverhältnissen richtet, so entfällt auf deren genaue Ermittelung der Hauptwerth der Untersuchung, während die qualitative Prüfung grossentheils nur dem Zwecke dient, die Natur der vorhandenen chemischen Bestandtheile aufzuklären.

Je nach der Herkunft eines Wassers und nach der Fragestellung über seine Verwendung hat die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile einen unterschiedlichen Werth. Während es bei der Analyse von Mineralwässern wünschenswerth erscheint, den Gehalt der sämmtlichen, quantitativ fassbaren, chemischen Bestandtheile in Zahlen anzugeben, um von ihrer Zusammensetzung ein möglichst vollständiges Bild zu bekommen, genügt bei der Analyse von Genuss- und Brauchwässern, oder von gereinigten und ungereinigten Abwässern meistentheils die Gewichtsbestimmung derjenigen Bestandtheile, welche für die Beurtheilung des betreffenden Wassers besonders wichtig sind [1]).

Bei der chemischen Untersuchung von Genusswässern sind daher neben der Feststellung ihrer physikalischen Eigenschaften (Farbe, Geruch etc.) die nachfolgenden Bestimmungen stets in erster Linie zu berücksichtigen:

1) Suspendirte Stoffe,
2) Abdampfrückstand und Glühverlust,
3) Härte,
4) freies Ammoniak und Albuminoidammoniak,
5) Chlor,
6) Salpetersäure und salpetrige Säure,
7) Schwefelsäure,
8) Oxydirbarkeit durch Kaliumpermanganat.

Es ist selbstverständlich, dass in manchen Fällen, für die nähere Charakterisirung eines Genusswassers, die quantitativen Bestimmungen von Eisen, Kohlensäure, in selteneren Fällen auch der Alkalien und des absorbirten Sauerstoffs erwünscht sein können und dass Verunreinigungen, wie Blei, Kupfer, Schwefelwasserstoff u. dergl., wenn sie sich vorfinden, ebenfalls quantitativ zu bestimmen sind.

Die Verwendbarkeit eines Wassers in Gewerbe und Industrie kann in Frage gestellt sein durch einen zu hohen Gehalt an Kalk, Magnesium, Eisen, Chlor oder sonstigen eventuell betriebsstörenden Bestandtheilen, welche bei der Untersuchung eines

---

[1]) Man vergleiche darüber den die Beurtheilung der chem. Befunde behandelnden Abschnitt.

für derartige Zwecke bestimmten Wassers deshalb zunächst ins Auge zu fassen sind.

F. Fischer[1]), welcher sich eingehend mit der Untersuchung von Schmutzwässern und deren Reinigung befasst hat, schlägt vor, bei der Untersuchung sowohl der ungereinigten als — bei Kläranlagen — der gereinigten Abwässer (und des hierbei entstandenen Niederschlages) folgende Bestimmungen vorzunehmen:

1) Trockenrückstand bei 110°,
2) Glühverlust des Trockenrückstandes,
3) Chlor (als Controle),
4) Schwefelsäure,
5) Kalk und Magnesia,
6) Phosphorsäure,
7) Stickstoff als Nitrate und Nitrite,
   — als Ammoniak,
   — gesammt (nach Kjeldahl),
8) organische Substanz (durch Chamäleon, unter Umständen auch Kohlenstoff mit Chromsäure[2]) und mikrosk. Prüfung),
9) Alkalität, freie Säuren, Metalle, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure u. dergl.

„Die Bestimmungen 1) bis 5) sollten jedesmal, 7) und 8) überall da, wo organische Abfälle in Frage kommen, ausgeführt werden, während z. B. bei Sodafabriken statt dessen die Bestimmungen unter 9) auszuführen sind; 6) hat Bedeutung für die Beurtheilung des Düngewerthes.“

Ausser den Säuren und Metallen, deren qualitative und quantitative Prüfung wir in diesem Werke beschrieben haben, können in Ausnahmefällen bei der Untersuchung gewerblicher und industrieller Abwässer, sowie natürlicher und künstlicher Mineralwässer verschiedene andere Säuren und Basen in Betracht kommen, wie Rhodanwasserstoffsäure, Quecksilber, Antimon, Zinn etc. Da ihr Auftreten in derartigen Wässern im Allgemeinen ein verhältnissmässig seltenes ist, so haben wir von deren Aufnahme in das vorliegende Werk Abstand genommen und verweisen für Fälle, wo ihr Nachweis geführt werden soll, auf die vortreffliche „Anleitung zur qualitativen und zur quantitativen chemischen Analyse“ von R. Fresenius.

Im Folgenden sind die wichtigsten quantitativen Methoden beschrieben, deren man sich zur Zeit bei der Untersuchung der ver-

---

[1]) Das Wasser etc. Berlin 1891, S. 274 und Zeitschrift f. angew. Chem. 1890, S. 64 u. 694.

[2]) Methode von Wolff, Degener und Herzfeld.

schiedenartigsten Wässer bedient. Wir schicken denselben die Beschreibung einiger zum Trocknen von Abdampfrückständen und Niederschlägen bestimmter Apparate voraus.

Apparate zum Trocknen und Reguliren der Temperatur beim Trocknen.

Als Trockenapparate dienen Luftbäder, sowie doppelwandige Metallbehälter, zwischen deren Doppelwandungen eine Flüssigkeit erhitzt wird.

Man kann als Luftbad jeden aus starkem Kupfer- oder Eisenblech gefertigten, hart gelötheten Behälter benutzen, welcher mit einer verschliessbaren Oeffnung, einer Vorrichtung zum Einschieben einer oder mehrerer durchlöcherter Metallplatten zur Aufnahme der zu trocknenden Gegenstände und einem geeigneten Tubus zum Einführen des Thermometers versehen ist.

Die Behälter werden direct durch einen untergestellten Brenner auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

Diese einfachen Apparate haben jedoch die Nachtheile, dass bei dem Erhitzen derselben viel Wärme unnütz verloren geht, dass die Luft im Inneren an verschiedenen Stellen erheblich verschiedene Wärmegrade zeigt, dass es namentlich zur Zeit des wechselnden Gasdruckes andauernder Aufmerksamkeit auf das Thermometer und mehrfachen Verstellens des Gashahnes bedarf, um an einer bestimmten Stelle — da wo der zu trocknende Gegenstand sich befindet — eine einigermaassen gleichartige Temperatur zu erhalten, und endlich, dass der Boden der Behälter an der Heizstelle nach einiger Zeit durchbrennt.

Ersparniss an Gas und eine gleichmässigere Erwärmung erzielt man dadurch, dass man die Luftbäder doppelwandig construirt, die äusseren Wandungen mit einem unverbrennlichen, die Wärme schlecht leitenden Material (Asbestplatten) bekleidet und die heissen Verbrennungsgase zwischen den Doppelwänden passiren, also den Heizraum davon umspülen lässt.

Den durch Aenderungen des Gasdruckes bewirkten Temperaturschwankungen begegnet man dadurch, dass man entweder in die Gasleitung einen Gasdruckregulator einschaltet oder das Luftbad mit einem Wärmeregulator versieht.

Von beiden Regulatoren sind sehr verschiedene Constructionen in Anwendung gekommen.

Das Princip, nach welchem die meisten Gasdruckregulatoren construirt worden sind, ist das folgende:

Das Gas der Leitung tritt entweder unter eine mit Quecksilber oder Glycerin unten abgesperrte Glocke oder in einen geschlossenen Raum, dessen obere Wandung aus einer elastischen, schlaff gespannten, gasdichten Membran besteht. In die Glocke oder den soeben erwähnten abgeschlossenen Raum ragt die Gasableitungsröhre hinein. Die Glocke oder die elastische Membran ist mit einem Gewichte belastet, welches dem gewünschten Gasdrucke genau das Gleichgewicht hält. In Verbindung mit der Glocke oder der elastischen Membran steht ein Kugel- oder Kegelventil, welches den Bewegungen der einen oder anderen folgt und dazu dient, die obere Oeffnung der Gaszuleitungsröhre zu verengen, beziehungsweise ganz abzuschliessen. Der eine oder andere Fall tritt ein, sobald in Folge steigenden Gasdruckes die Glocke oder Membran gehoben wird, und das Ventil öffnet sich erst wieder, sobald aus dem oberhalb desselben befindlichen Raume unter dem ausschliesslich von den aufgelegten Gewichten abhängigen Drucke eine genügende Menge Gas ausgetreten ist, um ein Sinken der Glocke bezw. Membran zu bewirken.

Diese Apparate sind bei möglichst niedrigem Drucke in den Leitungsröhren auf den gewünschten Druck einzustellen.

Der Membran-Gasdruckregulator von S. Elster und der Glycerin-Gasdruckregulator von Moitessier sind empfehlenswerthe Apparate.

Die Wärmeregulatoren werden meist nach folgendem Princip construirt:

Man erhitzt in dem Luftbade ein durch Quecksilber abgesperrtes Luftvolum und lässt durch die sich ausdehnende Luft eine Quecksilbersäule heben. In die gehobene Quecksilbersäule taucht das am unteren Ende schräg abgeschnittene Gaszuleitungsrohr, so dass das Austreten von Gas aus demselben in dem Maasse verlangsamt wird, als das abgesperrte Luftvolum sich mit steigender Temperatur des Luftbades ausdehnt und dem entsprechend die Quecksilbersäule hebt. Aus dem über der gehobenen Quecksilbersäule befindlichen Raume führt ein Gasableitungsrohr zu dem Brenner, welcher das Luftbad heizt. Der verminderte Gasaustritt bewirkt, dass die Flamme des Brenners kleiner wird und demgemäss die Temperatur im Inneren des Luftbades sinkt.

Die Einrichtung von zwei Wärmeregulatoren, welche zur Zeit vielfach angewendet werden, ist aus den beigedruckten Zeichnungen ersichtlich.

Wärmeregulator Nr. 1 (Fig. 3). *A* ist ein Glasbehälter, welcher durch ein bei *bb* eingeschmolzenes Glasrohr bbb_1 in zwei

Abtheilungen getheilt wird und dessen untere Abtheilung man theilweise mit Quecksilber füllt. Es wird dadurch die Luft bei *c* abgesperrt. Bringt man den Apparat in das geheizte Luftbad, so wird durch die sich ausdehnende Luft ein Theil des Quecksilbers durch das Rohr $b_1 a$ in die obere Abtheilung des Behälters *A* gedrückt. Die obere Abtheilung ist mit einem Kork verschlossen, in welchem ein mit Schraubengewinde versehenes, unten schief abgeschnittenes Metallrohr *d* steckt. Das obere Ende desselben ist conisch abgeschliffen, und auf dasselbe passt luftdicht das zweimal gebogene Gaszuleitungsrohr *B*, welches bei *e* mit einem Hahn versehen und durch einen Kautschukschlauch mit dem Ableitungsrohr *f* des Behälters *A* verbunden ist. Man senkt den Behälter *A* in das Luftbad, öffnet den Hahn *e* und schraubt das Rohr *d* so weit in die Höhe, dass das Gas ungehindert sowohl durch den Behälter *A*, als auch den Hahn *e* nach dem zum Brenner führenden Schlauch *h* gelangen kann. Man schliesst sodann mittelst eines Quetschhahnes für einige Minuten den Kautschukschlauch *g*. In diesem Falle kann das Gas nur durch den Hahn *e* austreten. Man regulirt denselben so, dass der Brenner eine kleine, nicht zurückschlagende, zum Heizen des Luftbades aber ungenügende Flamme giebt. Nachdem man den auf dem Schlauche *g* sitzenden Quetschhahn geöffnet hat, erhitzt man das Luftbad einige Grade über die gewünschte Temperatur und schraubt das Rohr *d* alsdann so weit hinunter, dass die untere Oeffnung desselben von dem Quecksilber beinahe abgeschlossen wird. Die Quecksilbersäule sinkt und es tritt in Folge dessen eine grössere Menge Gas aus, sobald die Temperatur im Inneren des Luftbades um einige Grade zurückgegangen ist. Die dadurch stärker werdende Flamme ersetzt alsbald den Temperaturverlust und das soeben erläuterte Spielen der Quecksilbersäule beginnt von Neuem. Es gelingt auf diese Weise, die Temperatur im Inneren des Luftbades innerhalb weniger Grade beliebig lange constant zu halten; die Temperatur bleibt immer einige Grade unter derjenigen, von welcher man ausgegangen ist.

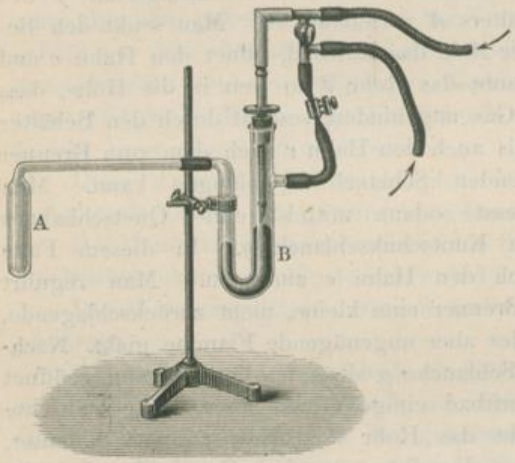
Fig. 3.

Der soeben beschriebene Apparat hat den Nachtheil, dass das darin befindliche Quecksilber nach einiger Zeit verschmutzt, besonders wenn man den Regulator zum Constanthalten höherer Temperaturen (150 bis 280°) anwendet. Die auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmenden festen Partikelchen verstopfen mehr oder

weniger die untere schiefe Oeffnung des Rohres *d* und beeinträchtigen dadurch das normale Functioniren des Apparates, ein Uebelstand, welcher sich um so fühlbarer macht, als die untere Abtheilung des Behälters *A* nicht ganz leicht zu reinigen ist. Diese Nachtheile vermeidet die folgende Vorrichtung.

Wärmeregulator Nr. 2 (Fig. 4). *A* ist eine unten zugeschmolzene, oben ausgezogene und im ausgezogenen Theile rechtwinkelig gebogene Glasröhre, welche in das Luftbad gesenkt wird. *B* eine U-Röhre aus Glas, deren einer Schenkel ebenfalls ausgezogen und rechtwinkelig umgebogen ist. *B* füllt man theilweise mit Quecksilber und verbindet die ausgezogenen Enden von *A* und *B* mittelst eines guten Kautschukschlauches. Der ausgezogene Theil von *A* und alle übrigen Theile des Regulators befinden sich ausserhalb des Luftbades. Der ausgezogene Theil von *A* muss so lang sein, dass das Ende desselben vom Luftbade aus nicht mehr wesentlich erwärmt wird, da die Kautschukverbindung von *A* und *B* nur unter diesen Bedingungen längere Zeit luftdicht schliesst. Man sorgt dafür, dass die Enden der beiden Glasröhren innerhalb des Kautschukverbindungsstückes einander möglichst genähert werden. Der nicht ausgezogene Schenkel des U-Rohres ist genau mit denselben Vorrichtungen wie die obere Abtheilung von *A* des unter Nr. 1 beschriebenen Wärmeregulators versehen. Das abgesperrte Luftvolum befindet sich in *A*, den verengten Verbindungsröhren und dem ausgezogenen Schenkel des U-Rohres *B*. Um ein plötzliches Abkühlen und Zusammenziehen der abgekühlten Luft in den ausserhalb des Luftbades befindlichen Theilen des Apparates durch Luftzug zu verhindern, sind diese Theile mit Asbestpapier mehrfach fest umwickelt. Das Functioniren des Regulators ist nach den gegebenen Erläuterungen ohne Weiteres verständlich. Das ausserhalb des Luftbades befindliche Quecksilber wird nicht so leicht schmutzig,

Fig. 4.

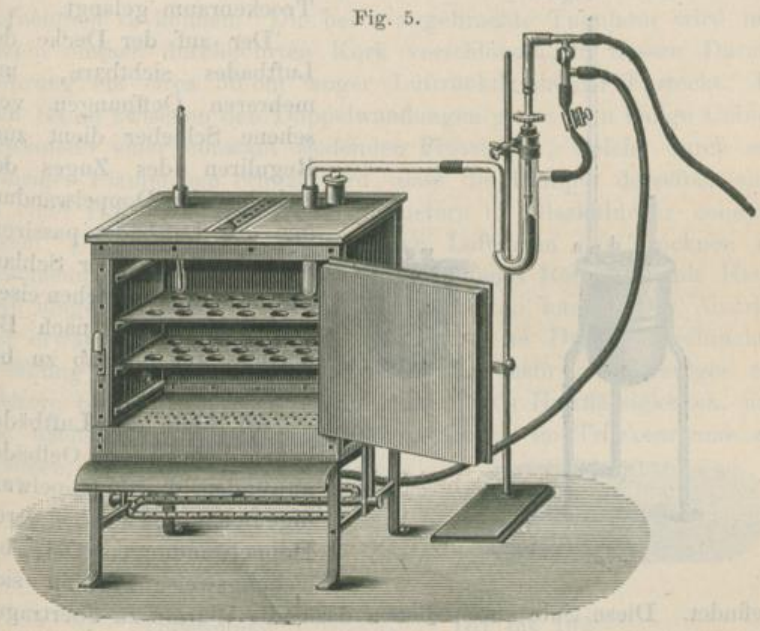


und der Apparat lässt sich, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, leicht reinigen.

Die Empfindlichkeit der beiden beschriebenen Wärmeregulatoren lässt sich noch dadurch steigern, dass man nach dem Vorschlage von Lothar Meyer[1]) in das abgesperrte Luftvolum eine kleine Menge einer Flüssigkeit bringt, deren Siedepunkt circa 30° unter der innezuhaltenden Temperatur liegt.

Um zu verhüten, dass der Boden eines Luftbades an einer Stelle schnell durchbrenne, vertheilt man die Wärmezufuhr und

Fig. 5.



wendet an Stelle eines einstrahligen Brenners einen Kronen- oder Schlangenbrenner an. Die beiden zuletzt genannten Brennerarten sind wie die Bunsenbrenner mit einer Vorrichtung versehen, welche gestattet, dem Gase Luft beizumischen und dadurch die Flammen nichtleuchtend zu machen; das mit Luft gemengte Gas strömt dabei aus vielen Oeffnungen eines kreis- und schlangenförmig gebogenen Gasrohres aus.

Die obenstehende Zeichnung (Fig. 5) giebt die Totalansicht eines doppelwandigen, mit Schlangenbrenner geheizten Luftbades,

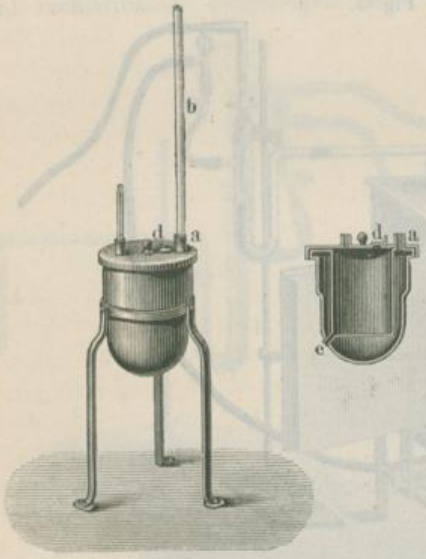
---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **16** (1883), 1088.

welches durch eine seitlich angebrachte, doppelwandige, aussen durch eine Asbestplatte gut isolirte Thüre zu verschliessen ist. In der Decke des Kastens befindet sich eine Oeffnung zum Einsenken des Thermometers, eine zweite, welche für die Aufnahme des Wärmeregulators bestimmt ist, und eine dritte mit Schieber versehene Oeffnung zum Reguliren des Luftzuges im Trockenraume.

Der Boden des Kastens besteht aus mehreren, dicht über einander angebrachten Metallplatten, zwischen welchen die seitlich eintretende Luft sich hin und her bewegt und so vorgewärmt wird, bevor sie in den eigentlichen Trockenraum gelangt.

Fig. 6.



Der auf der Decke des Luftbades sichtbare, mit mehreren Oeffnungen versehene Schieber dient zum Reguliren des Zuges der zwischen den Doppelwandungen des Luftbades passirenden Heizgase. Der Schlangenbrenner ist zwischen eisernen Schienen je nach Bedürfniss auf und ab zu bewegen.

An Stelle der Luftbäder kann man auch Oelbäder anwenden, d. h. doppelwandige Behälter, zwischen deren Doppelwandungen Oel, beziehungsweise Paraffin sich befindet. Diese Substanzen dienen dazu, die Wärme zu übertragen und gleichmässig zu vertheilen. Die Oelbäder haben den Luftbädern gegenüber den Nachtheil, dass sie leicht verschmutzen, bei höheren Temperaturen nach kurzer Zeit undicht werden, qualmen u. s. f.

Neuerdings werden zum Trocknen bei constanten höheren Temperaturen als 100° vielfach Apparate benutzt, welche nach dem Princip der bekannten Wasserbäder construirt sind, d. h. in denen zwischen den Doppelwandungen eines Metallbehälters eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte im gelinden Kochen erhalten wird. Will man bei derartigen Apparaten als Wärmeüberträger Flüssigkeiten verwenden, deren Siedepunkt höher als 150° liegt, so empfiehlt es sich, bei Herstellung der doppelwandigen Metallbehälter Löthstellen nach Möglichkeit zu vermeiden, da sonst selbst bei An-

wendung von Hartloth der Apparat leicht undicht und unbrauchbar wird.

Eine sehr einfache Vorrichtung, welche sich vortrefflich bewährt, hat Victor Meyer[1]) empfohlen.

Es ist das ein doppelwandiger, aus getriebenem Kupfer gefertigter, durch einen einfachen Deckel verschliessbarer Kessel, dessen Einrichtung ohne Weiteres aus den nebenstehenden Skizzen (Fig. 6) (Totalansicht und Verticalschnitt) erhellt.

Der Trockenraum ist gross genug, um bequem eine Platinschale von 7 cm Durchmesser, oder einen grösseren Tiegel u. s. f. aufnehmen zu können. Die bei *a* angebrachte Tubulatur wird mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen, in dessen Durchbohrung ein circa 50 cm langer Luftrückflusskühler *b* steckt. In den Raum zwischen den Doppelwandungen giesst man einige Cubikcentimeter einer constant siedenden Flüssigkeit, welche durch ein winziges Flämmchen erhitzt wird, dass die Dämpfe derselben sich in einer Höhe von mehreren Centimetern im Glaskühlrohr condensiren. Um durch einen aufsteigenden Luftstrom das Trocknen zu beschleunigen, ist bei *c* ein beiderseits offenes Röhrchen mit Hartloth eingefügt, durch welches Luft eintreten kann. Der Austritt der erwärmten Luft geschieht durch eine im Deckel angebrachte Oeffnung, welche durch einen Schieber *d* mehr oder weniger erweitert, bezw. geschlossen werden kann. Als Heizflüssigkeiten, um die nachstehend verzeichneten Temperaturen im Trockenraume zu erzielen, empfiehlt Victor Meyer:

Wasser	97°
Toluol	107°
Xylol	136°
Anisöl	150°
Theercumol	161 bis 162°

und für Temperaturen über 200° Naphtalin.

Zum Trocknen des Abdampfrückstandes von Wässern bei 170 bis 180° eignet sich vortrefflich Anilin, das die Temperatur der Luft im Trockenraume je nach der Stellung des den Luftzug regelnden Schiebers auf 174 bis 178° erhält.

Der Apparet hat allerdings den Nachtheil, dass man darin bequem immer nur eine Schale erhitzen kann. Die Heizflüssigkeiten müssen völlig rein sein, da Gemische verschieden siedender Flüssigkeiten je nach der Grösse der Gasflamme natürlich verschiedene Temperaturen geben. Bei Anwendung leicht veränderlicher Heiz-

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18 (1885), 2999.

flüssigkeiten, wie z. B. von Anilin, ist es nothwendig, den Behälter von Zeit zu Zeit zu entleeren und denselben gründlich zu reinigen.

Man kann bei Benutzung eines solchen Apparates Wärmeregulatoren vollständig entbehren. Der geringe Gasconsum bei dem Gebrauche desselben ist ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vortheil, so dass es sich unter Umständen lohnt, mehrere solcher kleiner Apparate an Stelle eines grösseren Luftbades von immer complicirterer Construction aufzustellen, wenn mehrere Bestimmungen gleichzeitig auszuführen sind.

Will man aus einem der früher erörterten Gründe den Abdampfrückstand eines Wassers bei einer bestimmten, über 100° liegenden, Temperatur trocknen und dabei rasch zu einem constanten Gewichte gelangen, so ist eine gute Trockenvorrichtung unentbehrlich [1]). Wir haben daher die Trockenapparate etwas ausführlicher beschrieben, um so mehr, als sie auch bei vielen anderen Bestimmungen Verwendung finden.

I. Bestimmung der suspendirten Substanzen.

2000 bis 3000 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche gebracht, welche von dieser Flüssigkeitsmenge vollständig angefüllt wird. Man verstöpselt die Flasche und stellt sie zum Absetzen der suspendirten Substanzen mehrere Tage an einem kühlen Orte bei Seite. Danach filtrirt man das Wasser durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter von aschenfreiem, sog. schwedischen Filtrirpapier, spült den in der Flasche befindlichen Absatz mit den letzten Resten des Wassers auf das Filter und wäscht mit destillirtem Wasser nach. Das Filter wird bei 100° C. getrocknet und, nachdem man es im Exsiccator hat erkalten lassen, gewogen.

Will man die Menge der im Wasser vorkommenden anorganischen suspendirten Substanzen erfahren, so bringt man den getrockneten Inhalt des Filters in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter am Platindraht, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel und glüht zuletzt bei abgenommenem Deckel bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanzen. Man befeuchtet die Masse mit kohlensaurem Ammoniak, um etwaige, beim Glühen

---

[1]) Die oben beschriebenen Apparate haben wir in vortrefflicher Ausführung von Dr. Robert Müncke, Berlin N. W., Luisenstrasse 58, bezogen. Ueber neuere Luft- und Flüssigkeitsbäder vergl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 32, 591.

gebildete Oxyde des Calciums und Magnesiums in Carbonate zurückzuverwandeln, verjagt die Feuchtigkeit, indem man die Flamme eines Gasbrenners oder eine Spiritusflamme vorsichtig unter dem Tiegel hin und her bewegt, glüht nochmals gelinde, lässt den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt.

Die suspendirten Substanzen müssen durch Absetzenlassen, bezw. Filtriren unter Anwendung eines völlig reinen Filters, aus jedem deutlich getrübten Wasser entfernt werden, bevor man zur Bestimmung der darin gelösten Stoffe schreitet. Wenn man gleichzeitig die suspendirten Substanzen auf die soeben angegebene Weise bestimmt, so versteht es sich von selbst, dass man die Waschwässer nicht mit dem Hauptfiltrat vereinigen darf.

II. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes.

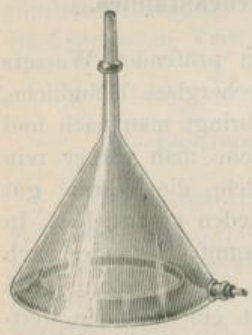
Es werden dazu 300 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers verwendet. Die in einem wohl bedeckten Becherglase befindliche, abgemessene oder abgewogene Wassermenge bringt man nach und nach in eine nicht zu kleine Platinschale, welche man vorher rein und trocken gewogen hat. Platinschalen, welche die Wärme gut leiten, sind Porcellan- oder Glasschalen entschieden vorzuziehen. In neuerer Zeit werden zur Bestimmung des Abdampfrückstandes auch vielfach Nickelschalen in Anwendung gebracht. Der äussere Rand des Becherglases wird an der Ausgussseite mit einer dünnen Fettschicht überzogen. Das Wasser lässt man an einem Glasstabe, dessen unteres Ende die Innenwand des Abdampfgefässes berührt, hinablaufen. Die zunächst nur zur Hälfte gefüllte Schale wird auf dem Wasserbade, oder anfänglich auch direct mit einer Gas- oder Spiritusflamme erhitzt. Im letzteren Falle stellt man sie so hoch über der Flamme auf, dass das Wasser unter keinen Umständen zum Kochen kommen kann. Zwischen Flamme und Schale bringt man ein oder zwei Drahtnetze an, um die Hitze mehr zu vertheilen und die Schale gleichsam in einem heissen Luftbade zu erhitzen. Unter diesen Umständen kann man die Flamme der Schale bedeutend nähern, ohne dass Sieden eintritt.

Es ist nothwendig, das Verdampfen an einem möglichst staubfreien Orte vorzunehmen. Um die verdampfende Flüssigkeit auf alle Fälle vor dem Hineinfallen von Staub zu schützen, empfiehlt es sich, über der Schale an einem Stativ einen umgekehrten Trichter aufzuhängen, dessen grösster Durchmesser den der Schale etwas übertrifft und dessen unterer Rand sich circa 3 cm über dem oberen Rande

der Schale befindet. Die Schnelligkeit des Verdampfens wird dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt. Um das lästige Abtropfen des im Inneren des Trichters verdichteten Wassers zu vermeiden, wendet man neuerdings zu diesem Zwecke Trichter an, deren Einrichtung aus untenstehender Skizze (Fig. 7) ersichtlich ist. Der Rand derselben ist nach innen umgebogen, so dass ein Bug entsteht, in welchem sich das Condensationswasser ansammelt und von wo es durch einen seitlich angebrachten Tubus abgeleitet wird. Derartige Schutztrichter werden auf Anregung von Victor Meyer und E. P. Treadwell[1]) von verschiedenen Fabrikanten in den Handel gebracht.

Beim Beginn des Erhitzens entweichen die in dem Wasser gelösten Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure) häufig in grossen Blasen. Um jedem Verlust beim Platzen derselben vorzubeugen, füllt man die Schale, wie angegeben, zunächst nur zur Hälfte mit dem zu verdampfenden Wasser. Die Entwickelung grösserer Blasen hört auf, sobald das Wasser heiss geworden ist und tritt auch nicht wieder auf, wenn man alsdann kleine Mengen des kalten Wassers allmählich hinzufügt. Man darf daher die Schale nach und nach fast vollständig auffüllen. Das verdampfte Wasser wird von Zeit zu Zeit aus dem Becherglase ersetzt. Man spült das letztere schliesslich mit wenig destillirtem Wasser aus, bringt das Spülwasser ebenfalls in die Schale und verjagt die letzten Reste des Wassers unter allen Umständen durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Die den Abdampfrückstand enthaltende Schale wird im Dampfbade bis zu constantem Gewicht getrocknet. Man lässt die Schale im Exsiccator jedesmal vollständig erkalten, bevor man zum Wägen schreitet. Man darf mit dem Trocknen erst aufhören, wenn zwei Wägungen vollständig übereinstimmende Zahlen ergeben haben.

Fig. 7.



Berechnung und Beispiel.

Das Gewicht des aus einem abgemessenen Wasserquantum erhaltenen Abdampfrückstandes wird auf 100000 Theile Wasser umgerechnet.

300 ccm Wasser gaben 0,438 g Abdampfrückstand; nach Gleichung: $300 : 0{,}438 = 100000 : x$ ($x = 146{,}0$) enthalten somit 100000 Theile Wasser = 146,0 Theile Abdampfrückstand.

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 16, 3000.

III. Bestimmung der Gesammtmenge der in dem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen Substanzen durch Trocknen des Abdampfrückstandes bei höheren Temperaturen als 100°.

Wenn man nur im Allgemeinen feststellen will, ob in einem Wasser mehr oder weniger nicht flüchtige Substanzen enthalten sind, so genügt es vollständig, den Abdampfrückstand, wie oben vorgeschrieben, bei der Siedetemperatur des Wassers bis zu constantem Gewicht zu trocknen. Da es bei Wasseruntersuchungen gewöhnlich nur auf Ermittelung dieses allgemeinen Thatbestandes ankommt, so hält die Mehrzahl der Analytiker mit Recht 100° als Trockentemperatur des Abdampfrückstandes fest.

Will man aber, ausgehend von dem Abdampfrückstande, in der weiter unten erläuterten Weise noch andere Bestimmungen ausführen, so darf man nicht ausser Acht lassen, dass der bei 100° getrocknete Rückstand zuweilen noch erhebliche Mengen eines für die Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers unwesentlichen Bestandtheiles, nämlich Krystallwasser oder hygroskopisches Wasser, enthält.

Manche der im Wasser häufiger auftretenden Salze verlieren nämlich bei 100° ihr Krystallwasser entweder gar nicht oder nur unvollständig. Das Krystallwasser wird z. B. von dem in natürlichen Wässern oft vorkommenden Gyps erst bei 110 bis 120° und von dem Bittersalze zum grösseren Theile bei 150°, vollständig aber erst bei 200° abgegeben. Amorph abgeschiedene, mineralische und organische Verbindungen halten bei 100° zuweilen noch hygroskopisches Wasser zurück.

Von dem Krystallwasser werden grössere Mengen verjagt und hartnäckig anhaftendes hygroskopisches Wasser wird vollständiger ausgetrieben, wenn man beim Trocknen die Temperatur auf 140° oder noch besser auf 180° steigert. Manche anorganische Salze, z. B. Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, halten allerdings selbst bei der zuletzt angeführten Temperatur noch wesentliche Mengen von Krystallwasser gebunden. Andererseits ist zu beachten, dass ein Theil der in dem Abdampfrückstande vorhandenen organischen Stoffe in den obigen Temperaturen bereits eine theilweise Zersetzung erleidet.

Es ist daher klar, dass man etwas andere Werthe erhalten wird, je nachdem man das Trocknen des Abdampfrückstandes bei 100°, 140° oder 180° vornimmt. Um die Grösse der dabei vor-

kommenden Schwankungen zu veranschaulichen, theilen wir im Folgenden die Ergebnisse einer grösseren Anzahl einschlägiger Versuche mit, welche auf Veranlassung von Eug. Sell[1]) im Kaiserlichen Gesundheitsamte angestellt worden sind.

Auf 100000 Theile berechnet, ergaben:

Wasser Nr.	Theile Trockenrückstände			Wasser Nr.	Theile Trockenrückstände		
	bei 100°	bei 140°	bei 180°		bei 100°	bei 140°	bei 180°
1	21,7	20,5	19,6	21	22,8	22,0	21,6
2	42,0	32,0	22,0	22	37,2	36,8	36,4
3	30,5	29,5	27,5	23	26,0	26,0	25,2
4	153,7	148,7	144,7	24	40,8	40,4	40,2
5	30,2	29,7	29,7	25	21,3	20,9	20,9
6	25,5	24,5	22,5	26	20,0	20,0	20,0
7	32,4	32,4	32,4	27	25,4	25,0	24,0
8	33,6	32,5	32,0	28	20,0	20,0	20,0
9	30,2	28,7	28,2	29	20,8	20,8	20,4
10	70,2	70,0	63,7	30	27,2	26,8	26,0
11	28,8	26,7	25,8	31	22,0	21,6	21,4
12	27,6	27,6	27,2	32	30,4	30,4	29,2
13	31,2	30,8	30,4	33	24,4	24,0	23,2
14	27,5	27,0	24,5	34	33,6	32,9	31,2
15	11,6	11,2	11,2	35	23,2	22,8	22,2
16	92,1	91,0	91,0	36	38,4	38,0	36,8
17	17,5	17,0	16,0	37	27,3	27,3	25,2
18	22,4	22,0	21,4	38	24,4	24,0	23,6
19	25,1	21,2	21,2	39	22,8	22,4	20,0
20	19,7	19,3	19,1	40	33,2	32,8	32,0

Aus den mitgetheilten Zahlen ergiebt sich, dass die bei 100°, 140° und 180° getrockneten Rückstände in der Mehrzahl der Fälle nicht sehr erhebliche, in einigen Fällen aber bedeutende Gewichtsunterschiede zeigen. Diese Unterschiede können, wie soeben erläutert wurde, durch Austreiben von Krystallwasser und hygroskopischer Feuchtigkeit, sowie durch die Verflüchtigung bezw. Zer-

[1]) Mittheilungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes 1881, 1.

setzung organischer Stoffe veranlasst sein. Nun lässt sich ohne allzu grosse Schwierigkeit durch die Analyse ermitteln (siehe Berechnung der Analysen), ob in einem gegebenen Falle krystallwasserhaltige Mineralsalze in Frage kommen. Sind diese ausgeschlossen, so darf man folgern, dass Wässer, deren Trockenrückstände bei 100°, 140° und 180° erhebliche Gewichtsunterschiede zeigen, grössere Mengen von hygroskopischen, flüchtigen, bezw. leicht zersetzlichen organischen Stoffen enthalten.

Wir werden später erläutern, dass es eine einfache und einheitliche Methode zur directen Bestimmung aller in ein Wasser übergegangenen, flüchtigen und nicht flüchtigen organischen Stoffe nicht giebt und der Natur der Sache nach nicht geben kann. Die Menge der in einem Wasser vorhandenen, nicht flüchtigen, organischen Stoffe lässt sich annähernd ermitteln, wenn man die Menge der in den Abdampfrückstand übergegangenen Mineralsalze bestimmt und das Gesammtgewicht derselben von dem Gewichte des Abdampfrückstandes abzieht (siehe Berechnung der Analysen).

Diese Methode ist allerdings mit den unvermeidlichen Fehlern der Differenzbestimmungen behaftet. Die bei der Bestimmung der einzelnen Mineralsalze begangenen kleinen Fehler können sich zum Theil aufheben, zum Theil aber auch addiren und so mehr oder weniger die Differenzbestimmung beeinflussen; auch ist dieser Weg so umständlich, dass man ihn nur selten einschlagen wird. In wichtigen Fällen, z. B. bei der erstmaligen Feststellung der Beschaffenheit eines für die Versorgung grösserer Gemeinwesen bestimmten Wassers dürfte dies dennoch angezeigt sein. Man wird sich dann immer an einen Trockenrückstand halten, aus welchem unwesentliche Bestandtheile, wie das Krystallwasser und das hygroskopische Wasser, möglichst vollständig entfernt worden sind, und mithin der Berechnung das Gewicht eines bei höherer Temperatur, nach unseren Erfahrungen zweckmässig bei 170 bis 180°, getrockneten Rückstandes selbst auf die Gefahr hin zu Grunde legen, dass bei dieser Temperatur kleine Mengen der in dem Wasser vorhandenen organischen Stoffe sich verflüchtigen oder zersetzen und in Folge dessen die Gesammtmenge der organischen Substanzen etwas zu niedrig gefunden wird.

Ausführung des Versuches. Man erhitzt den Abdampfrückstand in einem der nachstehend beschriebenen Apparate auf die gewünschte, über 100° liegende Temperatur, bezw. auf 170 bis 180°, wenn der soeben erläuterte Fall in Frage kommt, bis nach wiederholtem Erhitzen und Wägen zwei Wägungen genau dieselben

Werthe liefern. Vor jedesmaligem Wägen lässt man die Schale im Exsiccator vollständig erkalten.

Die gefundenen Werthe werden wie unter II. (S. 72) auf 100000 Theile Wasser berechnet.

IV. Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen der bei 170 bis 180° getrocknete Abdampfrückstand beim Glühen an der Luft erleidet.

Wenn man den bei 170 bis 180° getrockneten Abdampfrückstand eines Wassers glüht, so gehen die letzten Reste etwa darin vorhandenen Krystallwassers fort, etwaige Salze organischer Säuren mit mineralischer Basis werden in Carbonate umgewandelt und andersartige organische Substanzen verbrennen vollständig. Nitrate und Nitrite werden, zumal bei gleichzeitiger Anwesenheit organischer Stoffe, zerstört und Sulfate erleiden in einem solchen Falle ebenfalls eine theilweise Zersetzung. Bei starkem Glühen können sich auch Antheile von etwa vorhandenen Alkalimetallchloriden verflüchtigen und andere Chloride in basische Chloride übergehen.

Der Gewichtsverlust des Abdampfrückstandes beim Glühen wird durch die Gesammtheit dieser Processe bedingt. Aus dem Glühverlust kann mithin keineswegs, wie früher zuweilen angenommen wurde, ein zuverlässiger Rückschluss auf die Menge der in einem Wasser befindlichen, nicht flüchtigen, organischen Stoffe gezogen werden. Der annähernde Gehalt eines Wassers an diesen Substanzen ergiebt sich daraus nur dann, wenn der Abdampfrückstand Nitrate, Sulfate und grössere Mengen von Chloriden nicht enthält. Auf genaue Werthe darf man auch in diesem Falle nicht rechnen, weil dabei die Umwandlung von Salzen organischer Säuren mit mineralischer Basis in Carbonate unberücksichtigt bleibt. Der Gewichtsverlust, welchen der bei 170 bis 180° getrocknete Abdampfrückstand erleidet, wird gleichwohl des Oefteren bestimmt, weil ein starker Glühverlust immerhin auf die Anwesenheit von Substanzen hindeutet, welche sich in grösserer Menge in reinen, natürlichen Wässern nicht finden.

Ausführung des Versuchs. Man glüht die Schale mit dem bei 170 bis 180° getrockneten Rückstande gelinde, bis der durch Verkohlung der organischen Substanz anfangs bräunlich bis schwarz gewordene Rückstand wieder eine weisse Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Inhalt der Schale mit

Ammoniumcarbonatlösung, um etwa gebildeten Aetzkalk in Calciumcarbonat zu verwandeln, verjagt das Wasser mit einer unter der Schale vorsichtig hin und her bewegten Gas- oder Spiritusflamme, glüht nochmals gelinde, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Die gefundenen Werthe werden wie unter II. (S. 72) auf 100000 Theile berechnet.

V. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisenoxydes und der Thonerde.

Mit der Bestimmung der Kieselsäure im Wasser verbindet man zweckmässig die Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde. Man verfährt dabei, wie folgt:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Salzsäure angesäuert, und in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne verdampft. Sind organische Substanzen zugegen, so werden dieselben durch gelindes Glühen zerstört.

1. Bestimmung der Kieselsäure.

Den trockenen Rückstand befeuchtet man mit concentrirter Salzsäure und fügt nach zehn Minuten 50 bis 80 ccm destillirten Wassers hinzu. Man rührt um, lässt das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat sich absetzen, filtrirt die klare Flüssigkeit durch ein gut anliegendes Filter, versetzt das in der Schale zurückgebliebene Kieselsäurehydrat von Neuem mit wenig concentrirter Salzsäure und fügt nach einiger Zeit nochmals destillirtes Wasser hinzu. Man lässt absetzen, bringt zuerst die klare Flüssigkeit und zuletzt auch das Kieselsäurehydrat auf das Filter und wäscht mit heissem, destillirtem Wasser aus, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrates, auf Platinblech verdampft, einen glühbeständigen Rückstand nicht mehr hinterlässt. Man trocknet das Filter zuerst im Dampfbade, sodann zweckmässig in einem Luftbade bei 110 bis 120°, bringt den leicht staubenden Inhalt des Filters vorsichtig in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter am Platindraht und lässt die Asche ebenfalls in den Tiegel fallen. Der bei dem Erhitzen des Kieselsäurehydrates entwickelte Wasserdampf führt leicht glühbeständige Partikelchen mit sich fort. Man erhitzt den Tiegel daher anfangs gelinde über der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners, steigert die Temperatur allmählich und glüht den Tiegel schliesslich kurze

Zeit über einer kleinen Gebläseflamme, da bei der auf diese Weise bewirkten Umwandlung des Kieselsäurehydrates in Kieselsäureanhydrid die letzten Reste des Wassers nur schwierig fortgehen. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Das geglühte Kieselsäureanhydrid zieht aus der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, und zwar um so leichter, je weniger hoch die Temperatur beim Glühen gesteigert worden ist; es empfiehlt sich daher, beim Wägen möglichst rasch zu verfahren.

Reines Kieselsäureanhydrid verflüchtigt sich vollständig, wenn man es in einem Platingefässe mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium erhitzt. Die aus den natürlichen Wässern abgeschiedene Kieselsäure hinterlässt bei dieser Probe zuweilen einen geringen, glühbeständigen Rückstand, welcher jedoch in den meisten Fällen zu unbedeutend ist, um eine Correctur nothwendig zu machen.

Die Kieselsäure wird ebenso wie die übrigen, im Wasser vorhandenen, Säuren als Anhydrid bestimmt. Der Kürze halber und den herrschenden Gepflogenheiten uns anpassend, lassen wir bei den analytischen Angaben die Bezeichnung „Anhydrid“ fort.

Berechnung und Beispiel.

Die Resultate werden wie unter II. auf 100 000 Theile Wasser bezogen. 500 ccm Wasser gaben 0,0185 g Kieselsäure, 100 000 Theile Wasser enthalten daher $\frac{0{,}0185 \times 100000}{500} = 3{,}7$ Theile Kieselsäure (SiO_2).

2. Gesammtbestimmung von Eisenoxyd und Thonerde.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde verwandt. Ursprünglich vorhandene Ferroverbindungen sind im Verlaufe des Versuches in Ferrisalze übergegangen. Gewöhnlich braucht man daher für diese, übrigens durch Hinzufügen eines Körnchens Kaliumchlorat leicht zu bewerkstelligende Umwandlung bei dem nachstehenden Verfahren nicht besonders Sorge zu tragen.

Man erhitzt das Filtrat in einer Porcellanschale, weniger gut in einem Becherglase, zum Sieden, fügt Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und kocht, bis der Geruch nach Ammoniak eben verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag enthält alles Eisen und alles Aluminium als Oxydhydrate. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit heissem, destillirtem Wasser ge-

waschen, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit[1]), auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt, getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Man erfährt dadurch die Gesammtmenge des in dem Wasser vorhandenen Eisenoxydes (Fe_2O_3) und der Thonerde (Al_2O_3), welche, wie bei der Kieselsäure, auf 100000 Theile Wasser bezogen wird.

a) Bestimmung des Eisens (maassanalytisch).

Will man das Eisen in dem obigen Niederschlage bestimmen, so muss man eine grössere Quantität des zu prüfenden Wassers in Arbeit nehmen; die Bestimmung geschieht dann am besten in folgender Weise:

Man löst den geglühten Niederschlag im Tiegel in einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Erwärmen, verdünnt mit destillirtem Wasser, spült die Lösung sorgfältig in ein langhalsiges Kölbchen und giebt einige Stückchen eisenfreien, reinen Zinks hinzu, um das Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren. Man unterstützt die Reaction durch Erwärmen des etwas schief gestellten Kölbchens, durch welches fortwährend Kohlensäure hindurchgeleitet wird, und lässt nach circa 15 Minuten im Kohlensäurestrome erkalten. Die Oxydullösung giesst man vom Zink in ein Becherglas ab, spült mit ausgekochtem Wasser nach, säuert gut mit Schwefelsäure an, erhitzt und lässt von einer auf $^1/_{100}$ normale Oxalsäure- oder Ferroammoniumsulfatlösung eingestellten Chamäleonlösnng so viel zufliessen, bis eben bleibende, schwache Röthung eintritt.

Hat man die Endreaction durch zu viel Permanganatlösung überschritten, so titrirt man den Ueberschuss durch $^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung zurück.

Durch nochmalige Reduction und Titration der Eisenlösung kann man die Richtigkeit des gewonnenen Resultats controliren.

Die Berechnung ergiebt sich aus folgendem Beispiel:

Der geglühte, aus Eisenoxyd und Thonerde bestehende Niederschlag von 4 Litern Wasser wurde in der vorbeschriebenen Weise behandelt. Für die Titration wurden 7,8 ccm einer Chamäleonlösung verbraucht, von welcher 10,8 ccm = 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Ferroammoniumsulfatlösung entsprachen. Nach Proportion $10{,}8 : 10 = 7{,}8 : x$ ($x = 7{,}22$) entspricht die verbrauchte Menge Kaliumpermanganatlösung 7,22 ccm $^1/_{100}$ normaler Ferroammonsalzlösung, oder, da 1 ccm dieser Lösung 0,0056 g Eisen enthält,

$$7{,}22 \times 0{,}0056 = 0{,}04043 \text{ g Eisen.}$$

---

[1]) Dieselbe kann für die gewichtsanalytische Bestimmung von Kalk und Magnesia benutzt werden.

100000 Theile Wasser enthielten sonach:

$$\frac{0{,}04043 \times 100000}{4000} = 1{,}011 \text{ Theile Eisen (Fe).}$$

Durch Multiplication dieser Zahl mit $^9/_7$ (FeO : Fe = 72 : 56 oder 9 : 7) drückt man den Eisengehalt als Oxydul aus:

$$(1{,}011 \times 9) : 7 = 1{,}30 \text{ Theile Eisenoxydul (FeO).}$$

b) Bestimmung der Thonerde.

Verrechnet man den Werth des gefundenen Eisens auf Eisenoxyd durch Multipliciren desselben mit $^{10}/_7$ ($Fe_2O_3 : Fe_2 = 160 : 112 = 10 : 7$) und zieht die Menge desselben von dem gefundenen Gesammtgewicht von Eisenoxyd und Thonerde ab, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge der vorhandenen Thonerde.

Es ist kaum nöthig, besonders darauf aufmerksam zu machen, dass man das Filtrat von dem obigen aus Eisenoxyd- und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlage dazu verwenden kann, um darin nach der Seite 103 gegebenen Anleitung Kalk und Magnesia zu bestimmen.

VI. Colorimetrische Bestimmung des Eisens.

Der Gehalt eines natürlichen Wassers an Eisen lässt sich am leichtesten auf colorimetrischem Wege bestimmen. Man führt zu dem Ende die in dem Wasser vorhandenen Eisenverbindungen zunächst sämmtlich in Ferrisalze über, indem man ein bestimmtes Volum des zu prüfenden Wassers nach dem Hinzufügen von wenig Salzsäure und von einigen Körnchen Kaliumchlorat erhitzt, bis der Geruch nach freiem Chlor völlig verschwunden ist. Das dabei verdampfte Wasser wird durch destillirtes Wasser ersetzt.

Vergleicht man nunmehr die Färbungen, welche durch gleiche Mengen einer Lösung von Kaliumferrocyanid oder von Rhodanammonium in einem abgemessenen Volum der so vorbereiteten Wasserprobe und in gleichen Volumen verdünnter Ferrisalzlösungen von verschiedenem, aber bekanntem Gehalt an Eisen hervorgerufen werden, so ergiebt sich aus einer dabei beobachteten Gleichfärbung der Wasserprobe und einer der Versuchsflüssigkeiten unmittelbar der Gehalt des geprüften Wassers an Eisen.

Verschiedene Grade der Färbung lassen sich bei dem colorimetrischen Verfahren nur dann scharf unterscheiden, wenn der Eisengehalt der Wasserproben sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt. Bei der Anwendung von Ferrocyankalium betragen diese 0,1 bis 0,5 Theile Eisen in 100000 Theilen Wassers, bei Benutzung

von Rhodanammonium 0,05 bis 0,4 Theile Eisen in 100000 Theilen Wassers [1]), fallen also nahezu mit jenen zusammen. Deshalb müssen eisenreichere Wasserproben mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt und eisenärmere soweit concentrirt werden, dass ihr Eisengehalt zwischen die bezeichneten Grenzen fällt. Im Uebrigen ist die Versuchsausführung in beiden Fällen eine analoge.

Ob Ferrocyankalium oder Rhodanammonium anzuwenden sei, richtet sich nach dem subjectiven Unterscheidungsvermögen des Analytikers für Nüancirungen der blauen oder der rothen Färbungen, welches für verschiedene Augen ein verschieden scharfes ist.

Der Einwand [2]), dass bei sehr geringem Eisengehalt die blaue Färbung des gebildeten Berlinerblaues durch die complementär wirkende gelbe Farbe der Ferrocyankaliumlösung aufgehoben werde, ist nach unseren Erfahrungen nicht stichhaltig. Beim Arbeiten mit der von uns vorgeschriebenen, stark verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz ist diese physikalische Nebenwirkung ausgeschlossen, wohl aber tritt, wenn der Eisengehalt unter das von uns als untere Grenze bezeichnete Minimum (0,1 : 100000) sinkt, die Blaufärbung in ihrer ganzen Intensität erst nach längerem Stehen ein, wesshalb jene Grenzen nach Möglichkeit einzuhalten sind.

Ausführung des colorimetrischen Verfahrens.

Der Eisengehalt der natürlichen Wässer ist häufig zu gering, um die directe Ausführung der soeben erwähnten colorimetrischen Probe zu gestatten. Um in allen Fällen zum Ziel zu gelangen, verfährt man daher zweckmässig wie folgt:

200 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm concentrirter, eisenfreier Salzsäure von 1,10 Vol.-Gew. in einer Glas- oder Porcellanschale auf etwa 50 ccm eingedampft. Man darf dann sicher sein, dass die vorhandenen Eisenverbindungen vollständig in Ferrichlorid umgewandelt sind und dass die Flüssigkeit nicht mehr überschüssiges freies Chlor enthält. Die concentrirte Flüssigkeit wird mit destillirtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Je nach dem grösseren oder geringeren, durch Vorproben leicht zu ermittelnden Eisengehalt des betreffenden Wassers wird diese Lösung entweder direct, oder ein aliquoter, mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnter Theil derselben zu der colorimetrischen Probe verwendet.

---

[1]) A. F. Jolles, Colorim. Best. von Eisen etc. Archiv für Hygiene 8, 402 (1888).

[2]) Chem. Centralblatt 1889, 1, 63.

Wenn der Eisengehalt des zu prüfenden Wassers etwas erheblicher ist, empfiehlt es sich, das Eisen immer in einem aliquoten Theile der obigen 100 ccm colorimetrisch zu bestimmen, weil man in diesem Falle leicht Controlversuche anstellen kann.

Man führt die colorimetrische Bestimmung des Eisens aus, indem man unter sonst völlig gleichen Bedingungen die gleiche Intensität der auf Zusatz von Kaliumferrocyanid oder Rhodanammonium eintretenden Färbungen entweder in gleichen Raumtheilen und gleich hohen Schichten einer titrirten Ferrisalzlösung und der vorbereiteten Wasserprobe, oder in verschiedenen Volumen und ungleich hohen Schichten beider Flüssigkeiten ermittelt.

a) Arbeiten mit gleichen Volumen.

Man bringt in einen von vier gleich weiten Cylindern aus farblosem Glase, welche von 100 ccm Wasser genau bis zu gleicher Höhe angefüllt werden und an dieser Stelle mit Marken versehen sind, die auf oben beschriebene Weise vorbereitete, 100 ccm einnehmende Wasserprobe, in den zweiten Cylinder 1 ccm, in den dritten 2 ccm und in den vierten 4 ccm einer Ferrisalzlösung, welche in 1 ccm 0,1 mg Eisen enthält[1]), versetzt die Cylinder 2, 3 und 4 mit je $^1/_2$ ccm concentrirter Salzsäure und füllt sie mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf. Man bringt alsdann in jeden der vier Cylinder 1 ccm einer Lösung von Kaliumferrocyanid (1:200), welche so verdünnt ist, dass die Färbung derselben die in den vier Cylindern eintretenden Farbreactionen nicht mehr beeinflussen kann. Man beobachtet die bei dem Umrühren mit einem Glasstabe in den vier Cylindern eintretenden Färbungen, indem man, den Cylinder mit der Wasserprobe neben einen der drei anderen Cylinder haltend, bei gleicher Beleuchtung von oben schräg durch die hohen Flüssigkeitsschichten auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Stimmt die Färbung in der Wasserprobe nicht mit der Färbung einer der drei anderen Lösungen überein, ist die Wasserprobe stärker als eine dieser Lösungen, aber schwächer als die Lösung von nächst höherem Eisengehalt gefärbt, so bereitet man sich unter Berücksichtigung dieses Thatbestandes mit Hülfe der oben erwähnten titrirten Ferrisalzlösung eine neue Vergleichsflüssig-

---

[1]) Man stellt diese Lösung her, indem man 0,898 g reinen, durch sorgfältiges Pressen zwischen Filtrirpapier von hygroskopischem Wasser befreiten, hellvioletten Eisenalaun [Kaliumferrisulfat, $Fe(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$] unter Zusatz von wenig Salzsäure in einem Liter destillirten Wassers löst. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,1 mg Eisen.

keit und fährt damit fort, bis die Wasserprobe und eine Vergleichsflüssigkeit genau dieselbe Intensität der Färbung zeigen.

Zieht man Rhodanammonium dem gelben Blutlaugensalz als Reagens vor, so stellt man sich Vergleichsflüssigkeiten her, welche in 100 ccm destillirten Wassers $^1/_2$ bis 4 ccm der Ferrisalzlösung enthalten, und ruft die Reaction unter Zusatz von 1 ccm concentrirter Salzsäure mit 2 bis 3 ccm der Rhodanlösung hervor. Zu berücksichtigen ist, dass hier wie dort die volle Intensität der Färbung bei jedem Versuche immer erst nach einigen Minuten eingetreten ist.

Berechnung: Der dabei direct gefundene Werth wird mit einem etwaigen Verdünnungscoëfficienten multiplicirt und durch die Anzahl „100 ccm Wasser", welche zum Versuche verwandt worden ist, dividirt; es ergeben sich daraus die in 100000 Theilen des untersuchten Wassers enthaltenen Theile Eisen.

Durch Multiplication der gefundenen Theile Eisen mit $^9/_7$ erfährt man die denselben entsprechenden Theile Eisenoxydul (FeO) und durch Multiplication mit $^{10}/_7$ die denselben entsprechenden Theile Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Beispiel.

400 ccm Wasser Nr. VIII wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und von 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft. Die concentrirte Flüssigkeit wurde auf 100 ccm aufgefüllt und ein Theil dieser Lösung einer Vorprüfung unterworfen, da man in dem Wasser etwas grössere Mengen von Eisen vermuthete. Es stellte sich dabei heraus, dass 10 ccm der vorbereiteten Wasserprobe von Kaliumferrocyanid stärker gefärbt wurden, als 10 ccm einer Ferrisalzlösung, welche 5 Milliontheile Eisen enthielt. 50 ccm der vorbereiteten Wasserprobe wurden daher mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Mit 1 ccm Kaliumferrocyanidlösung gab diese Flüssigkeit genau dieselbe Färbung, wie 100 ccm einer Vergleichsflüssigkeit, welche 0,37 mg Eisen enthielt.

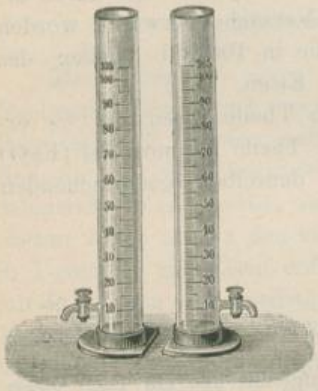
Es befinden sich daher in 100000 Theilen des Wassers Nr. VIII. $\frac{0,37 \times 2}{4} = 0,185$ Theile Eisen, entsprechend $0,185 \times {}^9/_7 = 0,24$ Theilen Eisenoxydul (FeO), oder $0,185 \times {}^{10}/_7 = 0,26$ Theilen Eisenoxyd (Fe_2O_3).

b) Arbeiten mit ungleichen Volumen.

Wenn man zwei stark verdünnte Ferrisalzlösungen, deren Eisengehalt verschieden ist, aber zwischen die oben bezeichneten Grenzen fällt, mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumferrocyanid versetzt und mit den gefärbten Flüssigkeiten zwei Glascylinder von genau gleicher Weite bis zu derselben Höhe anfüllt,

so zeigen, wie nach den gegebenen Erläuterungen ohne Weiteres verständlich ist, die beiden gleich hohen Flüssigkeitssäulen eine verschiedene Intensität der Färbung. Giesst man alsdann von der stärker gefärbten Lösung aus, bis die beiden nunmehr verschieden hohen Flüssigkeitssäulen, wenn man bei gleichartiger Beleuchtung durch dieselben auf ein untergelegtes weisses Stück Papier blickt, denselben Grad der Färbung zeigen, so sind in den beiden ungleichen Flüssigkeitsvolumen genau dieselben Mengen Eisen enthalten. Wenn man zu diesem Versuche zwei calibrirte Glascylinder benutzt, und der Eisengehalt der einen Ferrisalzlösung bekannt ist, so ergiebt sich daraus unmittelbar auch der Eisengehalt der zweiten Lösung.

Fig. 8.



Andere Substanzen, deren Lösungen durch bestimmte Reagentien charakteristisch gefärbt werden, verhalten sich ebenso wie Ferrisalzlösungen. O. Hehner[1]) hat zuerst vorgeschlagen, die colorimetrische Bestimmung derartiger Substanzen nach dem soeben erläuterten Princip auszuführen. Unerlässliche Bedingung dabei ist jedoch, dass die in Anwendung zu bringenden Reagentien in mehr oder weniger stark verdünnten Lösungen der colorimetrisch zu bestimmenden Verbindungen Farberscheinungen hervorrufen, welche sich ausschliesslich durch verschiedene Grade, nicht aber durch verschiedene Nüancen der Färbung von einander unterscheiden.

Die zu colorimetrischen Bestimmungen in ungleichen Flüssigkeitsvolumen erforderlichen beiden Glascylinder construirt man zweckmässig wie folgt:

Zwei regelmässige Glascylinder von genau gleichem Durchmesser werden bis zu 105 ccm calibrirt, und die Zahlen 10, 20, 30 u. s. f., wie dies aus der beigedruckten Skizze ersichtlich ist, fortschreitend von unten nach oben aufgetragen. Auf den beiden Cylindern befinden sich zwei einander entsprechende Theilstriche, z. B. die Theilstriche 60 genau in gleichen Abständen von den Böden. Jeder der beiden Cylinder ist in geringer Entfernung von dem Boden mit einem Abflusshahn versehen. Die Cylinder passen in Fussgestelle aus vernickeltem Blech, die so eingerichtet sind,

[1]) Chemical News 23, 184 (1876).

dass die Cylinder je nach Bedarf leicht herausgenommen bezw. eingesetzt werden können.

Will man mit Hülfe dieser Cylinder das Eisen colorimetrisch bestimmen, so bringt man in den einen derselben, je nach dem durch Vorprüfung ermittelten grösseren oder geringeren Eisengehalt der vorbereiteten Wasserprobe, 1 bis 5 ccm der titrirten, oben erwähnten Ferrisalzlösung, sowie $^1/_2$ ccm concentrirte Salzsäure und füllt mit destillirtem Wasser bis zu 100 ccm auf. Den zweiten Cylinder füllt man bis zum Theilstrich 100 mit der vorbereiteten Wasserprobe. Man lässt darauf in jeden der beiden Cylinder 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung (bezw. Rhodanammonlösung) fliessen, rührt um, nimmt die beiden Cylinder aus den Fussgestellen, ergreift sie mit Daumen und Zeigefinger der linken Hand, sieht bei gleichartiger Belichtung durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf eine darunter befindliche weisse Fläche und lässt von der stärker gefärbten Lösung ausfliessen, bis die nunmehr verschieden hohen Flüssigkeitssäulen genau gleich intensiv gefärbt erscheinen. Aus dem dabei zurückbleibenden Volum der titrirten Ferrisalzlösung ergiebt sich, wie schon bemerkt, der Eisengehalt des geprüften Wassers.

Beispiele.

1) 200 ccm Wasser Nr. VIII wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Andererseits wurden 5 ccm der titrirten Ferrisalzlösung mit $^1/_2$ ccm Salzsäure versetzt und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die in beiden Lösungen auf Zusatz von je 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung eintretenden Färbungen wurden mit einander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die beiden Flüssigkeitssäulen dieselbe Intensität der Färbung zeigten, nachdem man die Ferrisalzlösung von bekanntem Eisengehalt bis auf 75 ccm hatte ausfliessen lassen. In 101 ccm dieser Lösung sind 5 ccm der titrirten Ferrisalzlösung oder 0,5 mg Eisen enthalten. In 75 ccm befinden sich daher:

$$101 : 0{,}5 = 75 : x = 0{,}371 \text{ mg}$$

Eisen, welche mithin auch in der zum Versuche angewandten Wasserprobe vorhanden sind. Da diese durch Eindampfen von 200 ccm des ursprünglichen Wassers Nr. VIII gewonnen worden ist, so enthalten 100000 Theile dieses Wassers $\frac{0{,}371}{2} = 0{,}185$ Theile Eisen, entsprechend $0{,}185 \times {}^9/_7 = 0{,}24$ Theile Eisenoxydul (FeO), oder $0{,}185 \times {}^{10}/_7 = 0{,}26$ Theile Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Dieselben Werthe sind in diesem Wasser bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens unter Anwendung gleicher Flüssigkeitsvolume gefunden worden.

2) 500 ccm Wasser Nr. IX wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft, wonach man die eingedampfte Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnte. Andererseits wurden 3 ccm der titrirten Ferrisalzlösung mit $^1/_2$ ccm Salzsäure

versetzt und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die in beiden Lösungen auf Zusatz von je 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung eintretenden Färbungen wurden mit einander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die beiden Flüssigkeitssäulen denselben Grad der Färbung zeigten, nachdem man die Wasserprobe bis auf 61 ccm hatte ausfliessen lassen. In den diesen 61 ccm der Wasserprobe entsprechenden 101 ccm der Vergleichsflüssigkeit sind 3 ccm der titrirten Ferrisalzlösung oder 0,3 mg Eisen enthalten. In der zum Versuche angewandten Wasserprobe befinden sich daher:

$$61 : 0{,}3 = 101 : x = 0{,}497 \text{ mg Eisen.}$$

Da die Wasserprobe durch Eindampfen von 500 ccm des ursprünglichen Wassers erhalten worden ist, so finden sich in 100 000 Theilen desselben $\frac{0{,}497}{5} = 0{,}099$ Theile Eisen, entsprechend $0{,}099 \times {}^{9}/_{7} = 0{,}127$ Theile Eisenoxydul (FeO), oder $0{,}099 \times {}^{10}/_{7} = 0{,}141$ Theile Eisenoxyd (Fe_2O_3).

VII. Härtebestimmungen.

Die Härte der natürlichen Wässer ist, wie früher erläutert wurde, durch Calciumsalze oder durch Calcium- und Magnesiumsalze bedingt. Der Härtegrad eines Wassers richtet sich nach dem Gehalt desselben an diesen Salzen. Die Menge der letzteren lässt sich auf später beschriebenen Wegen durch die gesonderten Bestimmungen des Kalkes und der Magnesia ermitteln. Die Ausführung dieser Bestimmungen, so leicht sie ist, erfordert immerhin einige Zeit; es war daher ein glücklicher Gedanke von Clark, die gleichartig zersetzende Einwirkung, welche die neutralen Salze sowohl des Calciums als auch des Magnesiums (ebenso die Salze des Baryums und Strontiums) auf Seifelösung ausüben, für die Härtebestimmung des Wassers zu verwerthen.

Da äquivalente Mengen der neutralen Erdalkalimetall- und Magnesiumsalze genau gleiche Quantitäten derselben Seifelösung zersetzen, so ist in der Einwirkung einer bestimmten Menge eines dieser Salze auf titrirte Seifelösung ein geeigneter Ausdruck gewonnen, welcher den Härtebestimmungen als Maassstab zu Grunde gelegt werden darf.

Die sich auf dieses Verhalten gründenden Methoden, deren es mehrere giebt, können daher nicht zur Feststellung der in irgend einem Wasser enthaltenen absoluten Gewichtsmengen von Calcium- und Magnesiumsalzen dienen, sondern es wird dadurch nur diejenige Menge eines Oxydes oder Salzes dieser Metalle ermittelt, welche in der Wirkung auf Seifelösung der Gesammtmenge der vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze äquivalent ist.

Es ist in Deutschland Brauch, die Einheiten von Kalk (Calciumoxyd) in 100000 Theilen Wasser Härtegrade zu nennen. Für

vorhandene Magnesiumverbindungen kommt hierbei die äquivalente Menge Kalk in Rechnung.

Dieses Uebereinkommen ist zweckmässig, weil Magnesium gegen Calcium in den Verbindungen beider Elemente, welche sich in den natürlichen Wässern finden, fast immer bedeutend zurücktritt und weil man die Atomgruppe Kalk gemeinsam in den verschiedenen, hier in Betracht kommenden Calciumsalzen: Carbonaten, Sulfaten und Nitraten, mit alleiniger Ausnahme des Calciumchlorids, annehmen kann.

Finden wir also z. B., dass ein Wasser 20 Härtegrade zeigt, so sagen wir uns, dass es in 100 000 Theilen 20 Theile Kalk (vielleicht auch, wenigstens theilweise, äquivalente Mengen von Magnesia) an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden enthalte.

In Frankreich versteht man unter Härtegraden Einheiten Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser. Diese französischen Härtegrade kommen bei einem der im Folgenden beschriebenen Verfahren in Anwendung; man kann dieselben durch Multiplication mit 0,56 leicht auf deutsche Härtegrade reduciren.

Durch Kochen wird die grösste Menge der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums als Carbonate gefällt, es bleiben dagegen die Sulfate, Nitrate und Chloride der genannten Metalle gelöst.

Man nennt die Härte, welche ungekochtes Wasser zeigt, seine Gesammthärte, die Härte des gekochten, durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachten Wassers die bleibende oder permanente Härte, den Unterschied zwischen beiden die vorübergehende oder temporäre Härte. Letztere entspricht annähernd den ursprünglich gelösten Bicarbonaten des Calciums und eventuell des Magnesiums.

Alle Methoden, durch welche die Härte mit Hülfe von Seifelösung bestimmt wird, beruhen der Hauptsache nach auf demselben, bereits kurz erwähnten, Principe, nämlich der Umsetzung des fettsauren Kaliums der Seife mit den gelösten neutralen Salzen der Erdalkalimetalle und des Magnesiums, wobei sich die genannten Metalle in Verbindung mit Fettsäure ausscheiden und lösliche Kaliumsalze der früher mit ihnen vereinigten Säuren resultiren. Sobald die Zersetzung vollständig geworden und ein geringer Ueberschuss von Seifelösung in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht durch Schütteln ein Schaum, welcher längere Zeit nicht verschwindet; es ist dies das Zeichen des beendigten Versuches.

Die Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums wirken insofern verschieden auf Seifelösung ein, als dadurch neutrale

Baryumsalze früher und in kürzerer Zeit als Calciumsalze, diese früher und schneller als Magnesiumsalze gefällt werden. Wenn letztere bei der Härtebestimmung in etwas grösserer Menge zugegen sind, so bilden sich leicht Krusten und Häutchen, welche die weitere und vollständige Zersetzung der noch vorhandenen Magnesiumverbindungen durch die Seife beeinträchtigen.

Dieser Uebelstand lässt sich nur durch Arbeiten mit verdünnten Lösungen einigermaassen vermeiden.

Auch das abweichende Verhalten der Seife gegen neutrale Baryumsalze verdient Beachtung, weil man, wo immer dies angeht, an Stelle der nicht direct wägbaren Nitrate oder Chloride des Calciums die entsprechenden Baryumsalze, welche durch eine grössere Beständigkeit ausgezeichnet sind, zum Einstellen der erforderlichen Normalflüssigkeiten benutzt. In einem späteren Capitel werden wir hierauf zurückkommen.

Es haben sich im Laufe der Zeit wesentlich drei verschiedene Härtebestimmungen mittelst Seifelösung herausgebildet; es sind dies: die ältere, ursprünglich von Clark[1]) angegebene Methode, welche später mehrfach, aber unwesentlich, modificirt worden ist; die Methode von Boutron und Boudet[2]) und das Verfahren von Wilson[3]).

Alle drei erfordern das strenge Innehalten bestimmter Volumverhältnisse in Bezug auf das für die Untersuchung zu verwendende Wasserquantum, insofern es bei keiner dieser Methoden gleichgültig ist, ob man unter sonst unveränderten Bedingungen in 10, 50 oder 100 ccm Wasser etc. die Härte bestimmt; alle drei ermöglichen die Härtebestimmung nur innerhalb bestimmter Grenzen und machen bei einem harten Wasser die Verdünnung desselben mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum (Normalvolum) nothwendig.

Die drei häufig angewandten Methoden, welche sich besonders durch die verschiedenen Bedingungen unterscheiden, unter denen sie ausgeführt werden, sollen nach einander erläutert werden.

---

[1]) Repertory of Patent Inventions 1841. Jahresber. f. Chem. 1850, S. 608.

[2]) Chem. Centralblatt 1855, S. 343. Hydrotimétrie par Boutron et Boudet, Libr. Masson, Paris.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie 119, 318.

1. Methode von Clark,

nach Faisst und Knauss.

1 Härtegrad = 1 Theil Kalk (CaO) in 100000 Theilen Wasser.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Bei diesem Verfahren bedient man sich einer titrirten Seifelösung, von welcher genau 45 ccm zur Sättigung von 12 mg Kalk in 100 ccm Wasser erforderlich sind, also 12 Härtegrade anzeigen.

Bei der Ausführung eines Versuches misst man 100 ccm Wasser mit einer Pipette ab und bringt sie in ein wohl gereinigtes, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas von 200 ccm Inhalt. An diesem Glase ist eine Marke befindlich, bis wohin dasselbe 100 ccm fasst. Ist die Härte des Wassers grösser als 12°, was von vornherein von vielen Brunnenwässern anzunehmen ist, so werden bei dem ersten Versuche nur 10 ccm desselben abgemessen und in dem Stöpselglase bis 100 ccm, d. i. bis zur Marke, mit destillirtem Wasser verdünnt. Man lässt darauf so lange von der titrirten Seifelösung aus einer Bürette hinzulaufen, bis nach kräftigem Schütteln ein dichter, zarter Schaum entsteht, welcher sich, ohne wieder zusammenzusinken, mindestens fünf Minuten wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Anfangs lässt man die Seifelösung zwischen jedesmaligem Schütteln reichlicher auf einmal zufliessen, gegen Ende jedesmal nur etwa 0,5 bis 1 ccm, zuletzt tropfenweise, bis ein geringer Ueberschuss derselben sich durch Schaumbildung zu erkennen giebt. Das Schütteln muss immer auf dieselbe Weise geschehen; es ist am besten, von oben nach unten zu schütteln, wobei der Stöpsel und Hals des Glases mit der rechten, der Boden mit der linken Hand gefasst wird.

Zu einem zweiten Versuche verwendet man dieselbe Menge Wasser, oder, wenn zu dem verdünnten Wasser (10:100) nur wenig Seifelösung verbraucht worden war, entsprechend mehr, 25 oder 50 ccm, so dass die jetzt im Voraus annähernd zu berechnende Menge Seifelösung 45 ccm nie übersteigt.

Die beim ersten Versuche gebrauchte Menge (resp. die berechnete) lässt man nun in der Weise zufliessen, dass man nach Zusatz von je 5 bis 5 ccm kräftig schüttelt. Nachdem man sich so dem bekannten Sättigungspunkte bis auf 1 bis 2 ccm genähert hat, wird

der Versuch zu Ende geführt, indem man durch ferneren Zusatz von je einigen Tropfen schüttelt.

Sobald man im Titriren mit Seifelösung ein wenig Uebung erlangt hat, erkennt man den erforderlichen Verdünnungsgrad unschwer aus einem Vorversuche: Man versetzt circa 20 ccm Wasser in einem Reagirglase mit etwa 6 ccm Seifelösung und beobachtet nach dem Umschütteln die dadurch hervorgerufene Fällung. Erscheint die Flüssigkeit nur opalisirend, so können direct 100 ccm des betreffenden Wassers für den Versuch angewandt werden, ist dagegen ein starker Niederschlag entstanden oder befindet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schaumige Haut (Anwesenheit von Magnesiumverbindungen), so ist eine bedeutende Verdünnung unumgänglich nothwendig. Zwischen diesen beiden Extremen muss die Erfahrung entscheiden.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern Seifelösung ersieht man mit Hülfe der nachfolgenden Tabelle den entsprechenden Härtegrad, welcher im Falle vorheriger Verdünnung mit den Verdünnungscoëfficienten multiplicirt wird. Hatte man nur 10 oder 25 ccm Wasser (zu 100 ccm verdünnt) zu einem Versuche angewandt, so ist der gefundene Härtegrad also mit 10 resp. 4 zu multipliciren.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung angiebt.

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrade
3,4 ccm	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,25 Härtegrade.	
11.3 ccm	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,26 Härtegrade.	
22,6 ccm	5,5
24,4 „	6,0

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrade
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0

Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,277 Härtegrade.

33,3 ccm	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0

Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,294 Härtegrade.

43,4 ccm	11,5
45,0 „	12,0

Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,31 Härtegrade.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass der Verbrauch an Seifelösung nicht genau in demselben Verhältnisse steigt, wie die Härte zunimmt. Die Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht in der vorübergehenden Bildung löslicher Doppelverbindungen zu suchen, welche im Anfang bei dem Zusammentreffen des fettsauren Kaliums und der Erdalkalimetallsalze in sehr verdünnter Lösung entstehen. Es kann dadurch die Bindung eines Ueberschusses von Seifelösung veranlasst und letztere so der Fähigkeit, beim Schütteln Schaum zu bilden, beraubt werden. Die in einem Wasser von höheren Härtegraden durch die Zersetzung der Erdalkalimetallsalze mittelst Seifelösung in grösserer Menge entstehenden Alkalimetallsalze (Carbonate, Sulfate, Chloride) scheinen die Bildung derartiger Doppelverbindungen zu beeinträchtigen und schliesslich zu verhindern.

Die Thatsache, dass sehr verdünnte, neutrale Kalksalzlösungen, mit Seife versetzt, die Schaumbildung der letzteren verhindern, ohne damit sogleich einen Niederschlag zu geben, steht mit dieser Erklärungsweise im Einklang.

Der Gebrauch der Tabelle ist einfach. Finden sich die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung in der Tabelle verzeichnet, so liest man die dadurch angezeigten Härtegrade direct ab. Im anderen Falle sucht man die der gefundenen (Cubikcentimeter Seifelösung) zunächst stehende Zahl in der Tabelle links auf und notirt den entsprechenden Härtegrad. Die Differenz zwischen der Zahl der Tabelle und der gefundenen multiplicirt man mit den zunächst darunter angegebenen Bruchtheilen eines Härtegrades, welche der Differenz von 1 ccm Seifelösung entsprechen. Darauf

subtrahirt oder addirt man das so erhaltene Product von oder zu den zuerst notirten Härtegraden, je nachdem die gefundene Zahl von einer Tabellenzahl oder eine Tabellenzahl von der gefundenen abgezogen worden war.

Z. B. 1) Sind 31,6 ccm Seifelösung verbraucht worden, so ist die Härte nach der Tabelle = 8,0 Härtegraden.

2) Sind dagegen nur 31 ccm Seifelösung verbraucht worden, so findet man die Härte, indem man von der nächst höheren Zahl in der Tabelle (d. i. 31,6) die gefundene Zahl 31 abzieht, die Differenz von 0,6 mit 0,277 multiplicirt und das Product 0,17 von der Zahl der den 31,6 ccm Seifelösung entsprechenden Härtegrade (8) subtrahirt; das macht 7,83 Härtegrade.

Zu derselben Zahl gelangt man, wenn man zuerst die Härtegrade notirt, welche mit der zunächst niederen Zahl der Tabelle correspondiren. Man hat in diesem Falle 29,8 ccm Seifelösung gleich 7,5 Härtegraden. Die Differenz zwischen 31 und 29,8 ccm beträgt 1,2 ccm, diese, mit 0,277 multiplicirt, ergeben 0,33 Härtegrade. Addirt man dieses Product zu 7,5, so erhält man ebenfalls 7,83 Härtegrade.

Beispiele.

1) 20 ccm Wasser Nr. 1, mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gebrauchten 36,2 ccm Seifelösung = 9,35 Härtegraden:

(36,7 ccm = 9,5°. Dffrz. 0,5 × 0,294 = 0,15 . 9,5—0,15 = 9,35°).

Die Gesammthärte des Wassers entspricht daher:

9,35 × 5 = 46,75 Härtegraden.

2) 100 ccm Wasser Nr. II gebrauchten 25,0 ccm Seifelösung = 6,17 Härtegraden:

(24,4 ccm = 6,0°. Dffrz. 0,6 × 0,277 = 0,17 . 6,0 + 0,17 = 6,17°).

Die Gesammthärte beträgt also:

6,17 Härtegrade.

Die Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte.

Zu dieser Bestimmung werden 300 oder 500 ccm Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten überträgt man das gekochte Wasser in eine 300 ccm- resp. 500 ccm-Flasche und spült den Kolben mit destillirtem Wasser nach. Schliesslich füllt man die Maassflasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein unbefeuchtetes, faltiges Filter in ein trockenes Glas.

In 100 ccm des filtrirten Wassers (resp. in 50 ccm mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt) wird die Härte auf die oben angegebene Weise bestimmt.

Beispiele.

1) 50 ccm Wasser Nr. I, mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gebrauchten 41,0 ccm Seifelösung = 10,76 Härtegraden:

(41,8 ccm = 11,0°. Dffrz. 0,8 × 0,294 = 0,24 . 11,0 — 0,24 = 10,76°).

Die bleibende Härte des Wassers entspricht also:

10,76 × 2 = 21,52 Härtegraden.

2) 100 ccm Wasser Nr. II gebrauchten 9,0 ccm Seifelösung = 1,9 Härtegraden:

(9,4 ccm = 2,0°. Dffrz. 0,4 × 0,25 = 0,1 . 2,0 — 0,1 = 1,9°).

Die bleibende Härte beträgt danach:

1,9 Härtegrade.

2. Methode von Boutron und Boudet.

1 Härtegrad = 1 Theil Calciumcarbonat ($CaCO_3$) in 100000 Theilen Wasser.

Dieses Verfahren unterscheidet sich dadurch von dem vorhergehenden, dass dabei die Unregelmässigkeiten in der Umsetzung der Seifelösung insoweit vermieden werden, dass man sie, ohne einen grossen Fehler zu begehen, vernachlässigen darf. Man bedarf daher bei dieser Methode keiner Tabelle.

Die Anwendung einer concentrirteren Seifelösung und eines Normalvolums von nur 40 ccm Wasser ermöglichen die Veränderung der Reaction in diesem Sinne.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

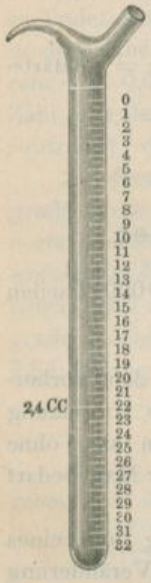
Man misst mit einer Pipette 40 ccm des zu prüfenden Wassers ab und lässt dieselben in ein cylindrisches, mit Stöpsel versehenes Glasgefäss von etwa 60 bis 80 ccm Inhalt fliessen; dasselbe ist für 40 ccm mit einer Marke versehen. Von einem Wasser, dessen Härte 30 französische, also 16,8 deutsche Härtegrade übersteigt, wendet man nur 10 bis 20 ccm an, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und multiplicirt das erhaltene Resultat mit dem Verdünnungscoëfficienten.

Zur Aufnahme der Seifelösung, deren Bereitung später beschrieben ist, dient eine enge Tropfbürette von umstehend abgezeichneter Form (Fig. 9 a. f. S.); dieselbe hat den Namen Hydrotimeter erhalten.

Der Raum, welchen 2,4 ccm darin einnehmen, ist in 23 gleiche Theile, sogenannte Grade, getheilt; diese Graduirung hat man bis zu 32° nach unten fortgesetzt. Um ein genaueres Ablesen zu ermöglichen, bringt man auch wohl eine Theilung in halbe Grade an.

Die Seifelösung ist so titrirt, dass davon genau 23 Grade genügen, um 8,8 mg durch Kohlensäure in Lösung gehaltenes Calciumcarbonat oder eine diesem äquivalente Menge eines anderen neutralen Erdalkalimetallsalzes in 40 ccm wässeriger Lösung zu zersetzen und darin zugleich den erforderlichen Schaum hervorzurufen. Für die Schaumbildung in 40 ccm reinen, destillirten Wassers ist ein Grad Seifelösung nothwendig, welcher, als an der Zersetzung nicht theilnehmend und nur für die Bezeichnung der Endreaction dienend, bei jedem Versuche in Abzug zu bringen ist. Um das Ablesen zu erleichtern, verrückt man daher den Nullpunkt der auf der Bürette verzeichneten Theilung um einen Grad nach unten, hat jedoch, wie dies selbstverständlich ist, die Seifelösung für jede Titration bis zu dem Kreisstriche über Null aufzufüllen.

Fig. 9.



Sind aber in 40 ccm Wasser 8,8 mg Calciumcarbonat gelöst, so enthalten 100 ccm desselben Wassers $8{,}8 \times 2{,}5 = 22$ mg dieses Salzes, d. h. 22 Grade Seifelösung zeigen 22 mg Calciumcarbonat in 100 ccm oder 100 g Wasser an. Ein Grad Seifelösung ist also, die Umsetzung als vollständig regelmässig angenommen, gleich einem Theil Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser oder gleich einem französischen Härtegrade.

Die Seifelösuug bringt man am besten mit Hülfe einer Pipette durch die grössere Oeffnung in die Tropfbürette, welche man damit genau bis zum Kreisstriche über Null füllt.

Bei der Ausführung einer Bestimmung ergreift man die Tropfbürette mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand, den Zeigefinger verwendet man zum Verschliessen der grösseren Oeffnung. Ein vorsichtiges Berühren der Bürette ist nothwendig, um die Ausdehnung derselben durch die Wärme der Hand zu verhüten. Durch ein geeignetes Neigen der Bürette, wobei man den Zeigefinger ein wenig von der weiteren Oeffnung entfernt, lässt man einen Theil der Seifelösung durch die enge Oeffnung in das cylindrische Stöpselglas, in welchem sich das zu prüfende Wasser befindet, fliessen. Man erfasst darauf das Glas mit der linken Hand, den Daumen auf dem Stöpsel, und schüttelt es kräftig von oben

nach unten. Anfangs setzt man die Seifelösung nach jedesmaligem Schütteln in grösserer Menge, zuletzt tropfenweise hinzu, bis der dadurch entstehende Schaum nicht mehr verschwindet und sich etwa fünf Minuten wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Darauf bringt man die Tropfbürette in genau verticale Lage, saugt einen sich etwa in der engen Oeffnung noch befindenden Tropfen vorsichtig zurück und liest die verbrauchten Grade Seifelösung ab, nachdem die Flüssigkeit vollständig herabgeflossen ist, der Stand derselben sich also innerhalb der Bürette nicht mehr ändert.

Beispiele.

1) 10 ccm Wasser Nr. I, mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt, gebrauchten 21° Seifelösung.
Die Gesammthärte des Wassers entspricht also:
$21 \times 4 = 84{,}0$ franz. Härtegraden
oder $84{,}0 \times 0{,}56 = 47{,}0$ deutschen Härtegraden.
2) 40 ccm Wasser Nr. II gebrauchten 12,4° Seifelösung.
Die Gesammthärte beträgt also:
12,4 franz. Härtegrade
oder $12{,}4 \times 0{,}56 = 6{,}9$ deutsche Härtegrade.

Die Bestimmung der bleibenden Härte.

Diese bestimmt man in dem ausgekochten und filtrirten Wasser auf dieselbe Weise. Man verwendet entweder eine Probe von 40 ccm oder von 20 ccm, mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt.

Beispiele.

1) 20 ccm Wasser Nr. I gebrauchten 19,6° Seifelösung.
Die bleibende Härte entspricht also:
$19{,}6 \times 2 = 39{,}2$ franz. Härtegraden
oder $39{,}2 \times 0{,}56 = 21{,}9$ deutschen Härtegraden.
2) 40 ccm Wasser Nr. II gebrauchten 4,2° Seifelösung.
Die bleibende Härte beträgt also:
4,2 franz. Härtegrade
oder $4{,}2 \times 0{,}56 = 2{,}35$ deutsche Härtegrade.

3. Methode von Wilson.

1 Härtegrad = 1 Theil Kalk (CaO) in 100000 Theilen Wasser.

Bei diesem Verfahren wird die Regelmässigkeit bei der Umsetzung zwischen Seifelösung und Erdalkalimetallsalzen durch Hin-

zufügen einer gesättigten Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) zu dem für die Untersuchung zu verwendenden Wasser bewirkt und dadurch ebenfalls der Gebrauch einer Tabelle vermieden.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Die Seifelösung wird zweckmässig so titrirt, dass genau 36 ccm zur Fällung von 12 mg Kalk, welche in 100 ccm Wasser als neutrales Salz gelöst sind, genügen; 3 ccm Seifelösung entsprechen dann einem deutschen Härtegrade.

Für die Schaumbildung ist in dem mit Natriumcarbonat versetzten Wasser nur ein sehr geringer Ueberschuss von Seifelösung erforderlich, der dadurch veranlasste Fehler kommt nicht in Betracht.

Als Normalvolum wendet man 100 ccm Wasser an, zu denen man 4 ccm einer gesättigten Natriumcarbonatlösung fügt. Ist die Härte eines Wassers grösser als 12 Härtegrade, so muss vorher eine entsprechende Verdünnung von 10, 20 oder 50 ccm mit destillirtem Wasser auf 100 ccm eintreten.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht sonst genau in derselben Weise, wie dies früher für die Methode von Clark beschrieben worden ist. Die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung, durch 3 dividirt, ergeben direct die entsprechenden Härtegrade.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. II, mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 18,6 ccm Seifelösung; die Gesammthärte des Wassers entspricht also:

$$\frac{18,6}{3} = 6,2 \text{ Härtegraden.}$$

2) 20 ccm Wasser Nr. V, mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 29,6 ccm Seifelösung; die Gesammthärte beträgt also:

$$\frac{29,6 \times 5}{3} = 49,33 \text{ Härtegrade.}$$

Die Bestimmung der bleibenden Härte.

Dieselbe geschieht in dem ausgekochten und filtrirten Wasser, nachdem es wieder auf das ursprüngliche Volum mit destillirtem Wasser gebracht worden ist, auf genau die gleiche Weise, wie die Bestimmung der Gesammthärte.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. II, mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 6 ccm Seifelösung; die bleibende Härte beträgt also:

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ Härtegrade.}$$

2) 50 ccm Wasser Nr. V, mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 27,3 ccm Seifelösung; die bleibende Härte entspricht also:

$$\frac{27{,}3 \times 2}{3} = 18{,}2 \text{ Härtegraden.}$$

Bemerkungen zu den Methoden der Härtebestimmung.

Die im Vorstehenden beschriebenen Methoden der Härtebestimmung sind bei im Allgemeinen grosser Genauigkeit doch mit einigen Uebelständen behaftet, welche erörtert werden sollen, da dieselben bei den drei verschiedenen Verfahren in ungleicher Weise hervortreten.

Die Unregelmässigkeiten bei der Umsetzung der Seife mit den die Härte des Wassers bedingenden Salzen, die ungleich energische Zersetzung des fettsauren Kaliums durch die Salze der verschiedenen Erdalkalimetalle und des Magnesiums, besonders das eigenthümliche Verhalten der Seife gegen Verbindungen des letzteren, und die zersetzende Einwirkung, welche auch freie Kohlensäure auf Seife ausübt, gehören hierher.

Die Clark'sche Methode trägt den Unregelmässigkeiten in der Zersetzung der Seifelösung durch Aufstellung einer Tabelle, für welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung experimentell ermittelt sind, Rechnung; der nachtheilige Einfluss von vorhandenen Magnesiumverbindungen lässt sich durch Arbeiten mit möglichst verdünntem Normalvolum einigermaassen vermeiden; die zersetzende Einwirkung der freien Kohlensäure bleibt dagegen unberücksichtigt, der dadurch hervorgerufene Fehler ist meist sehr gering.

Neugebauer[1]) hat für die Härtebestimmung magnesiahaltiger Wässer eine neue Härtescala aufgestellt auf Grund empirischer Versuche mittelst einer Normallösung, welche aus 8 Theilen einer 12gradigen Gypslösung und 2 Theilen einer 12gradigen Magnesiumsulfatlösung besteht. Für die Titration benutzt er eine Bürette mit doppelter Scalentheilung, welche die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung in deutsche Härtegrade übersetzt. Das vom Verfasser gewählte Verhältniss zwischen

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 29, 399.

Kalk und Magnesia von 4 : 1 ist aber ein ganz willkürliches; der störende Einfluss von Magnesiumsalzen wird daher nur in den Wässern erfolgreich beseitigt, wo zufällig jene Verhältnisse wenigstens annähernd zutreffen.

Die beiden Methoden von Boutron und Boudet und von Wilson sind Abänderungen dieses ältesten, von Clark stammenend Verfahrens, durch welche im Wesentlichen nur eine Beseitigung des ersten der oben angeführten Uebelstände angestrebt wird.

Boutron und Boudet haben die Unregelmässigkeiten bei der Zersetzung der Seifelösung, wenn auch nicht vollständig beseitigt, so doch auf ein zu vernachlässigendes Minimum beschränkt; aber die Anwendung einer concentrirten Seifelösung, welche bei ihrem Verfahren nothwendig wird, kann natürlich nicht zu ebenso genauen Resultaten führen, wie man sie bei Benutzung einer verdünnteren Maassflüssigkeit erhalten wird; denn ein geringes Zuviel, das zuweilen kaum zu vermeiden ist, wird im ersteren Falle einen grösseren Fehler als im letzteren zur Folge haben.

Die Einführung eines besonderen Messinstrumentes mit eigenartiger Graduirung, wodurch diesem Nachtheile einigermaassen begegnet werden soll, ist mindestens eine Unbequemlichkeit und kann die allgemeine Anwendung des Verfahrens nur erschweren.

Grössere Mengen vorhandener Magnesiumverbindungen machen auch hier eine starke Verdünnung des Normalvolums nothwendig, ein leicht gemachter Beobachtungsfehler wird in diesem Falle, wie bei jedem sehr harten Wasser, bedeutend multiplicirt; die freie Kohlensäure stört ebenso wie bei der Clark'schen Methode. Die mit Hülfe dieses Verfahrens erhaltenen Zahlen sind meist etwas zu hoch.

Wilson hat durch den Zusatz von Natriumcarbonatlösung eine vollständige Regelmässigkeit der Zersetzungsreaction erzielt und hebt dadurch zugleich die zersetzende Einwirkung der freien Kohlensäure auf; aber wenn Magnesiumsalze in dem zu prüfenden Wasser zugegen sind, lässt sich die Endreaction bei dieser Methode nur schwierig erkennen.

Der nach vollständiger Ausfällung der Calciumsalze trotz noch vorhandener Magnesiumverbindungen hierbei sofort erscheinende Schaum verschwindet, namentlich gegen Ende der Reaction, so langsam, dass man zweifelhaft sein kann, ob man mit dem Zusatz der Seifelösung fortfahren soll, oder nicht.

Man findet daher die Härte eines Wassers, in welchem ausser Calciumsalzen verhältnissmässig grössere Mengen von Magnesiumverbindungen vorkommen, leicht zu niedrig.

Dies erhellt aus den folgenden Versuchen:

Es wurden drei Lösungen von bestimmten, weiter unten angegebenen Härtegraden bereitet; die Härte war im ersten Falle allein durch Magnesium-, in den beiden anderen Fällen durch Calcium- und Magnesiumverbindungen veranlasst. Diese Lösungen dienten zu einer vergleichenden Prüfung der drei Methoden; es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Lösung	Härte, veranlasst durch Kalk		Härte, veranlasst durch Magnesia		Gesammte künstliche Härte	Bestimmung n. Clark	Bestimmung n. Boutron, u. Boudet	Bestimmung n. Wilson
Nr. I.	—	+	20,0°	=	20,0°	19,75°	21,28°	18,33°
„ II.	4,5°	+	2,0°	=	6,5°	6,45°	6,86°	5,66°
„ III.	9,0°	+	3,0°	=	12,0°	11,88°	12,45°	10,80°

Bei den Bestimmungen nach Wilson verschwand der Schaum nach längerer Zeit (15 bis 20 Minuten) allerdings nochmals, ohne durch Schütteln wieder zu erscheinen, ein neuer Zusatz von Seifelösung war dazu erforderlich; diese Verzögerung der Endreaction macht aber sichere Bestimmungen unmöglich.

Da die letzten beiden Methoden demnach nur einseitige Verbesserungen sind, welche sogar neue, früher ganz oder theilweise vermiedene Uebelstände einführen, so sind sie nicht geeignet, das ältere Verfahren von Clark zu verdrängen; dieses übertrifft sie vielmehr im Allgemeinen in Bezug auf Genauigkeit und ist daher noch immer der weitgehendsten Anwendung fähig.

Allerdings geben die drei Methoden bei der Untersuchung von natürlichen Wässern, deren Gehalt an Magnesiumverbindungen gegen die darin vorkommenden Mengen von Calciumsalzen meist erheblich zurücktritt, gewöhnlich nur wenig von einander abweichende Resultate; dies ist z. B. aus der folgenden Zusammenstellung bezüglicher analytischer Daten ersichtlich.

	Gesammthärte nach Clark	Gesammthärte nach Boutron u. Boudet	Gesammthärte nach Wilson
Wasser Nr. I. . . .	46,75°	47,00°	—
„ „ II. . . .	6,16°	6,90°	6,20°
„ „ V. . . .	49,40°	50,40°	49,33°
„ „ VI. . . .	31,56°	32,70°	31,60°
	Bleibende Härte		
Wasser Nr. I. . . .	21,52°	21,90°	—
„ „ II. . . .	1,90°	2,40°	2,00°

Auch lässt sich nicht verkennen, dass das Verfahren von Boutron und Boudet, da dasselbe die Anwendung nur kleiner, leicht transportirbarer Apparate und geringer Flüssigkeitsmengen voraussetzt, besonders geeignet ist, die Gesammthärte eines Wassers ausserhalb des Laboratoriums an der Quelle zu bestimmen; der Anwendung der Wilson'schen Methode endlich steht nichts entgegen, wenn man es mit einem Wasser zu thun hat, das nur Calciumverbindungen enthält, oder wenn man die Härtebestimmung hauptsächlich als Kalkbestimmung auffasst. Aus diesen Gründen haben beide Methoden in diesem Buche ebenfalls Platz gefunden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch Eisensalze die Seifelösung zersetzen. Der Eisengehalt der meisten natürlichen Wässer ist aber so gering, dass eine wahrnehmbare Störung durch dasselbe ausgeschlossen ist. Bei Grundwässern, welche zuweilen beträchtliche Mengen von Ferrosalzen enthalten, entfernt man das Eisen durch wiederholtes Schütteln des Wassers mit Luft, wodurch dasselbe in Form von Ferriverbindungen abgeschieden wird, bevor man die Bestimmung der Härte vornimmt. Bernh. Fischer[1]) beobachtete an Grundwässern aus Torfboden, welche reich an organischen Substanzen waren, dass die Härtebestimmungen nach Clark stets um 3 bis 4 Grade niedriger ausfielen, als die gewichtsanalytischen Befunde ergeben hatten[2]). Aehnliche Beobachtungen konnten wir mit Wässern machen, denen erheblichere Mengen von Caramel zugesetzt worden waren. Man wird daher in Fällen, wo Wässer mit relativ hohem Gehalt an organischer Substanz zur Untersuchung gelangen, nur beim Arbeiten nach der gewichtsanalytischen Methode auf genaue Ermittelung der Härte rechnen dürfen.

VIII. Bestimmung des Kalkes.

Die in dem Wasser befindlichen Calciumverbindungen werden als Kalk, und zwar entweder gewichtsanalytisch, oder nach einem zuerst von Mohr empfohlenen Verfahren titrimetrisch bestimmt.

Maassanalytische Bestimmung des Kalkes nach Mohr.

Dieselbe beruht darauf, dass man zur Ausfällung der Calciumverbindungen des Wassers eine abgemessene Menge Oxalsäure-

[1]) Zeitschrift für Hygiene 13, 267 (1893).
[2]) Siehe die Tabelle Seite 9 dieses Buches.

lösung von bestimmtem Gehalt anwendet und diejenige Menge Oxalsäure, welche nicht in den gebildeten Calciumoxalatniederschlag übergeht, mit Chamäleonlösung zurücktitrirt.

Bei der Ausführung eines Versuches bringt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers in eine Maassflasche, welche bis zur Marke 300 ccm fasst, fügt 25 ccm $^1/_{10}$ normale Oxalsäure (bei sehr hartem Wasser 50 ccm), dann tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, um den entstandenen Niederschlag von Calciumoxalat compacter zu machen. Nach dem Erkalten, das sich durch Einstellen der Flasche in kaltes Wasser beschleunigen lässt, wird diese bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt, der Inhalt durchgeschüttelt und durch ein trockenes, faltiges Filter in ein trockenes Glas filtrirt. Bisweilen sind die ersten durch das Filter dringenden Tropfen nicht ganz klar, man lässt sie deshalb nicht sogleich in das Glas laufen, oder giesst die anfangs trübe durchlaufende Flüssigkeit auf das Filter zurück.

Von dem klaren Filtrat werden 200 ccm in eine grössere, weithalsige Kochflasche von 500 bis 600 ccm Inhalt gebracht, mit 10 bis 15 ccm concentrirter, reiner Schwefelsäure versetzt und bis auf etwa 60 bis 70° C. erwärmt. Darauf fügt man so lange eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) aus einer Chamäleonbürette oder Blasebürette (Fig. 10 und Fig. 11) hinzu, bis eine bleibende schwache Röthung entsteht.

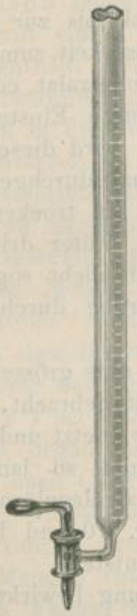
Die durch die hinzugesetzte Chamäleonlösung bewirkte Rothfärbung der Flüssigkeit verschwindet anfangs nur langsam, dann aber fast momentan, und erst gegen Ende des Versuches halten sich die auf Zusatz weniger Tropfen der Maassflüssigkeit entstehenden rothen Wolken wieder länger in dem Wasser, bis schliesslich ein neuer Tropfen, selbst nach dem Umschütteln, eine dauernde schwache Röthung hervorruft.

Hatte man zu wenig Schwefelsäure zugesetzt, oder war die Temperatur zu niedrig, so scheiden sich in Folge unvollkommener Reduction des Kaliumpermanganats braun gefärbte Oxyde des Mangans ab, was man sorgfältig vermeiden muss.

Berechnung: Da von den 300 ccm Flüssigkeit nur 200 ccm für die letzte Bestimmung verwandt werden, so muss man die dabei verbrauchten Cubikcentimeter Maassflüssigkeit mit $1^1/_2$ multipliciren, um die zur Oxydation der gesammten, überschüssig hinzugesetzten Oxalsäure nöthige Menge Chamäleonlösung zu erfahren; man zieht von der letzteren 0,1 ccm für die stärkere Röthung ab.

Durch einen Vorversuch wird der Werth, die Concentration, der Chamäleonlösung ermittelt, d. h. festgestellt, wie viel Cubikcentimeter von derselben nöthig sind, um die Oxalsäure von 25 oder 50 ccm der $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung zu oxydiren.

Fig. 10.



Chamäleonbürette.

Fig. 11.

Blasebürette.

1 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung (0,0063 g Oxalsäure) entspricht 0,0028 g Calciumoxyd; 25 ccm der Oxalsäurelösung genügen daher genau zur Ausfällung von 0,070 g Kalk (Calciumoxyd) und werden zugleich durch eine bestimmte Menge Chamäleonlösung oxydirt; die letztere entspricht daher ebenfalls 0,070 g Kalk.

Um den Kalkgehalt des Wassers zu finden, zieht man diejenige Menge Chamäleonlösung, welche durch die von dem vorhandenen Kalk nicht gebundene Oxalsäure reducirt wurde, von der zur Oxydation von 25 ccm Oxalsäurelösung erforderlichen Menge Chamäleonlösung ab; die in 100000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Kalk berechnen sich sodann nach dem Ansatze:

$$G : D = 70 : x,$$

wobei G die Anzahl der zur Oxydation von 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung nöthigen Cubikcentimeter Chamäleonlösung bedeutet, D aber die Differenz zwischen dieser und derjenigen Menge Permanganatlösung bezeichnet, welche zum Oxydiren der in den 300 ccm Flüssigkeit überschüssig vorhandenen Oxalsäure verwandt wurde.

Hatte man 100 ccm Wasser statt mit 25 ccm mit 50 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung versetzt, so ist selbstverständlich statt 70 die Zahl 140 zu schreiben, ebenso die zur Oxydation nöthige Menge Chamäleonlösung (G) zu verdoppeln.

Beispiel.

27 ccm der zu dem folgenden Versuch benutzten Chamäleonlösung entsprachen 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung, also auch 0,070 g Kalk.

100 ccm Wasser Nr. I wurden mit 25 ccm Oxalsäure versetzt, wonach man weiter, wie oben angegeben, operirte.

200 ccm des Filtrates gebrauchten 7,15 ccm Chamäleonlösung, 300 ccm also 10,73 — 0,1 = 10,63 ccm.

Der Kalkgehalt des Wassers ergiebt sich nach:

$$27 : 16{,}37\ (27 - 10{,}63) = 70 : x$$
$$x = 42{,}44.$$

In 100000 Theilen Wasser finden sich also 42,44 Theile Kalk.

IX. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kalkes und der Magnesia.

Kalk wird man gewichtsanalytisch in solchen Wässern bestimmen, bei welchen die Anwendung der titrimetrischen Methode durch die Gegenwart organischer, Kaliumpermanganat gleichfalls reducirender Substanzen sich verbietet.

Man verwendet dazu zweckmässig den Glührückstand bezw. das bei der Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde erhaltene ammoniakalische Filtrat, oder man verfährt folgendermaassen:

Je nachdem ein hartes oder weiches Wasser zur Prüfung vorliegt, misst man davon 500 ccm oder 1000 ccm ab, säuert die Probe schwach mit Salzsäure an und dampft sie auf etwa 150 ccm ein. Die Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniumchlorid und erhitzt sie in einem Gefässe, in welchem beim Kochen durch Verspritzen von Flüssigkeitspartikelchen Verluste nicht eintreten können, z. B. in einem schräg gelegten Kolben, einem Erlenmeyer'schen Kolben mit aufgesetztem Trichter oder einem Becherglase mit aufgelegtem Uhrglase, zum Sieden. Man fügt sodann Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und

filtrirt von dem dadurch hervorgerufenen, meist sehr geringen Niederschlage, dessen gewöhnliche Bestandtheile Kieselsäure, Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat sind, in einen Erlenmeyer'schen Kolben, welcher bei 250 ccm mit einer Marke versehen ist. Der Niederschlag wird mit wenig heissem Wasser ausgewaschen und das von Neuem zum Sieden erhitzte Filtrat darauf so lange mit Ammoniumoxalat versetzt, als eine Fällung von Calciumoxalat entsteht. Man lässt die Flüssigkeit alsdann erkalten, füllt mit destillirtem Wasser genau bis zur Marke auf und wartet, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Von der klaren, darüberstehenden Flüssigkeit saugt man eine kleine Menge mit einer Pipette auf und befeuchtet damit ein Filter, welches sich scharf an die Wandungen des Trichters anlegt. Man überzieht den Rand des Erlenmeyer'schen Kolbens an der Ausgussstelle mit einer dünnen Fettschicht und giesst die Flüssigkeit an einem Glasstabe hinab auf das Filter. Von dem klaren Filtrat misst man, bevor Waschwasser hinzugebracht worden ist, 200 ccm mit Hülfe einer Pipette ab, lässt sie in ein Becherglas fliessen und stellt sie für die Magnesiumbestimmung bei Seite.

a) Bestimmung des Kalkes.

Der Niederschlag wird auf das Filter gebracht, indem man die letzten Antheile desselben mit heissem, destillirtem Wasser nachspült und Partikelchen, welche an den Wandungen des Glasgefässes haften bleiben, mit einer Federfahne oder einem am unteren Ende mit Kautschuk überzogenen Glasstabe loslöst. Der Niederschlag wird mit heissem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des ablaufenden Waschwassers, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt. Bei dem Auswaschen spritzt man das heisse Waschwasser rings auf den oberen Rand des Filters, so dass der Niederschlag sich im unteren Theile des Filters ansammelt. Das Auswaschen geht am raschesten von statten, wenn man die in dem Trichter befindliche Flüssigkeit möglichst vollständig ablaufen lässt, bevor man neue Mengen von Waschwasser hinzubringt. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Trichter im Trockenkasten getrocknet und der trockene Inhalt des Filters in einen gewogenen Platintiegel gebracht. Das Filter verascht man am Platindraht, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, befeuchtet sie dort mit einem Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und glüht den Tiegel, indem man die Flamme eines Bunsen'schen

Gasbrenners unter dem Boden desselben hin und her bewegt. Der Boden des Tiegels darf nur leicht rothglühend werden. Je vorsichtiger man glüht, von desto weisserer Farbe ist das auf diese Weise aus dem Calciumoxalat erzeugte Calciumcarbonat. Wenn indessen durch ein schnelleres Erhitzen eine geringe Menge freier Kohle sich ausscheidet und das Calciumcarbonat grau färbt, so muss man den Zutritt der Luft befördern und die Hitze so verstärken, dass die ausgeschiedene Kohle vollständig verbrennt. Es wird dadurch etwas Kohlensäure ausgetrieben. In einem solchen Falle wird daher der Inhalt des Tiegels mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat befeuchtet, bei gelinder Wärme, am besten im Wasserbade, getrocknet und später über einer Flamme sehr allmählich erhitzt, doch nicht bis zum Glühen. Diese Operation wiederholt man, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert.

Beispiel.

500 ccm eines Wassers gaben 0,386 g Calciumcarbonat.

Nach Gleichung: $CaCO_3$ CaO

$$100 : 56 = 0{,}386 : x, \quad x = 0{,}21616$$

enthalten 500 ccm Wasser 0,21616 g Kalk, 100 000 Theile des Wassers enthalten folglich

$$\frac{0{,}21616 \times 100\,000}{500} = 43{,}23 \text{ Theile Kalk } (CaO).$$

Steht ein Gasgebläse zur Verfügung, so kann man auch das Calciumcarbonat durch heftiges Glühen bis zur Gewichtsconstanz in Kalk (CaO) verwandeln und als solches zur Wägung bringen.

b) Bestimmung der Magnesia.

Die für die Magnesiabestimmung zurückgestellten 200 ccm Flüssigkeit werden mit 80 bis 100 ccm 10procentigen Ammoniaks und einem nicht zu bedeutenden Ueberschuss von Natriumphosphatlösung unter Zutröpfeln der letztern versetzt. Ein sofort oder durch Umrühren mit einem Glasstabe hervorgerufener Niederschlag — wobei ein Reiben der Glaswand mit dem Glasstab sorgfältig zu vermeiden ist — besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat ($MgNH_4PO_4 + 6H_2O$); dasselbe scheidet sich erst nach längerer Zeit vollständig aus der Lösung ab, wesshalb man das Ganze wohlbedeckt und ohne Erwärmen 12 Stunden stehen lässt. Alsdann giesst man die klare Flüssigkeit durch ein an den Seiten des Trichters gut anliegendes Filter und bringt auf dasselbe auch den Niederschlag unter Beobachtung der für das Ab-

filtriren von Calciumoxalat angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Nach vollständigem Abtropfen der Flüssigkeit wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung aus drei Theilen destillirten Wassers und einem Theil Ammoniakflüssigkeit (von 0,96 specif. Gew.) behutsam aus, bis das Filtrat bei dem Verdampfen auf Platinblech einen kaum wahrnehmbaren Hauch eines glühbeständigen Rückstandes hinterlässt, welcher sich bei weiterem Auswaschen nicht mehr vermindert. Nach dem Trocknen entfernt man den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, bringt ihn in einen Porcellantiegel und äschert das Filter an einer Platinspirale ein. Diese Operation geht wegen der Durchdringung der Papierfaser mit dem Salze nur langsam von statten. Man glüht den Niederschlag anfangs gelinde und bei bedecktem Tiegel, später stärker, indem man durch Schieflegen des Deckels der Luft Zutritt gestattet.

Ammonium-Magnesiumphosphat wird durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2 P_2 O_7$) umgewandelt. Bei richtiger Führung des Processes erscheint der geglühte und wieder erkaltete Niederschlag rein weiss; hat man dagegen die Temperatur zu schnell gesteigert, so wird er grau und lässt sich nur sehr schwer bei Zutritt der Luft weiss brennen.

Da Platin bei dem Glühen des Ammonium-Magnesiumphosphats etwas angegriffen wird, so führt man diese Operation in einem Porcellantiegel aus. Erhitzt man denselben zuletzt kurze Zeit mittelst eines Gebläses, so erhält man das Magnesiumpyrophosphat von genügend weisser Farbe. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Berechnung und Beispiel:

Die für die Magnesiabestimmung zurückgestellten 200 ccm des Filtrats vom Kalkniederschlage gaben 0,0385 g Magnesiumpyrophosphat, welche nach der Gleichung

$$\begin{array}{ccc} Mg_2 P_2 O_7 & & 2\,Mg\,O \\ 227 & : & 80 \end{array} = 0{,}0385 : x;\ x = 0{,}01387$$

0,01387 g Magnesiumoxyd entsprechen. Da die zur gemeinsamen Bestimmung von Kalk und Magnesium verwandten 500 ccm des Wassers auf 250 ccm eingeengt und von diesen nur 200 ccm für die Magnesiabestimmung benutzt wurden, so entsprechen die gefundenen 0,01387 g Magnesiumoxyd bloss 400 ccm des ursprünglichen Wassers. Mithin beträgt der Magnesiagehalt von 100 000 Theilen Wasser:

$$\frac{0{,}01387 \times 100\,000}{400} = 3{,}47 \text{ Theile Magnesia } (MgO).$$

Nachfolgend stellen wir die Resultate zusammen, welche bei der titrimetrischen und gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalkes in vier Wässern erhalten worden sind:

	Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser	
	volumetrisch bestimmt	gewichtsanalytisch bestimmt
Wasser Nr. I.	42,44	43,23
„ „ II.	6,27	6,38
„ „ III.	23,21	22,62
„ „ IV.	11,92	11,92

Beide Verfahren geben bei sorgfältigem Arbeiten genaue und wie aus den angeführten Beispielen ersichtlich ist, nahezu übereinstimmende Resultate. Die Ergebnisse der titrimetrischen Methode schwanken etwas, wenn man nicht sorgfältig darauf achtet, dass, zur Bezeichnung der Endreaction stets die gleiche Menge Chamäleonlösung angewandt werde. Färbt man die Flüssigkeit zu roth, so erhält man zu niedrige Zahlen.

X. Bestimmung der Magnesia aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Ergebniss der Kalkbestimmung.

Die Menge der in einem Wasser als Salz gelösten Magnesia lässt sich annähernd aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Resultate der Kalkbestimmung erschliessen, wenn man den sich dabei direct ergebenden Werth durch Multiplication mit $^5/_7$ ($MgO : CaO = 40 : 56 = 5 : 7$) auf die äquivalente Menge Magnesia reducirt. Die freie Kohlensäure wirkt, wie Seite 97 erläutert, ebenfalls zersetzend auf die Seifelösung ein; der Fehler welchen sie veranlasst, wird hierbei vernachlässigt; derselbe ist meist sehr gering.

Beispiel.

Die Gesammthärte des Wassers Nr. I beträgt 46,75 deutsche Grade, dasselbe hat einen Kalkgehalt von 42,44; die Differenz zwischen beiden Zahlen ist 4,31; 100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

$$4{,}31 \times \frac{5}{7} = 3{,}08 \text{ Theile Magnesia.}$$

Sicherer, allerdings nur mit grösserem Zeitaufwande, ist die Magnesia auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen.

Nach den verschiedenen Methoden wurden gefunden:

	Theile Magnesia in 100000 Theilen Wasser	
	D. gew.-analyt. Best.	D. Differenzbest.
Wasser Nr. I. . . .	3,46	3,08
„ „ III. . . .	1,51	1,36

XI. Bestimmung der Alkalimetalle.

Fast alle Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser; die wenigen schwer löslichen Verbindungen, welche diese Metalle eingehen, wie Natriumantimoniat, Kaliumplatinchlorid, saures Kaliumtartrat etc., sind nicht ohne Weiteres für die Zwecke der quantitativen Analyse zu verwerthen, weil viele andere Metalle unter gleichen Verhältnissen ebenfalls schwer lösliche oder unlösliche, analog zusammengesetzte Verbindungen bilden.

Man kann daher die Alkalimetalle nicht durch Ausfällen von anderen, gleichzeitig gelösten, Metallen trennen, sondern muss zunächst die letzteren aus der Lösung entfernen, ehe man zur Bestimmung der Alkalimetalle schreitet. Die in der Lösung zurückgebliebenen Alkalimetallsalze werden in Sulfate oder Chloride übergeführt, wenn sie nicht schon als solche vorhanden sind; man dampft darauf zur Trockne, glüht den Rückstand und wägt.

Kaliumplatinchlorid, Ka_2PtCl_6, ist vor dem krystallwasserhaltigen Natriumplatinchlorid, $Na_2PtCl_6 + 6H_2O$, durch Unlöslichkeit in Alkohol-Aether ausgezeichnet; durch Ueberführung der Alkalimetallsalze in ihre Platinchloriddoppelverbindungen kann man daher die quantitative Trennung des Kaliums vom Natrium bewirken.

Die in den natürlichen Wässern befindlichen Alkalimetallsalze bestehen gewöhnlich zum grösseren Theil aus Alkalimetallchloriden und Alkalimetallsulfaten. Man dampft daher von chlor- bezw. schwefelsäurearmen Wässern grössere Volume als von chlor- bezw. schwefelsäurereichen Wässern für die Zwecke der Alkalimetallbestimmung ein.

Gesammtbestimmung der Alkalimetalle als Chloride.

Man dampft 500 bis 1000 ccm, bei sehr geringem Gehalt an Alkalimetallsalzen eine noch grössere Quantität, des zu prüfenden Wassers in einer grossen Platinschale auf dem Wasserbade bis auf 150 bis 200 ccm ein. Das Verdampfen muss unter strenger Beobachtung der Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln ge-

schehen. Zu der eingeengten Flüssigkeit fügt man 15 bis 20 ccm einer gesättigten Lösung von reinem Baryumhydrat und erhitzt kurze Zeit, bis der gebildete Niederschlag, in welchen von den im Wasser gelösten Mineralsubstanzen Carbonate und Hydrate des Calciums und Magnesiums, Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat, Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure übergehen, sich rasch absetzt. Darauf giesst man den Inhalt der Schale in ein 250 ccm-Fläschchen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt damit nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. 200 ccm des Filtrats werden mit Hülfe einer 100 ccm-Pipette, welche man zuvor mit einem geringen Theil der filtrirten Flüssigkeit ausgeschwenkt hat, in die Platinschale zurückgebracht. Man erhitzt auf dem Wasserbade und fügt so lange eine Lösung von reinem Ammoniumcarbonat hinzu, als dadurch noch eine Fällung (Baryum-, Calciumcarbonat) entsteht. Man setzt das Erhitzen fort, bis der Niederschlag zu schweren Flocken zusammengegangen ist, giesst den Inhalt der Schale wieder in ein 250 ccm-Fläschchen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt damit nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. 200 ccm des klaren Filtrates werden, genau wie oben beschrieben, in die wohl gereinigte Platinschale zurückgebracht und auf dem Wasserbade unter Zusatz von einem bis zwei Tropfen Ammoniumoxalatlösung, zur Abscheidung der letzten Spuren gelöster Calcium- und Baryumverbindungen, zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand wird zur Verjagung der Ammoniaksalze gelinde geglüht. Um dabei jeden Verlust durch Abspringen zu verhüten, bedeckt man die Schale anfangs mit einem grossen Uhrglase und bewegt eine kleine Flamme an der unteren Fläche derselben vorsichtig hin und her. Dem lästigen, durch plötzlich entwickelte Wasserdämpfe veranlassten Abspringen beim Glühen wird wirksam auch dadurch vorgebeugt, dass man vorher die Schale mit dem Rückstande in einem Luftbade 20 bis 30 Minuten auf 110 bis 120° erhitzt. Der gewöhnlich etwas geschwärzte Glührückstand wird in wenig heissem, destillirtem Wasser aufgenommen und von etwa zurückbleibenden Kohlenpartikelchen durch Filtriren getrennt. Man wendet dazu ein sehr kleines, aschefreies Filter an und lässt das Filtrat in eine gewogene, kleine Platinschale, oder einen gewogenen Platintiegel fliessen. Die grössere Platinschale, wie das Filter werden mit wenig heissem, destillirtem Wasser nachgewaschen. Man verdampft die Flüssigkeit

auf dem Wasserbade und fügt, noch ehe alles Wasser verjagt worden ist, einige Tropfen Salzsäure hinzu, um etwa gebildete Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride zu verwandeln. Man muss hierbei sehr vorsichtig sein, weil eventuell durch Aufbrausen von Kohlensäure Tröpfchen der Flüssigkeit über den Rand der kleinen Schale geschleudert werden können. Der vollständig zur Trockne gebrachte Verdampfungsrückstand wird gelinde bis zum beginnenden Schmelzen der Alkalimetallchloride geglüht, wonach man die kleine Platinschale in den Exsiccator bringt und nach dem Erkalten wägt.

Berechnung: Multiplicirt man das gefundene Gewicht der Alkalimetallchloride mit $^{25}/_{16}$ (weil in zwei auf einander folgenden Operationen jeweils nur $^{4}/_{5}$ der betreffenden Flüssigkeit verbraucht werden), so erfährt man den Gehalt an Alkalichloriden der in Anwendung gezogenen Wassermenge, man bezieht denselben auf 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

500 ccm Wasser Nr. I lieferten bei obiger Behandlung 0,1785 g Alkalimetallchloride, 100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{0{,}1785 \times 25 \times 100\,000}{16 \times 500} = 55{,}78 \text{ Theile Alkalimetallchloride.}$$

a) Bestimmung des Kaliums.

Der bei der Bestimmung der Gesammtalkalimetallchloride gebliebene Rückstand wird in wenig destillirtem Wasser gelöst, die Lösung in eine kleine Porcellanschale gebracht und darin mit einer überschüssigen Menge von Platinchlorid versetzt. Man darf das letztere Reagens nicht sparen, da es nothwendig ist, dass nicht nur das Kaliumchlorid, sondern auch das Natriumchlorid in die Platindoppelverbindung übergeführt werde. Fügt man zu wenig davon hinzu, so erhält man schliesslich ein Gemisch von Kaliumplatinchlorid und Natriumchlorid, welche beide unlöslich in Aether-Alkohol sind, und durch dieses Lösungsmittel daher nicht von einander getrennt werden können. Man dampft, obschon der grössere Theil des Kaliumchlorids bereits bei dem ersten Zusatz von Platinchlorid gefällt wird, das Ganze auf dem Wasserbade auf ein geringes Volum ein, aber nicht bis zur völligen Trockniss, damit das Natriumplatinchlorid sein Krystallwasser nicht verliere. Der Inhalt der Schale erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese behandelt man mit Alkohol von etwa 0,83

specif. Gewicht, welchem man den fünften oder sechsten Theil seines Volums Aether hinzugesetzt hat. Wenn beim Abdampfen das Ganze bis zur völligen Trockniss gebracht worden ist, so löst sich das Natriumplatinchlorid nur langsam und oft unvollkommen in dem ätherhaltigen Alkohol auf, aber leicht, wenn es sein Krystallwasser behalten hat, während das Kaliumplatinchlorid sich vollständig abscheidet. Dasselbe wird auf einem gewogenen Filter mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat vollständig farblos abläuft. Man trocknet das Filter bei 100° C. und wägt es zwischen zwei Uhrgläsern. Von verschiedenen Seiten wird empfohlen, den Niederschlag von Kaliumplatinchlorid bei 130° bis zu constantem Gewicht zu trocknen. Die bei 100° noch zurückgehaltene Menge hygroskopischen Wassers ist indessen so minimal, dass sie gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Das schliessliche Trocknen bei 130° hat jedoch den Vortheil, dass man dabei etwas rascher zum Ziele gelangt. Es versteht sich von selbst, dass das zur Anwendung kommende, gewogene Filter in dem einen wie dem anderen Falle bei der betreffenden Temperatur, d. h. also 100 oder 130°, bis zu constantem Gewicht getrocknet sein muss.

Berechnung: Multiplicirt man das gefundene Gewicht des Kaliumplatinchlorids mit **0,307** ($2\,KCl : K_2PtCl_6 = 149 : 485 = 0{,}307$), so erhält man das entsprechende Gewicht von Kaliumchlorid; multiplicirt man es aber mit **0,194** ($K_2O : K_2PtCl_6 = 94 : 485 = 0{,}194$), so erhält man das entsprechende Gewicht von Kaliumoxyd. Multiplicirt man die erhaltenen Producte mit $^{25}/_{16}$ (vergl. Berechnung S. 110), so erfährt man den Gehalt an Kaliumchlorid bezw. an Kaliumoxyd der in Verwendung genommenen Wassermenge und berechnet denselben auf 100000 Theile Wasser.

Beispiel:

500 ccm Wasser Nr. I lieferten, auf obige Weise behandelt, 0,234 g Kaliumplatinchlorid, entsprechend:

$$0{,}234 \times 0{,}307 = 0{,}07184 \text{ g Kaliumchlorid,}$$

oder: $0{,}234 \times 0{,}194 = 0{,}04539$ g Kaliumoxyd.

100000 Theile Wasser enthielten sonach:

$$\frac{0{,}07184 \times 25 \times 100\,000}{16 \times 500} = 22{,}45 \text{ Theile Kaliumchlorid } (KCl),$$

oder: $$\frac{0{,}04539 \times 25 \times 100\,000}{16 \times 500} = 14{,}19 \text{ Theile Kaliumoxyd } (K_2O).$$

b) Bestimmung des Natriums.

Zieht man von den gefundenen Theilen der Gesammtalkalimetallchloride die gefundenen Theile Kaliumchlorid ab, so erhält

man in der Differenz die auf 100 000 Theile Wasser kommenden Theile Natriumchlorid.

Durch Multiplication des Gehaltes an Chlornatrium mit 0,53 ($Na_2O : 2\,NaCl = 62 : 117 = 0{,}53$) ergiebt sich die entsprechende Menge Natriumoxyd.

Da das Chlor in den natürlichen Wässern meist an Natrium gebunden ist und umgekehrt das Natrium häufig nur an Chlor, so gelangt man bei einer grossen Zahl von Wässern zu denselben Resultaten, wenn man das gefundene Chlor auf Chlornatrium berechnet. Das geschieht, indem man die für Chlor gefundenen Theile mit 1,648 multiplicirt ($NaCl : Cl = 58{,}5 : 35{,}5 = 1{,}648$). Durch Multipliciren des gefundenen Werthes mit 0,53 drückt man, wie oben bemerkt, den Natriumgehalt des Wassers als Natriumoxyd aus.

In vier verschiedenen Wässern wurden die vorhandenen Mengen von Chlornatrium bezw. Natriumoxyd gewichtsanalytisch bestimmt und die erhaltenen Werthe in nachfolgender Tabelle mit den aus dem Chlorgehalt der Wässer berechneten Daten vergleichend zusammengestellt.

In 100 000 Theilen Wasser wurden gefunden:

Wasser	Gewichtsanalytisch bestimmt:		Aus dem Chlorgehalt berechnet:		Chlorgehalt
Nr.	$NaCl$	Na_2O	$NaCl$	Na_2O	Cl
I	33,42	17,71	33,93	17,98	20,59
II	4,38	2,32	4,09	2,19	2,48
III	8,83	4,68	8,76	4,65	5,32
IV	5,20	2,76	5,26	2,79	3,19

XII. Bestimmungen des Ammoniaks.

Das Ammoniak wird durch die Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle, sowie auch durch die Hydrate der Erdalkalimetalle aus seinen in Wasser gelösten Verbindungen mit Säuren verdrängt und ist vor allen basischen Metallverbindungen durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen ausgezeichnet. Man isolirt das in Freiheit gesetzte Ammoniak daher gewöhnlich durch Destillation und bestimmt es im Destillat entweder gewichtsanalytisch als Ammonium-

platinchlorid, oder bequemer volumetrisch durch Titriren mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler Säure.

Das Ammoniak gelangt in den meisten Fällen als Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger, organischer Substanzen in das Wasser und wird daraus durch Bodenfiltration leicht wieder entfernt. Ein irgendwie ungewöhnlich hoher Ammoniakgehalt eines natürlichen Wassers deutet daher meistens auf eine recente Verunreinigung desselben mit organischen, stickstoffhaltigen, in Zersetzung begriffenen Stoffen hin.

Gewöhnlich enthalten selbst stark verunreinigte Wässer nur geringe Mengen von Ammoniak. Will man derartig verdünnte Lösungen dieses Körpers nach den oben angeführten Methoden untersuchen, so muss man aus grösseren Mengen derselben das Ammoniak isoliren, was durch eine rationell geleitete Destillation geschehen kann. Freies Ammoniak verflüchtigt sich dabei mit den zuerst übergehenden Wasserdämpfen, und wenn man sehr verdünnte, mit Hydraten der Alkali- oder Erdalkalimetalle versetzte Ammoniaksalzlösungen nur zur Hälfte oder zu zwei Dritteln abdestillirt, so darf man mit Sicherheit darauf rechnen, dass bereits alles darin enthaltene Ammoniak in das Destillat übergegangen ist. Die aus den natürlichen Wässern so dargestellten Ammoniaklösungen sind für die directe Titrirung mit Säuren meist zu verdünnt; man muss sie, um die alkalimetrische Probe ausführen zu können, mit titrirter Schwefelsäure versetzen und danach weiter eindampfen. Soll das Ammoniak im Destillat gewichtsanalytisch bestimmt werden, so muss man das letztere nach dem Hinzufügen von Salzsäure und Platinchlorid auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampfen.

Ammoniak findet sich, wenn auch nur in geringer Menge, fast überall, namentlich in der Atmosphäre der chemischen Laboratorien; auch haften Spuren dieses Körpers hartnäckig an den Wandungen der Apparate und am Filtrirpapier. Es ist daher eine Verunreinigung der zu untersuchenden Lösungen mit additionellen Mengen von Ammoniak nur bei Anwendung der grössten Vorsicht zu vermeiden; sie wird um so wahrscheinlicher, um so bedeutender, je mehr Operationen man bei der quantitativen Prüfung auszuführen hat und je längere Zeit dieselben in Anspruch nehmen. Jede von aussen hinzukommende, wenn auch noch so geringe Menge Ammoniak fällt bei der Bestimmung minimaler Quantitäten dieser Verbindung sehr erheblich ins Gewicht; die oben erwähnten gewöhnlichen Methoden eignen sich daher nicht zur Bestimmung minimaler Mengen von Ammoniak in den natürlichen Wässern.

Wir besitzen in der von Nessler zuerst für diesen Zweck empfohlenen alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung ein sehr scharfes Reagens auf Ammoniak. Dasselbe färbt, wie schon bei der qualitativen Prüfung des Wassers erwähnt wurde, sehr verdünnte Lösungen von Ammoniak gelb bis rothgelb; stärkere Ammoniaklösungen geben damit einen rothen Niederschlag. Die gelbe oder rothgelbe Färbung rührt ebenfalls von einem in der Flüssigkeit unendlich fein vertheilten Niederschlag her, welcher sich sofort abscheidet, wenn in der Lösung gleichzeitig eine andere Fällung hervorgerufen wird.

Die Reaction des Quecksilberkaliumjodids auf Ammoniak ist zuerst von Miller[1]), später von Chapman[2]) zu einer vergleichend colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks verwandt worden; das Verfahren des Letzteren haben Frankland[3]) und Armstrong und zuletzt noch Trommsdorff[4]) wesentlich verbessert.

Hauptbedingung für das Gelingen einer jeden colorimetrischen Bestimmung ist, dass das hinzugefügte Reagens in der zu prüfenden Flüssigkeit nur eine Färbung, nicht aber eine Trübung oder gar eine Fällung hervorrufe. In der grossen Mehrzahl der natürlichen Wässer entsteht indessen auf Zusatz einer alkalischen Lösung ein Niederschlag von Calcium- bezw. Magnesiumcarbonat; aus diesem Grunde darf man das zu prüfende Wasser nicht direct mit Nessler's Reagens versetzen.

Miller isolirt das Ammoniak durch Destillation und bestimmt es im Destillat; bei der verbesserten Methode von Chapman dahingegen verwendet man zur Prüfung das ursprüngliche Wasser, aus welchem man zuvor die störend wirkenden Verbindungen (Erdalkalien und Magnesia) entfernt hat. Wir nennen dieses Verfahren nach Frankland und Armstrong, weil es erst durch die Bemühungen dieser Forscher ein allgemein anwendbares geworden ist.

Fleck[5]) hat eine maassanalytische Methode zur Bestimmung des Ammoniaks in Vorschlag gebracht, bei welcher er sich ebenfalls der Reaction des Quecksilberkaliumjodids auf Ammoniak bedient. Er stützt sich dabei auf seine eigenen und auf Nessler's Untersuchungen, wonach die bei dem Zusammentreffen der vorhin

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1865, 459.
[2]) Ibid. 1868, 478.
[3]) Journal of the Chemic. Society, Ser. 2, 6, 77.
[4]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1869, 357.
[5]) Journal f. prakt. Chemie 2, 5, 263.

genannten Substanzen entstehende Verbindung die constante Zusammensetzung $NHg_2J + H_2O$ hat, bewirkt die vollständige Abscheidung derselben dadurch, dass er in der zu untersuchenden Flüssigkeit gleichzeitig einen zweiten Niederschlag erzeugt und bestimmt das Ammoniak durch Titriren des in dem gut ausgewaschenen Niederschlage vorhandenen Quecksilbers.

Die Methoden von Frankland und Armstrong, von Fleck und von Miller können sehr wohl bei Wasseruntersuchungen angewandt werden; wir wollen sie daher im Folgenden nach einander näher erläutern.

1. Methode von Frankland und Armstrong.

Bei diesem Verfahren schätzt man die Menge des Ammoniaks nach der mehr oder weniger intensiven Färbung, welche in der sehr verdünnten wässerigen Lösung dieser Substanz durch Nessler's Reagens erzeugt wird. Wie schon früher bemerkt wurde, dürfen Verbindungen, welche, wie die in den natürlichen Wässern gewöhnlich vorkommenden Salze des Calciums und Magnesiums, mit der alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung einen Niederschlag geben, in der für die Bestimmung anzuwendenden Flüssigkeit nicht vorhanden sein; aus diesem Grunde versetzt man das auf Ammoniak zu prüfende Wasser zuvor mit kleinen Mengen von Natriumcarbonat- und Natriumhydratlösung, wodurch die soeben genannten Salze zersetzt und die Erdalkalimetalle, sowie das Magnesium als unlösliche Carbonate abgeschieden werden.

Die angewandten Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumhydrat müssen rein und namentlich frei von jeder Spur von Ammoniak sein.

Man ruft darauf die Farbenreaction in einer bestimmten Menge des von dem Niederschlage am besten durch Decantiren getrennten, ammoniakhaltigen Wassers mit Hülfe von Nessler's Reagens hervor und stellt genau unter den nämlichen Bedingungen in der gleichen Quantität ammoniakfreien, destillirten Wassers, welcher man zuvor eine genügende Menge einer Ammoniaksalzlösung von bestimmtem Gehalt zugesetzt hat, denselben Farbenton her. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Ammoniaksalzlösung ergiebt sich direct der Gehalt des geprüften Wassers an Ammoniak.

Ausserdem kann man nach dem bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens erläuterten Princip unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder das Ammoniak auch durch Arbeiten mit

ungleichen Volumen colorimetrisch bestimmen, wie das aus dem weiter unten angeführten Beispiel 2) ersichtlich ist.

Die Nessler'sche Reaction ist ihrer ausserordentlichen Schärfe wegen zu der colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks nur innerhalb bestimmter Grenzen zu verwenden. Einzelne Farbentöne sind dabei am besten erkennbar, wenn der Ammoniakgehalt der zu prüfenden Lösung zwischen 0,005 bis 0,1 Theilen in 100 000 Theilen Wassers schwankt. Durch einige Uebung kann man allerdings dahin gelangen, auch einen, zwei, drei etc. Hundertmilliontheile Ammoniak zu erkennen; die quantitative Bestimmung so kleiner Mengen ist jedoch stets problematisch. Enthält ein Wasser mehr als einen Milliontheil (0,1 : 100 000) Ammoniak, so erscheint die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Nessler's Reagens so intensiv gefärbt, dass man geringe Farbenunterschiede nicht mehr wahrnehmen kann. Quantitative Bestimmungen des Ammoniaks können daher nur dann direct nach der Methode von Frankland und Armstrong ausgeführt werden, wenn der Ammoniakgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit die angegebenen Grenzen (0,005 mg bis 0,1 mg in 100 ccm) nach keiner Seite hin überschreitet; innerhalb dieser Grenzen erkennt man unschwer Farbenunterschiede, welche von einem Mehr- oder Mindergehalt von fünf Hundertmilliontheilen Ammoniak herrühren. Lösungen, welche mehr als einen Milliontheil Ammoniak (0,1 mg in 100 ccm) enthalten, müssen für die Zwecke des Versuches entsprechend verdünnt werden.

Ausführung der Bestimmung:

Man vermischt 300 ccm des zu prüfenden Wassers in einem hohen, engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit 2 ccm Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) und 1 ccm Natriumhydratlösung (Aetznatronlösung), setzt den Stöpsel auf, schüttelt um und stellt das Ganze bei Seite, damit ein etwa gebildeter Niederschlag sich absetze. Eine anfangs voluminöse Fällung (Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat) wird nach einiger Zeit krystallinisch und bildet nach mehrstündigem Stehen eine dünne Schicht am Boden der Flüssigkeit; einzelne Flocken setzen sich aber auch an den verticalen Wandungen des Glascylinders ab. Um zu bewirken, dass auch diese zu Boden sinken, rüttelt man den Cylinder gelinde und überlässt die Flüssigkeit nochmals 30 bis 40 Minuten sich selbst. Die letztere ist danach meist so vollständig geklärt, dass man sie von dem Niederschlage durch Decantiren trennen

kann. Ist die Filtration nicht zu umgehen, so wendet man dazu Filtrirpapier an, welches zuvor durch Auswaschen von etwa vorhandenem Ammoniak vollständig befreit worden ist.

Man bringt darauf 100 ccm des so vorbereiteten, ammoniakhaltigen Wassers in einen hohen, engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, vermischt mit 1 ccm Nessler'scher Lösung und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Erscheint die Flüssigkeit roth oder dunkelrothgelb gefärbt, so ist ein weiterer Theil des von den Calcium- und Magnesiumsalzen etc. befreiten Wassers zur Anstellung eines definitiven Versuches mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser in einem bestimmten Verhältnisse (5, 10, 20, 25, 50 ccm zu 100 ccm) so weit zu verdünnen, dass 1 ccm Nessler'scher Lösung in 100 ccm des verdünnten Wassers eine nur hellgelbe bis mittelgelbe Färbung hervorruft. Im anderen Falle operirt man mit der obigen Probe weiter.

Schon vorher hat man in vier farblosen Glascylindern von genau derselben Weite je 100 ccm ammoniakfreies, destillirtes Wasser mit 0,2 bis 2 ccm einer Salmiaklösung[1]), von welcher jeder Cubikcentimeter 0,05 mg Ammoniak enthält, vermischt und darauf 1 ccm Quecksilberkaliumjodidlösung hinzugefügt. Die in den Cylindern befindlichen, verschieden gefärbten Flüssigkeiten dienen zum Vergleiche mit der durch Nessler's Reagens gefärbten Wasserprobe. Man erfährt dadurch zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt.

Die Färbungen vergleicht man einige Minuten nach eingetretener Reaction. Man stellt zu diesem Zwecke den mit dem zu prüfenden Wasser gefüllten Cylinder neben einen der Vergleichscylinder und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier.

100 ccm Wasser müssen die bei den Versuchen gebrauchten Cylinder genau bis zu gleicher Höhe anfüllen; auch ist es nothwendig, dass die Temperatur des zu prüfenden Wassers möglichst dieselbe sei, wie die der Vergleichsflüssigkeiten.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man stets 100 ccm ammoniakfreies, destillirtes Wasser je nach dem Ausfall

---

[1]) 3,147 g reines Ammoniumchlorid, fein pulverisirt und bei 100° C. getrocknet, werden zu 1 Liter gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Ammoniak (NH_3).

Für die Zwecke des Versuches werden 50 ccm dieser concentrirteren Lösung zu 1 Liter verdünnt. 1 ccm der verdünnten Lösung enthält danach $\frac{50}{1000} = 0{,}05$ mg Ammoniak.

des ersten Versuches mit verschiedenen Mengen der Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt und danach mit 1 ccm Nessler'scher Lösung vermischt, gelingt es, in einer der Vergleichsflüssigkeiten genau denselben Farbenton wie in der Wasserprobe herzustellen; der Ammoniakgehalt beider ist in diesem Falle der nämliche.

Die Salmiaklösung muss stets vor der Quecksilberkaliumjodidlösung zu dem destillirten Wasser gesetzt werden; auch darf man einer Ammoniaklösung, welche schon von letzterem Reagens enthält, nicht neue Mengen der Salmiaklösung hinzufügen, da sonst eine Trübung entsteht.

Die durch Quecksilberkaliumjodid in stark verdünnten Ammoniaklösungen erzeugte Färbung verändert sich nicht wesentlich während mehrerer Stunden, wenn man die Cylinder mit Glasplatten gut verschlossen hält; man braucht daher die Reaction in dem zu prüfenden Wasser nur einmal, und nicht stets von Neuem, mit der in der Vergleichsflüssigkeit hervorzurufen; auch kann man die oben erwähnten vier verschieden gefärbten Lösungen zu mehreren schnell nach einander auszuführenden Bestimmungen benutzen.

Bei dem durch Beispiel 2) erläuterten Arbeiten mit ungleichen Volumen verfährt man unter Berücksichtigung der soeben angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau auf die bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens geschilderte Weise.

Berechnung: Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der titrirten Salmiaklösung ergiebt sich der Ammoniakgehalt der zu dem Versuch angewandten Wasserprobe; man berechnet denselben auf 100000 Theile Wasser.

Beispiele.

1) 10 ccm von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. I, mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, zeigten nach dem Versetzen mit 1 ccm Nessler'scher Lösung genau denselben Farbenton, wie unter gleichen Bedingungen 100 ccm ammoniakfreies, destillirtes Wasser, welches man zuvor mit 0,9 ccm der obigen Salmiaklösung (1 ccm = 0,05 mg Ammoniak) vermischt hatte.

10 ccm des Wassers enthalten somit:

$$0{,}9 \times 0{,}05 = 0{,}045 \text{ mg } (0{,}000045 \text{ g}) \text{ Ammoniak};$$

100 000 Theile Wasser enthalten folglich:

$$\frac{0{,}000045 \times 100\,000}{10} = 0{,}45 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) 50 ccm von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. X wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. In einem zweiten Hehner'schen Cylinder wurden 2 ccm der titrirten Salmiaklösung mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und ebenfalls mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt.

Bei dem Vergleich stellte es sich heraus, dass die Flüssigkeitssäulen in beiden Cylindern dieselbe Intensität der Färbung zeigten, als man die Salmiaklösung von bekanntem Ammoniakgehalt bis auf 57 ccm hatte ausfliessen lassen. In 101 ccm dieser Lösung sind 2 ccm der titrirten Salmiaklösung oder $2 \times 0{,}05 = 0{,}1$ mg Ammoniak enthalten. In 57 ccm befinden sich daher:

$$101 : 0{,}1 = 57 : x = 0{,}056 \text{ mg } (0{,}000056 \text{ g})$$

Ammoniak, welche mithin auch in 50 ccm des untersuchten Wassers vorhanden sind.

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$\frac{0{,}000056 \times 100\,000}{50} = 0{,}112 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2. Methode von Fleck.

Nach diesem Verfahren werden die in dem zu prüfenden Wasser vorhandenen Ammoniaksalze durch alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung in Diquecksilberammoniumjodid ($NHg_2J + H_2O$) übergeführt. Die letztere Verbindung ist unlöslich und scheidet sich schnell ab, wenn durch das hinzugefügte Reagens in dem Wasser gleichzeitig Erdalkalimetall- oder Magnesiumsalze gefällt werden. Damit dies stets geschehe, vermischt man das Wasser vorher mit einer kleinen Menge von Magnesiumsulfatlösung. Die in dem Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung wird mit Hülfe von Natriumthiosulfat (thioschwefelsaurem Natrium, $Na_2S_2O_3$), welches im Handel besonders unter dem alten Namen „unterschwefligsaures Natron“ bekannt ist, in Lösung gebracht und das gelöste Quecksilber durch Titriren mit Schwefelleberlösung bestimmt.

Durch letztere wird das Quecksilber aus den Lösungen seiner Salze als Schwefelquecksilber gefällt; die Endreaction erkennt man mittelst Bleipapiers (siehe Reagentien), auf welches man von Zeit zu Zeit eine geringe Probe der Versuchsflüssigkeit tropft und welches an der Auffallstelle des Tropfens gebräunt wird, sobald dieser die kleinste Menge unzersetzter Schwefelleberlösung enthält.

Da Diquecksilberammoniumjodid auf je 4 Aequivalente Quecksilber 1 Aequivalent Stickstoff enthält, da also 4 Aequivalente oder 2 Atome Quecksilber 1 Molekül Ammoniak entsprechen, so ergiebt sich aus der gefundenen Menge Quecksilbers leicht die Menge Ammoniak, welche in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe vorhanden ist.

Ausführung der Bestimmung:

Man versetzt etwa 100 ccm des zu prüfenden Wassers direct mit 1 ccm Nessler'scher Lösung und beobachtet die dadurch

eintretende Reaction. Erscheint die Flüssigkeit tiefroth gefärbt, oder entsteht ein dunkelrother Niederschlag, so verwendet man 200 ccm; erscheint sie dagegen nur gelb oder gelbroth gefärbt, oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung, so verwendet man 300 bis 800 ccm des zu prüfenden Wassers zu einer Bestimmung.

Man misst die eine oder andere Menge mit einer wohl gereinigten Pipette oder Maassflasche ab, bringt sie in einen hohen, am besten mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder und vermischt sie je nach ihrem kleineren oder grösseren Volum mit 0,5 bis 1 ccm der Magnesiumsulfatlösung[1]) (Bittersalzlösung 1 : 10). Für je 100 ccm Wasser fügt man ausserdem noch 2 ccm Nessler'scher Lösung hinzu, schüttelt gehörig um und lässt das Ganze bis zur vollendeten Klärung ruhig stehen. Bisweilen scheidet sich der entstandene flockige Niederschlag theilweise an den senkrechten Glaswandungen ab, ist jedoch durch schwaches Rütteln des Gefässes leicht davon zu trennen und setzt sich dann schnell und vollständig zu Boden.

Man hat stets solche Mengen des Wassers zur Prüfung zu verwenden, dass der Niederschlag eine deutlich rothe Farbe besitzt.

Man giesst oder hebt die klare Flüssigkeit vorsichtig von dem Niederschlage ab, so weit dies möglich ist, ohne Verluste zu erleiden, und trennt den Niederschlag von der noch übrig bleibenden Flüssigkeit durch Filtriren. Je länger man die Flüssigkeit in Ruhe lässt, desto fester setzt sich der Niederschlag zusammen, desto mehr Wasser kann man abgiessen und desto mehr Zeit spart man beim Filtriren. Das letztere muss in einer von Ammoniak und Schwefelwasserstoff freien Atmosphäre geschehen; auch hält man den Trichter, so lange dies angeht, mit einer Glasplatte bedeckt. Der Niederschlag wird mit kaltem, ammoniakfreiem, destillirtem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Diese Operation geht schnell von statten, wenn man in eine Flasche filtrirt, aus welcher die Luft gleichzeitig mit Hülfe einer kleinen Wasserluftpumpe entfernt wird. Man versieht in diesem Falle den unteren inneren Theil des Trichters mit einem kleinen Platinconus und achtet besonders darauf, dass der obere Theil des befeuchteten Filters sich dicht an die Wandungen des Trichters anlege. Ist das Auswaschen beendigt, so entfernt man die Waschwässer aus der Flasche oder

---

[1]) Dieselbe muss, wie auch die Natriumthiosulfatlösung, gänzlich frei von Ammoniak sein.

dem Becherglase, spült diese gut aus, oder stellt ein neues, wohl gereinigtes Gefäss unter den Trichter. Darauf übergiesst man dessen noch nassen Inhalt bis an den Rand des Filters mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (thioschwefelsaurem Natrium 1 : 8), welche die vorhandene Quecksilberverbindung auflöst und den rothen Niederschlag daher nach wenigen Minuten entfärbt. Die Lösung fliesst filtrirt in das untergestellte Gefäss ab, während die mitgefällten Erdalkalimetallcarbonate, wie auch das Magnesiumhydrat als weisse Masse auf dem Filter zurückbleiben. Man wäscht, nachdem die Flüssigkeit vollständig abgelaufen ist, zuerst mit einer neuen Menge von Natriumthiosulfatlösung, später mit destillirtem Wasser aus und fährt damit fort, bis das Volum des Filtrats etwa 100 ccm, höchstens 150 ccm beträgt. Um die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers zu bestimmen, lässt man aus einer Bürette titrirte Schwefelleberlösung hinzufliessen, deren Titer so gestellt ist, dass 100 ccm zur Fällung von 0,5 bis 0,6 g Quecksilber genügen. Der dadurch zuerst erzeugte Niederschlag ist flockig, die Flüssigkeit gelblich getrübt. In dem Maasse, als die Zersetzung der gelösten Quecksilberverbindung sich ihrem Ende nähert, nimmt der Niederschlag eine mehr schwarze Farbe an und wird körniger, zumal bei recht fleissigem Umrühren mit einem Glasstabe; die Flüssigkeit klärt sich immer mehr und wird zuletzt durchsichtig und farblos. Sobald diese Erscheinungen die nahezu beendigte Reaction anzeigen, unterbricht man das Zusetzen der Schwefelleberlösung, rührt tüchtig um, lässt kurze Zeit absetzen und bringt einen Tropfen der über dem Niederschlage befindlichen, möglichst geklärten Flüssigkeit auf Bleipapier. Bleibt die Farbe des letzteren vollständig unverändert, so lässt man vorsichtig weitere Mengen der Schwefelleberlösung hinzufliessen, indem man die eben erwähnte Probe nach dem Zusatz weniger Tropfen stets wiederholt, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf Bleipapier gebracht, einen wenig bräunlich geränderten Ring erzeugt. In dem Inneren desselben liegen gewöhnlich schwarze Körnchen von Schwefelquecksilber. Dieselben können nicht wohl zu einer Täuschung Veranlassung geben, da sie auf der Papierfaser liegen, während bei der obigen Reaction die Papierfaser selbst an der Aussenseite des Ringes gefärbt ist. Die Anwendung einer Lupe erleichtert die Beobachtung der Erscheinung wesentlich. Sollte sofort eine starke Färbung des Ringes eintreten, so ist der Ueberschuss an Schwefelleber zu gross. Die Flüssigkeit ist alsdann nicht farblos, sondern gelblich gefärbt. Man kann in diesem Falle mit der Quecksilberchloridlösung (Sublimatlösung), auf welche

man die Schwefelleberlösung gestellt hat, zurücktitriren; indess lässt einige Uebung und die genaue Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln das Eintreten der Endreaction nicht übersehen.

Berechnung: Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Schwefelleberlösung berechnet man zunächst die in der Versuchsflüssigkeit vorhandene Menge Quecksilbers; multiplicirt man dieselbe mit 0,0425 ($NH_3 : 2Hg = 17 : 400 = 0,0425$), so erfährt man das Gewicht des Ammoniaks, welches in der zu dem Versuch angewandten Menge Wassers enthalten war; man berechnet dasselbe auf 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

100 ccm der zu den folgenden Versuchen angewandten Schwefelleberlösung zeigten 0,6777 g Quecksilber an.

1 ccm entsprach also 0,6777 g Quecksilber und $0,6777 \times 0,0425$ mg Ammoniak.

200 ccm Wasser Nr. I wurden mit 0,5 ccm Magnesiumsulfatlösung und 4 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. Die in dem entstandenen Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung brachte man mit Hülfe von Natriumthiosulfat in Lösung; das Filtrat gebrauchte 3,4 ccm der obigen Schwefelleberlösung zur schwachen Bräunung des Bleipapiers.

$$3,4 \times 0,6777 = 0,023042 \text{ g Quecksilber;}$$

100000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0,023042 \times 0,0425 \times 100000}{200} = 0,489 \text{ Theile Ammoniak.}$$

3. Methode von Miller.

Nach dieser Methode wird das Ammoniak durch Destillation des mit Natriumcarbonat (Soda) versetzten Wassers isolirt und im Destillat auf vergleichend colorimetrischem Wege bestimmt.

Ausführung des Versuches:

Man bringt etwa 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, setzt 1 ccm Nessler'scher Lösung hinzu und beobachtet die dadurch eintretende Reaction. Erscheint die Flüssigkeit erst nach fünf bis sechs Minuten schwach gelb gefärbt, oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung oder Trübung, so verwendet man 500 ccm Wasser direct zu einer Bestimmung; tritt dagegen sofort eine deutlich gelbe oder gar rothgelbe Färbung ein, oder besitzt ein etwa ent-

standener Niederschlag eine deutlich rothe Farbe, so misst man nur 200 bis 50 ccm des zu prüfenden Wassers ab, um dieselben danach mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf 400 bis 500 ccm aufzufüllen.

Das verdünnte oder unverdünnte, ammoniakhaltige Wasser bringt man in eine wohl gereinigte, tubulirte Retorte, deren Tubus mit einem Glasstöpsel verschliessbar ist. Das Wasser muss dieselbe zu mindestens zwei Dritttheilen anfüllen. Der Hals der Retorte ist ausgezogen und an dieser Stelle in stumpfem Winkel nach unten gebogen. Der verengte Theil des Halses wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Glaskühler verbunden (siehe Fig. 12). Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler. Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen der Flüssigkeit beim Destilliren vermieden. Man setzt 3 ccm ammoniakfreie Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) hinzu und destillirt so schnell als möglich, indem man die Retorte direct mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Um ein Zerspringen der Retorte zu verhüten, bewegt man die Flamme im Anfang hin und her und entfernt von Zeit zu Zeit das an den kalten Aussenflächen der Retorte condensirte Wasser mit einem Tuche. Das Destillat wird in drei engen Cylindern von farblosem Glase aufgefangen, welche durch 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe (16 bis 18 cm) angefüllt werden und welche an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind. Sobald der erste Cylinder bis zur Marke vollgelaufen ist, vertauscht man ihn mit dem zweiten und stellt ihn, mit einer Glasplatte wohl bedeckt, vorläufig bei Seite. Ebenso verfährt man mit dem zweiten Cylinder und füllt schliesslich auch den dritten Cylinder. Der gesammte Ammoniakgehalt des geprüften Wassers ist gewöhnlich in den zuerst übergegangenen 200 ccm des Destillats enthalten, nur sehr selten findet man auch in den dritten 100 ccm noch Spuren dieses Körpers. Man versetzt jeden der drei Cylinder mit 1 ccm Nessler'scher Lösung, schüttelt um und stellt die dadurch eintretenden Färbungen in drei anderen, mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser bis zu gleicher Höhe gefüllten Cylindern her, indem man zu jedem derselben genau in der Weise, wie dies bei der Methode von Frankland und Armstrong beschrieben ist, eine Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt (Seite 117, Anmerkung) und sodann 1 ccm Nessler'scher Lösung fügt. Bei dem Vergleiche ist darauf zu achten, dass die Vergleichsflüssigkeiten und die zu untersuchenden Destillate dieselbe Temperatur haben.

Wenn ein Wasser sehr viel Ammoniak enthält, kann, selbst wenn man nur 50 ccm desselben zu der Bestimmung anwendet, der Fall eintreten, dass der Ammoniakgehalt der zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats für die directe colorimetrische Bestimmung zu bedeutend ist. Man misst in diesem Falle einen Theil, 50 oder 20 ccm, der in dem ersten Cylinder befindlichen Flüssigkeit ab, bringt ihn in einen anderen Cylinder, füllt mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser bis zur Marke auf und führt die colorimetrische Probe in der verdünnten Ammoniaklösung aus. Schon früher wurde erwähnt, dass häufig Spuren von Ammoniak den Glasgefässen anhaften; man hat daher bei der Methode von Miller auf die Reinheit der anzuwendenden Gefässe besonders Acht zu geben. Es empfiehlt sich, die Destillation einmal mit völlig ammoniakfreiem Wasser auszuführen, damit man die Ueberzeugung gewinne, dass bei der Bestimmung nicht additionelle Mengen von Ammoniak von aussen hinzukommen.

Es bedarf kaum der besonderen Erwähnung, dass man unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder auch bei der Methode von Miller das Ammoniak in ungleichen Raumtheilen colorimetrisch bestimmen kann. Wir theilen behufs weiterer Erläuterung dieses Weges das sub 2 verzeichnete Beispiel mit.

Berechnung: Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der titrirten Salmiaklösung ergiebt sich der Ammoniakgehalt der zu dem Versuch angewandten Wasserprobe; man berechnet denselben auf 100000 Theile Wasser.

Beispiele.

1) In 100 ccm Wasser Nr. I verursachte 1 ccm Nessler'scher Lösung eine stark roth gefärbte Trübung.

50 ccm des Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zu etwa 500 ccm verdünnt und nach dem Zusatz von 3 ccm Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 ccm in drei Cylindern aufgefangen.

50 ccm, aus dem ersten Cylinder entnommen und mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gaben nach dem Zusatz von 1 ccm Nessler'scher Lösung dieselbe Färbung, wie unter gleichen Bedingungen 100 ccm destillirtes Wasser, welche man zuvor mit 1,8 ccm der titrirten Salmiaklösung (1 ccm = 0,05 mg Ammoniak) versetzt hatte. Der Ammoniakgehalt der zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats entsprach daher dem von 3,6 ccm der obigen Salmiaklösung.

Die nach dem Zusatze der Nessler'schen Lösung in der Flüssigkeit des zweiten Cylinders eintretende Färbung entsprach der unter gleichen Bedingungen durch 0,8 ccm der Salmiaklösung in 100 ccm destillirtem Wasser erzeugten Färbung.

Die Flüssigkeit im dritten Cylinder enthielt nicht mehr bestimmbare Spuren von Ammoniak.

In 50 ccm Wasser Nr. I sind daher enthalten:

$$3{,}6 + 0{,}8 = 4{,}4 \times 0{,}05 = 0{,}22 \text{ mg } (0{,}00022 \text{ g}) \text{ Ammoniak.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}00022 \times 100\,000}{50} = 044 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) In 100 ccm Wasser Nr. XI wurde durch 1 ccm Nessler'scher Lösung eine intensive rothe Trübung hervorgerufen.

50 ccm des betreffenden Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt und nach Zusatz von 3 ccm Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 ccm in drei Hehner'schen Cylindern aufgefangen.

20 ccm aus dem ersten Cylinder wurden in einem vierten Hehner'schen Cylinder mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. Als Vergleichsflüssigkeit diente eine Lösung, welche man durch Verdünnen von 2 ccm der titrirten Salmiaklösung ($2 \times 0{,}05 = 0{,}1$ mg Ammoniak enthaltend) auf 100 ccm hergestellt und ebenfalls mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt hatte. Es trat Gleichheit der Farbenintensität ein, als man die Flüssigkeit, welche das Destillat von dem zu untersuchenden Wasser enthielt, von 101 bis auf 87 ccm abgelassen hatte. In diesen 87 ccm sind 0,1 mg Ammoniak und daher in 101 ccm

$$87 : 0{,}1 = 101 : x = 0{,}116 \text{ mg Ammoniak}$$

enthalten.

Da der Prüfung nur 20 ccm unterworfen worden sind, befinden sich in den zuerst überdestillirten 100 ccm

$$5 \times 0{,}116 = 0{,}58 \text{ mg Ammoniak.}$$

Die zu zweit übergegangenen 100 ccm wurden mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt und mit 100 ccm einer Lösung verglichen, welche 1 ccm titrirter Salmiaklösung, also 0,05 mg Ammoniak und 1 ccm Nessler'sches Reagens enthielt. Es trat Gleichheit der Farbenintensität ein, als man die letztere Flüssigkeit bis auf 87 ccm abgelassen hatte. In den zu zweit übergegangenen 100 ccm des Destillats sind also

$$100 : 0{,}05 = 87 : x = 0{,}044 \text{ mg Ammoniak}$$

enthalten.

Die Flüssigkeit im dritten Cylinder erwies sich ammoniakfrei.

In den zum Versuch angewandten 50 ccm des Wassers Nr. XI sind also

$$0{,}58 + 0{,}044 = 0{,}624 \text{ mg } (0{,}000624 \text{ g}) \text{ Ammoniak}$$

vorhanden.

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$\frac{0{,}000624 \times 100\,000}{50} = 1{,}25 \text{ Theile Ammoniak.}$$

4. Bestimmung des durch Destillation isolirten Ammoniaks als Platinsalmiak bezw. durch Wägen des aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltenen Platins.

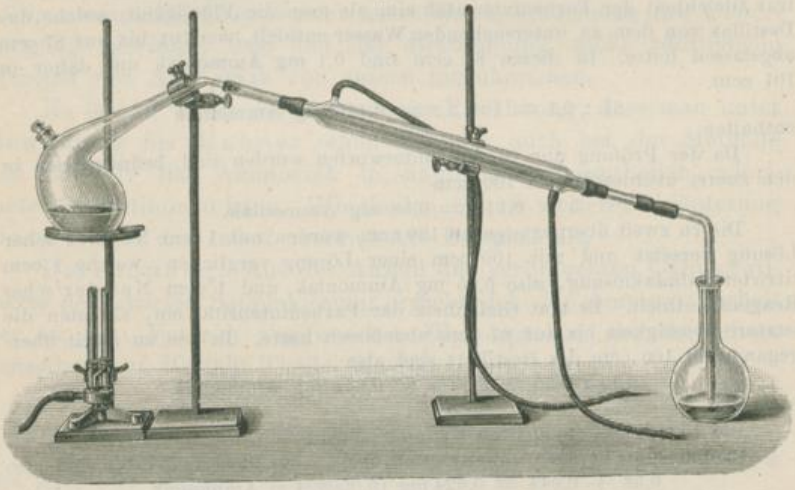
Diese Methode ist nur auf stark ammoniakhaltige Wässer, bezw. ammoniakreiche Abwässer anwendbar.

Man stellt den Versuch mit 300 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers an, aus denen man das Ammoniak in der bei der Methode von Miller beschriebenen Weise durch Destillation

isolirt. Um die Bildung von Ammoniak aus vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen möglichst zu vermeiden, benutzt man zur Zersetzung der in den Abwässern vorhandenen Ammoniaksalze nicht starke Basen, sondern im Wasser aufgeschlemmte Magnesia, welche das Ammoniak ebenfalls allmählich aus seinen Verbindungen verdrängt. Die Magnesiaemulsion ist für sich vor dem Versuch mindestens 20 Minuten lang zu kochen, um etwa vorhandene Spuren von Ammoniak daraus völlig zu entfernen. Die Destillation wird in einem Apparat ausgeführt, dessen Anordnung aus der Fig. 12 ersichtlich ist.

Dem Inhalt der Retorte setzt man einige zuvor mit Natronlauge ausgekochte Zinkspäne hinzu, um ein etwaiges „Stossen"

Fig. 12.



der Flüssigkeit während des Kochens zu vermeiden. In die Vorlage, einen gewöhnlichen Stehkolben, giebt man verdünnte reine Salzsäure, in welche das eine Ende der knieförmig gebogenen, 8 bis 12 mm weiten Zuleitungsröhre so weit eintaucht, dass ihre Mündung nach aussen abgeschlossen ist. Sobald durch die Wasserdämpfe die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, steigt die Salzsäure in der Röhre, in welcher nunmehr die Absorption des Ammoniaks ausschliesslich vor sich geht, allmählich etwas empor. Unterhält man die Flüssigkeit ununterbrochen in lebhaftem Sieden, so ist die Gefahr eines Zurücksteigens des Destillats in Kühlrohr und Retorte ausgeschlossen und wird noch dadurch verringert, dass man in dem Maasse, als die Menge des Destillats zu-

nimmt, den Kühlapparat von Zeit zu Zeit höher stellt, so dass die Zuleitungsröhre immer nur 1 bis 2 cm in dasselbe untergetaucht ist. Ist etwa die Hälfte der Flüssigkeit übergetrieben, so unterbricht man die Destillation, indem man die Verbindung zwischen Retorte und Kühlapparat löst, entleert den Inhalt der Vorlage in eine Porcellanschale, spült mit destillirtem Wasser nach, versetzt mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft auf dem Wasserbade nahezu, aber nicht völlig, zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit Alkohol von 80 bis 90 Volumprocenten, dem man zweckmässig ein Fünftel seines Volums an Aether hinzugesetzt hat, bringt den sich dabei ausscheidenden Platinsalmiak auf ein bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknetes Filter, wäscht mit Alkohol bezw. Alkoholäther aus, bis das Filtrat farblos abläuft und beim Verdampfen nicht mehr einen glühbeständigen Rückstand hinterlässt, und trocknet den auf dem Filter zurückbleibenden Platinsalmiak bei 100° bis zu constantem Gewicht.

Berechnung: Multiplicirt man das Gewicht des Platinsalmiaks mit **0,077** ($2\,NH_3 : Pt(NH_4)_2Cl_6) = 34 : 443 = 0{,}077$), so erhält man die Menge Ammoniak, welche in der zum Versuche benutzten Wassermenge enthalten war; das Product berechnet man auf 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

500 ccm eines Abwassers lieferten bei der obigen Behandlung 0,198 g Platinsalmiak, entsprechend

$$0{,}198 \times 0{,}077 = 0{,}01524 \text{ g Ammoniak.}$$

100000 Theile des Abwassers enthalten also:

$$\frac{0{,}01524 \times 100\,000}{500} = 3{,}05 \text{ Theile Ammoniak.}$$

Man kann den Platinsalmiak, statt auf einem gewogenen, auch auf einem gewöhnlichen Filter sammeln und das beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibende Platin wägen. In diesem Falle wickelt man das im Dampfbade getrocknete, den Platinsalmiak enthaltende Filter zusammen, bringt es in einen Porcellantiegel, erhitzt zunächst bei aufgelegtem Tiegeldeckel einige Zeit mässig und später bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel stärker, bis die Filterkohle vollständig verbrannt ist.

Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Durch Multiplication des dabei erhaltenen Platins mit **0,175** ($2\,NH_3 : Pt = 34 : 194 = 0{,}175$) ergiebt sich die demselben entsprechende Menge Ammoniak, aus welcher in eben erläuterter Weise die in 100000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Ammoniak berechnet werden.

5. Alkalimetrische Bestimmung des abdestillirten Ammoniaks.

Diese Methode kommt ebenfalls nur bei der Ammoniakbestimmung in stark ammoniakhaltigen Wässern, bezw. Abwässern, in Frage.

Man isolirt das Ammoniak durch Destillation auf gleiche Weise und in demselben Apparate, wie bei dem vorstehenden Verfahren. Die Vorlage beschickt man mit einem abgemessenen Volum $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler titrirter Säure. Man kann als solche die bei der Wasseranalyse mehrfach benutzte $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normale Oxalsäure- oder Schwefelsäurelösung verwenden. Man bringt in die Vorlage gleichzeitig als Indicator eine kleine Menge empfindlicher Lackmustinctur[1]) und sorgt für das Vorhandensein von so viel titrirter Säure, dass nach beendigter Destillation die mit Lackmustinctur versetzte Flüssigkeit noch deutlich roth gefärbt erscheint.

Man giesst die Flüssigkeit aus der Vorlage in ein Becherglas, spült diese sowie die Zuleitungsröhre mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser nach und lässt unter Umrühren mit einem Glasstabe aus einer Bürette $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normale Kalilauge so lange hinzutropfen, bis ein Tropfen der titrirten Kalilauge die mit Lackmustinctur versetzte Flüssigkeit soeben blau färbt. Zuweilen beobachtet man, dass der blaue Farbenton der Lösung nach kurzer Zeit wieder in Violett übergeht; man liest ab, sobald die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse zum ersten Male eine bläuliche Farbe zeigt.

Manche Analytiker ziehen vor, das überdestillirte Ammoniak in reinem Wasser aufzufangen, das Destillat mit Lackmustinctur zu versetzen und mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler Säure bis zum Umschlagen des Farbentons in Violett, bezw. bis zum Verschwinden der Einfallstelle zu titriren.

Da es sich selbst bei der Untersuchung von Abwässern gewöhnlich um die Bestimmung von nur geringen Mengen von Am-

[1]) An Stelle der Lackmustinctur werden zum Titriren ammoniakalischer Flüssigkeiten auch verschiedene andere Indicatoren, insbesondere Methylorange, Rosolsäure, Congoroth, Cochenille u. a., in verdünnten, alkoholischen Lösungen bezw. Auszügen benutzt, die mit gleichmässigem Erfolge angewendet werden, wenn man sich an die respectiven Farbenumschläge beim Wechsel der Reaction durch einige Uebung gewöhnt hat. In keinem Falle aber darf Phenolphtaleïnlösung zur Titration als Indicator verwandt werden. Siehe: Phenolphtaleïnlösung, unter den Reagentien.

moniak handelt, so sind auch im letzteren Falle Verluste in der Regel nicht zu befürchten; zum scharfen Erkennen der Endreaction ist jedoch grössere Uebung, als unter den zuerst angegebenen Bedingungen, erforderlich.

Berechnung: Zieht man das verbrauchte Volum titrirter Kalilauge von dem zum Versuche verwandten Volum titrirter Säure ab, so erhält man in der Differenz das Volum der durch das überdestillirte Ammoniak neutralisirten Säure. Multiplicirt man die in Cubikcentimetern ausgedrückte Differenz mit **0,0017** bezw. **0,00085**, so erfährt man das Gewicht des Ammoniaks der zum Versuche verwandten Wassermenge (da 1 ccm $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normaler Säure 0,0017 bezw. 0,00085 g Ammoniak bindet), welches auf 100 000 Theile Wasser bezogen wird.

Beispiel.

400 ccm Abwasser Nr. XIII wurden auf die angegebene Weise der Destillation unterworfen. Die Vorlage wurde mit 20 ccm $^1/_{10}$ normaler Oxalsäurelösung und etwas Lackmustinctur beschickt. Zur genauen Neutralisation waren 9,7 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge erforderlich. In das Destillat sind mithin

$$20 - 9{,}7 = 10{,}3 \times 0{,}0017 = 0{,}01751 \text{ g}$$

Ammoniak übergegangen.

100 000 Theile Abwasser Nr. XIII enthalten daher:

$$\frac{0{,}01751 \times 100\,000}{400} = 4{,}38 \text{ Theile Ammoniak.}$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Bestimmungen des Ammoniaks.

Von den verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks eignen sich die Methoden von Frankland und Armstrong, sowie von Miller vortrefflich zur genauen Feststellung sehr geringer Ammoniakmengen.

Will man diese Methoden auf etwas concentrirtere Ammoniaklösungen anwenden, so hat man dieselben vor Ausführung der colorimetrischen Proben sehr stark zu verdünnen. Jeder geringe Beobachtungsfehler wird in einem solchen Falle durch die erforderliche Multiplication des directen Versuchsergebnisses erheblich vergrössert, wodurch das endgültige Resultat an Zuverlässigkeit verliert. Bei der Untersuchung der natürlichen Wässer handelt es sich aber gewöhnlich um so verdünnte Ammoniaksalzlösungen, dass sich aus der soeben erwähnten Fehlerquelle nicht wesentliche Unrichtigkeiten ergeben.

Die Methode von Fleck giebt gute Resultate, wenn nicht allzu verdünnte Ammoniaklösungen, Wässer, welche mindestens ein Milliontheil Ammoniak enthalten, zu untersuchen sind. Viele Analytiker ziehen indessen vor, aus ammoniakreicheren Wässern (Abwässern) das Ammoniak durch Destillation zu isoliren und im Destillat entweder als Platinsalmiak oder mit Hülfe titrirter Säure zu bestimmen. Wir haben aus diesem Grunde auch die zuletzt erwähnten beiden Methoden beschrieben, obschon dieselben bei der Wasseranalyse nur ausnahmsweise in Frage kommen. Diese Verfahren geben, einen etwas grösseren Ammoniakgehalt der zu untersuchenden Wässer und eine genaue Beobachtung der vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln vorausgesetzt, durchaus zuverlässige Resultate. Die Bestimmung als Platinsalmiak ist im Allgemeinen vorzuziehen, da Ammoniak sich alkalimetrisch nicht ganz so scharf wie Kali- oder Natronlauge bestimmen lässt. Aus den mitgetheilten Beispielen ist ersichtlich, bis zu welchem Grade der Ammoniakgehalt eines Abwassers gestiegen sein muss, damit die eine oder andere Methode bei der Ammoniakbestimmung mit Vortheil in Anwendung gebracht werden kann.

Es kann gegen die allgemeine Anwendbarkeit der auf der Quecksilberkaliumjodidammoniakreaction beruhenden Methoden der Einwand erhoben werden, dass bei der Einwirkung von Nessler's Reagens auf organische Abkömmlinge des Ammoniaks — Substanzen, welche in einem verunreinigten Wasser immerhin vorkommen können — vielleicht ähnliche Erscheinungen, wie die früher für Ammoniak beschriebenen, eintreten werden.

Die bisher angestellten, einschlägigen Versuche führen jedoch zu dem Schlusse, dass nur Ammoniak mit Nessler's Reagens die oben charakterisirte Reaction giebt. Ausser Ammoniak werden allerdings auch die mono- und trisubstituirten Ammoniake der Fettreihe durch alkalisches Quecksilberkaliumjodid gefällt, beide jedoch mit viel hellerer, letztere mit fast weisser Farbe; die disubstituirten und sehr hoch constituirten Ammoniake der Fettreihe, die Amine der aromatischen Reihe, Strychnin, Morphin, Chinin, reiner Harnstoff, frische Eiweisslösung u. s. f. geben dagegen in verdünnten Lösungen mit Nessler's Reagens weder einen Niederschlag, noch veranlassen sie irgend eine charakteristische Farbenreaction.

Ebenso wenig sind stickstofffreie, organische oder anorganische Körper bekannt, welche in ähnlicher Weise wie Ammoniak auf Quecksilberkaliumjodid einwirken.

Sollten bei Anwendung der Methode von Fleck wirklich geringe Antheile von organischen Basen mitgefällt werden, so ist

das praktisch ohne Belang, da diese Basen in gleichem Sinne wie das Ammoniak darauf hindeuten, dass das betreffende Wasser mit faulender, organischer Materie in Berührung gewesen ist.

Schürmann[1]) hat gegen die oben beschriebenen colorimetrischen Methoden geltend gemacht, dass die bei dem Zusammentreffen von Ammoniak und Nessler'scher Lösung eintretende Farbreaction durch gewisse Salze, wie Kaliumcyanid, Natriumthiosulfat, weniger leicht durch Kaliumjodid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumoxalat und Salmiak, entweder beeinträchtigt, oder ganz verhindert werde.

Nur einige dieser Salze (Natriumchlorid, Kaliumchlorid) finden sich unter Umständen in natürlichen Wässern und dann in so geringer Menge, dass ihr Einfluss auf die obige Reaction vernachlässigt werden darf. Die von Schürmann gegen die betreffenden Methoden vorgebrachten Gründe treffen daher bei Wasseruntersuchungen nicht zu.

Wichtiger ist eine Beobachtung von Nessler[2]). Derselbe constatirt, dass zwei Flüssigkeiten von gleichem Ammoniakgehalt durch dieselbe Menge des Reagens verschieden intensiv gefärbt werden, wenn sie ungleiche Temperaturen haben und verschiedene Mengen freien Alkalis enthalten.

Der erste Punkt verdient volle Beachtung; wir haben auf denselben an verschiedenen Stellen bereits aufmerksam gemacht. Die Anwendung der colorimetrischen Methoden wird dadurch allerdings nicht gehindert, da es durch Einstellen der Gefässe in warmes oder kaltes Wasser leicht gelingt, die zu vergleichenden Flüssigkeiten vor Ausführung der Bestimmung auf eine gleiche Temperatur zu bringen.

Der Einfluss des freien Alkalis macht es fraglich, ob die Methode von Frankland und Armstrong, bei welcher das zu prüfende Wasser mit einer additionellen Menge von Natriumhydrat versetzt wird, absolut genaue Resultate liefert. Wir haben für die colorimetrischen Ammoniakproben die nach Hadow's Vorschrift bereitete, stark alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung empfohlen (Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen); bedient man sich derselben, so kann man zu einer von zwei Ammoniaklösungen von bestimmtem und gleichem Gehalt ohne Gefahr noch mehr freies Alkali setzen, als dies bei der Methode von Frankland und Armstrong geschieht, ohne dass bei dem Hervorrufen

[1]) Journal. f. pr. Chemie. Neue Folge, 5, 374.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1868, S. 415.

der Farbreaction verschiedene Färbungen der beiden Lösungen resultiren.

Garside[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass in sehr verdünnten Lösungen von Schwefelwasserstoff durch Nessler'sches Reagens eine ähnliche Färbung wie in stark verdünnten Ammoniaklösungen hervorgerufen werde. Beide Reactionen sind nicht mit einander zu verwechseln, da die durch Ammoniak veranlasste Farbreaction bei dem Ansäuern verschwindet, die von Schwefelwasserstoff herrührende aber nicht. Sollte ein Wasser gleichzeitig Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthalten, so muss daraus das Ammoniak für die Zwecke der quantitativen Bestimmung durch Destillation isolirt werden, nachdem man das betreffende Wasser behufs Bindung des Schwefelwasserstoffs mit der Lösung eines schweren Metallsalzes, zweckmässig Bleiacetatlösung, und dann erst mit dem Agens (Natriumcarbonat, Alkalimetallhydrat, Magnesiaemulsion) versetzt hat, durch welches das Ammoniak aus seinen Verbindungen in Freiheit gesetzt wird.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasser ist die von Frankland und Armstrong empfohlene unzweifelhaft die einfachste und bequemste; sie genügt vollständig, wenn man es, einen nur geringen Ammoniakgehalt stets vorausgesetzt, mit farblosen Wässern zu thun hat, oder wenn gefärbte Wässer bei der Ausfällung der gelösten Calcium- bezw. Magnesiumsalze gleichzeitig entfärbt werden. Dies gelingt fast immer; bei lange fortgesetzten Versuchen haben wir nur sehr vereinzelt Gelegenheit gehabt, die entgegengesetzte Erscheinung zu beobachten.

Von verschiedenen Seiten ist darauf hingewiesen worden, dass vielleicht Antheile von Ammoniak in den durch Natriumcarbonat etc. erzeugten Niederschlag übergehen; unsere Versuche constatiren von Neuem, dass das Hervorrufen der Fällung nachweisbare Verluste nicht zur Folge hat.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass destillirtes Wasser häufig Ammoniak enthält. Die Bildung minimaler Mengen von Ammoniak (Ammoniumnitrit) beim Destilliren und Verdampfen luft- bezw. stickstoffhaltigen Wassers ist wiederholt discutirt und auch gegen die Miller'sche Methode geltend gemacht worden. Wir gehen auf diese Frage nicht ein, heben aber hervor, dass Ammoniak nicht nur auf diesem Wege, sondern auch als Verunreinigung der angewandten Destillationsgefässe und durch Einwirkung von in dem Wasser vorhandenen basischen Carbonaten auf gleichzeitig gelöste,

[1]) Chem. News 21, 245.

stickstoffhaltige, organische Stoffe in das Destillat gelangen kann, und dass ein störend wirkender, deutlich nachweisbarer Ammoniakgehalt des destillirten Wassers ausschliesslich den zuletzt erwähnten Quellen entstammen dürfte.

Das destillirte Wasser lässt sich mit grosser Leichtigkeit von dem vorhandenen Ammoniak befreien, wenn man dasselbe zum Kochen erhitzt, durch die siedende Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten lang einen Dampfstrom leitet und das heisse Wasser wohl bedeckt in einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Raume erkalten lässt.

Beobachtet man bei dem Miller'schen Verfahren sorgfältig die angegebenen Vorsichtsmaassregeln, destillirt man also das Wasser so schnell als möglich aus einer wohl gereinigten und nahezu gefüllten Retorte nicht weiter als bis zu zwei Fünftheilen seines ursprünglichen Volums ab, so wird, wie wir uns durch wiederholte Versuche überzeugt haben, jede Neubildung von und jede äussere Verunreinigung mit Ammoniak vermieden. Da das vorhandene Ammoniak mit den zuerst destillirenden Wasserdämpfen übergeht, durch Destillation also concentrirtere Lösungen dieser Substanz erhalten werden können, so ist die Miller'sche Methode besonders zu der Bestimmung kleinster Quantitäten von Ammoniak geeignet.

Wir geben im Folgenden einige Resultate, welche bei der Prüfung der zuerst beschriebenen drei Methoden erhalten wurden und welche am besten veranschaulichen, eines wie hohen Grades von Genauigkeit dieselben fähig sind. Die Ammoniaklösungen von bestimmtem Gehalt sind von einem von uns bereitet und im Berliner ersten Universitäts-Laboratorium colorimetrisch von Herrn Reymann und nach der Methode von Fleck von Herrn Osterland untersucht worden.

I.

Methode von Frankland und Armstrong.

100 ccm d. Lösung enthielten Milligramme Ammoniak:	Zum Versuche verwandte Menge dieser Lösung in ccm:	In 100 ccm gefundene Milligramme Ammoniak:	= Procente des wirklich vorhandenen Ammoniaks:
5,2	1	5,5	105,5
2,5	1	2,5	100,0
1,1	5	1,1	100,0

II.

Methode von Fleck.

100 ccm d. Lösung enthielten Milligramme Ammoniak:	Zum Versuche verwandte Menge der Lösung in ccm:	In 100 ccm gefundene Milligramme Ammoniak:	= Procente des wirklich vorhandenen Ammoniaks:
0,25	200	0,265	106,0
0,50	200	0,547	109,4
1,00	200	0,920	92,0
1,50	200	1,480	98,7
2,00	200	2,013	100,6

Folgende Zahlen wurden bei der Prüfung mehrerer natürlicher Wässer nach den drei verschiedenen Methoden erhalten:

Theile Ammoniak in 100000 Theilen Wasser:

Wasser Nr.	Nach Frapkland und Armstrong,	Nach Fleck,	Nach Miller
I.	0,45	0,489	0,44
II.	Spuren	—	0,004
IV.	0,20	0,187	0,18
XIV.	0,50	0,385	—
XV.	0,48	0,431	—

XIII. Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink.

Verbindungen dieser Metalle können, wie bereits Seite 29 u. ff. erläutert ist, aus dem Material von Leitungsröhren, Apparaten etc. in Trinkwässer gelangen. Da es sich hierbei immer nur um die Bestimmung minimaler Mengen von Blei, Kupfer und Zink handelt, so muss man von einem grösseren Wasserquantum, 1 bis 5 Litern, ausgehen, wenn man auf gewichtsanalytischem Wege zuverlässige Resultate erzielen will.

Zunächst hat man die grössere Wassermenge einzudampfen, bevor man weiter operiren kann. Das Eindampfen muss in saurer Lösung geschehen, da Verunreinigungen mit Blei-, Kupfer- und Zinkverbindungen zum grossen Theil in den calciumcarbonat-

haltigen Niederschlag übergehen, welcher sich beim Kochen und Eindampfen der neutralen natürlichen Wässer gewöhnlich bildet.

Es wird kaum jemals vorkommen, dass ein mit einem der obigen drei Metalle verunreinigtes Wasser auch Verbindungen des zweiten oder gar gleichzeitig des dritten Metalles aufnimmt. Bei den folgenden Vorschriften zur quantitativen Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink ist daher die Anwesenheit immer nur eines dieser Metalle in dem zu prüfenden Wasser vorausgesetzt.

Wenn in irgend einem aussergewöhnlichen Falle mehrere durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle durch die qualitative Analyse in einem Wasser nachgewiesen sind, so muss man sie von einander trennen, ehe man zu der quantitativen Bestimmung eines derselben schreiten kann.

Geeignete Vorschriften dazu finden sich in allen Handbüchern der analytischen Chemie.

1. Bestimmung des Bleies.

a) Gewichtsanalytisches Verfahren. 1 bis 5 Liter des bleihaltigen Wassers werden mit Salpetersäure schwach angesäuert und an einem staubfreien Orte unter Beobachtung der Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Man beobachtet, dass die Flüssigkeit während des Eindampfens immer eine schwach saure Reaction behält und dass dabei keinerlei Ausscheidung erfolgt. An Stelle von Salpetersäure kann man auch Salzsäure zum Ansäuern verwenden, da die minimalen Mengen von Blei, um welche es sich bei der Wasseranalyse handelt, unter den oben angegebenen Bedingungen gelöst bleiben, selbst wenn sie in Form des schwer löslichen Bleichlorids zugegen sind.

Wenn die concentrirte Flüssigkeit stark sauer reagirt, stumpft man den grösseren Theil der vorhandenen freien Mineralsäure mit Natriumcarbonat ab und fügt alsdann eine hinlängliche Menge von Natriumacetatlösung hinzu, um an Stelle der freien Mineralsäure freie Essigsäure zu setzen. Es geschieht das, weil kleine Mengen von Blei durch Schwefelwasserstoff leichter und vollständiger aus schwach essigsaurer, als aus mineralsaurer Lösung gefällt werden.

Das in der Flüssigkeit gelöste Blei wird danach durch gut gewaschenes Schwefelwasserstoffgas gefällt. Gelindes Erwärmen befördert die Abscheidung des gebildeten Schwefelbleies.

Das auf einem Filter gesammelte, mit heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig ausgewaschene

Schwefelblei wird getrocknet. Der vom Filter möglichst losgelöste Niederschlag wird ebenso wie die Asche des Filters in einen Rose'schen Tiegel gebracht.

Es ist das ein gewöhnlicher, unglasirter Porcellantiegel, auf welchem sich ein durchbohrter Deckel aus Porcellan befindet. In die runde Oeffnung des Deckels passt ein Gaszuleitungsrohr aus Porcellan oder Thon, welches etwa 15 bis 16 mm in den Tiegel hineinragt.

Nach Zusatz von etwas reinem, d. i. beim Erhitzen vollständig flüchtigem Schwefelpulver wird das Schwefelblei in diesem Apparate in einem Strome trockenen Wasserstoffgases zur starken Rothgluth erhitzt; seine Zusammensetzung entspricht alsdann genau der Formel PbS.

Berechnung: Multiplicirt man die durch Wägen gefundenen Milligramme Schwefelblei mit **0,866** (Pb : PbS = 206 : 238 = 0,866), so ergiebt sich die demselben entsprechende Menge Blei.

b) Colorimetrisches Verfahren. Wenn die Menge des auf die angegebene Weise aus dem Wasser erhaltenen Schwefelbleies zu gering ist, um mit Sicherheit durch Wägen bestimmt zu werden, empfiehlt es sich, das Blei auf colorimetrischem Wege zu bestimmen. Man spült zu dem Ende den auf dem Filter befindlichen Niederschlag von Schwefelblei mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure in ein Schälchen, bringt daselbst das Blei durch Erwärmen in Auflösung, verjagt aus der Lösung durch vorsichtiges Verdampfen die überschüssige Säure, nimmt den Rückstand in Wasser auf und bringt die Lösung in einen engen Cylinder, welchen man ausserdem mit Wasser, sowie bestimmten Mengen von Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser beschickt. Die Natronlauge muss rein sein und darf namentlich auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Färbung annehmen.

In mehrere andere, genau gleich weite Glascylinder bringt man verschiedene Mengen einer Bleilösung von bestimmtem Gehalt und füllt dieselben mit destillirtem Wasser bis zu gleicher Höhe wie den ersten Cylinder auf, indem man dieselben Volume von reiner Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser hinzufügt.

Blei wird durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung weit schärfer als in saurer Lösung angezeigt[1]).

In stark verdünnten alkalischen Bleilösungen ruft Schwefelwasserstoff nur eine gelbe bis braune Färbung und nicht alsbald

[1]) Siehe auch Victor Lehmann, Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie (1882), 6, 3.

eine Fällung hervor. Bei der colorimetrischen Prüfung muss man natürlich mit derartig verdünnten Bleilösungen arbeiten und concentrirtere Bleilösungen entsprechend verdünnen.

Man schliesst aus der gleichen Färbung, welche gleiche Volume verschiedener Bleilösungen in gleich hohen Schichten zeigen, auf den nämlichen Bleigehalt.

Ein Zehnmilliontheil Blei (0,01 mg in 100 ccm) giebt sich in dem alkalisch gemachten Wasser in 16 bis 18 cm hohen Schichten durch eine auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nach kurzer Zeit eintretende Färbung noch deutlich zu erkennen. Als Bleilösung von bestimmtem Gehalt benutzt man daher eine Auflösung von 0,16 g Bleinitrat $[Pb(NO_3)_2]$ in 1 Liter destillirten Wassers; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,1 mg Blei.

Die Ergebnisse der colorimetrischen Bestimmung des Bleies können selbstverständlich nur dann Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, wenn dabei mit grösster Sorgfalt alle anderen, durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung fällbaren, Metalle ausgeschlossen werden. Man darf daher unter keinen Umständen eisenhaltiges Filtrirpapier bei der obigen Bestimmung in Anwendung bringen.

Weil viele Wässer wenigstens Spuren von Eisen enthalten, so hat man bei der Wasseranalyse in der Regel das Blei zunächst als Schwefelblei abzuscheiden, bevor man zu der soeben erläuterten colorimetrischen Probe schreiten kann. Denselben Zweck erreicht man dadurch, dass man die Wässer alkalisch macht, die Abscheidung von Eisen, Thonerde, Kalk etc. durch Erwärmen im Dampfbade beschleunigt und die Flüssigkeiten durch schwedisches Filtrirpapier filtrirt.

Es ist indessen selbstverständlich, dass man das Blei auf obigem Wege direct in solchen Wässern bestimmen darf, welche sich bei der qualitativen Analyse als völlig frei von Eisen und allen anderen, in saurer und alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren, Metallen erwiesen haben.

2. Bestimmung des Kupfers.

a) Gewichtsanalytisches Verfahren. 1 bis 5 Liter des kupferhaltigen Wassers werden mit Salzsäure schwach angesäuert und an einem staubfreien Orte unter Beobachtung der auf Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Man achtet darauf, dass die concentrirte Flüssigkeit nicht allzu sauer reagire und stumpft eventuell einen Theil der vorhandenen freien Säure mit Natriumcarbonat ab. Das Kupfer

wird alsdann aus der erwärmten Lösung durch Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man sammelt den gut abgesetzten Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem, destillirtem Wasser aus, trocknet Niederschlag und Filter, bringt den ersteren in einen Rose'schen Tiegel, verascht das letztere, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, fügt etwas reines Schwefelpulver hinzu und glüht das Gemenge, wie oben bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Bleies als Schwefelblei angegeben, einige Zeit im Wasserstoffstrome. Der so behandelte Niederschlag besteht aus Kupfersulfür, Cu_2S.

Berechnung: Wenn man die durch Wägen ermittelten Milligramme Kupfersulfür mit 0,798 ($Cu : Cu_2S = 126 : 158 = 0{,}798$) multiplicirt, so ergeben sich die denselben entsprechenden Milligramme Kupfer.

b) Colorimetrisches Verfahren. Das Kupfer kann in einer Auflösung des gefällten Schwefelkupfers in Salpetersäure, welche man durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreit hat, auch colorimetrisch mit Hülfe von Ferrocyankalium bestimmt werden, welches in sehr verdünnten Kupferlösungen eine rothe Färbung und nicht, wie in concentrirteren Kupferlösungen, einen alsbald zusammengehenden, braunrothen Niederschlag erzeugt.

Die zu prüfende Kupferlösung muss dem entsprechend verdünnt werden. Man verfährt im Uebrigen nach den in diesem Werke wiederholt erläuterten Principien der Colorimetrie.

Es versteht sich von selbst, dass man diesen Weg nur bei der Bestimmung minimaler Mengen von Kupfer mit Vortheil einschlagen wird.

Wir bemerken, dass bereits ein Milliontheil Kupfer (0,1 mg in 100 ccm) in dem Wasser durch Ferrocyankalium deutlich angezeigt wird. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten von bekanntem Gehalt an Kupfer bedient man sich bei den colorimetrischen Proben zweckmässig einer Auflösung von 1,976 g Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$) im Liter; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,5 mg Kupfer.

Das Kupfer kann man natürlich auf colorimetrischem Wege auch direct in dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Wasser bestimmen, wenn das letztere andere Metalle, wie z. B. Eisen, nicht enthält, welche durch Ferrocyankalium ebenfalls gefällt werden.

3. Bestimmung des Zinks.

a) Gewichtsanalytisches Verfahren. 1 bis 5 Liter des zinkhaltigen Wassers werden schwach mit Salzsäure angesäuert

und unter Beobachtung der Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Wenn die concentrirte Flüssigkeit sehr sauer ist, stumpft man einen Theil der vorhandenen Mineralsäure mit Natriumcarbonat ab und fügt überschüssiges Natriumacetat hinzu, um an Stelle der freien Salzsäure freie Essigsäure zu setzen. Die Lösung, welche noch deutlich sauer reagiren, bezw. noch mit etwas Essigsäure angesäuert werden muss, sättigt man mit Schwefelwasserstoff, wodurch das Zink als weisses Schwefelzink gefällt wird. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst die darüber stehende klare Lösung durch ein Filter, bringt schliesslich auch den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit destillirtem Wasser aus, welchem man etwas Schwefelwasserstoffwasser und eine kleine Menge Essigsäure hinzugesetzt hat.

Der Niederschlag wird getrocknet und in einen Rose'schen Tiegel gebracht. Man verascht das Filter und vereinigt die Asche mit dem Niederschlage. Man fügt sodann reines Schwefelpulver hinzu und glüht das Gemisch einige Zeit im Wasserstoffstrome.

Berechnung: Der so behandelte Niederschlag besteht aus reinem Schwefelzink, ZnS. Multiplicirt man die durch Wägen ermittelten Milligramme Schwefelzinks mit 0,67 (Zn : Zn S = 65 : 97 = 0,67), so ergeben sich die entsprechenden Milligramme Zink.

b) Colorimetrisches Verfahren. Wenn es sich um sehr geringe Mengen von Zink handelt, empfiehlt es sich, dasselbe colorimetrisch mit Hülfe von Ferrocyankalium in der Auflösung des Schwefelzinkniederschlages in Salzsäure zu bestimmen, nachdem man daraus die überschüssige Säure durch Verdampfen verjagt und den Rückstand in einer geeigneten Menge Wasser aufgenommen hat. Ferrocyankalium ruft in stark verdünnten Zinksalzlösungen eine weisse Trübung hervor. Verschiedene Grade dieser Trübung lassen sich in mehreren Flüssigkeiten nur dann gut von einander unterscheiden, wenn man es mit nicht zu kleinen Flüssigkeitsvolumen zu thun hat. Man pflegt daher zu der obigen Zinkprobe, welche übrigens nach den in diesem Werke wiederholt erläuterten Principien der Colorimetrie ausgeführt wird, mindestens 200 ccm Flüssigkeit anzuwenden.

Unter den soeben erläuterten Bedingungen geben drei Millionstheile Zink (0,3 mg in 100 ccm) sich noch durch eine deutliche Trübung zu erkennen. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten von bestimmtem Gehalt an Zink bedient man sich bei den colorimetrischen Proben zweckmässig einer Auflösung von 4,415 g

Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7H_2O$) in 1 Liter Wasser; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 1 mg Zink.

Es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, dass man die colorimetrische Zinkprobe auch direct mit dem zinkhaltigen, mit etwas verdünnter Essigsäure oder Salzsäure versetzten Wasser anstellen kann, vorausgesetzt, dass darin Verbindungen anderer Metalle nicht gelöst sind, welche mit Ferrocyankalium Niederschläge geben[1]).

XIV. Bestimmung des Arsens.

Wir haben an anderen Orten erörtert, dass Arsenverbindungen durch die Abwässer von Gerbereien, Färbereien und chemischen Fabriken in erheblichen Mengen in öffentliche Wasserläufe gelangen können. Man wird indessen die quantitative Bestimmung von Arsen nur ausführen, wenn bei der qualitativen Probe im Marsh'schen Apparate das Erscheinen starker Arsenspiegel die Anwesenheit grösserer Mengen von Arsen signalisirt.

Ausführung der Bestimmung:

Man dampft 1 bis 5 Liter des zu untersuchenden Wassers[2]) in einer geräumigen Porcellanschale auf etwa 200 ccm ein. Ist die concentrirte Flüssigkeit durch organische Substanzen gefärbt, so werden diese zunächst zerstört. Man setzt etwa 50 ccm arsenfreier, 10procentiger Salzsäure und in grammweisen Portionen chlorsaures Kalium unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe in die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit. Durch die hierbei frei werdende Chlorsäure, welche spontan in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure zerfällt, werden die vorhandenen organischen Stoffe vollkommen zerstört und arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt. Man unterhält den Oxydationsprocess durch zeitweilig gemachte Zusätze von chlorsaurem Kali so lange, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos und wasserhell geworden ist;

[1]) Bezüglich der colorimetrischen Zinkbestimmung siehe auch: A. J. C. Snyder, Berichte der deutsch. chem. Ges. **11**, 939, (1878).

[2]) Hat man den durch die Abwässer einer gewerblichen oder industriellen Anstalt in einem öffentlichen Wasser entstehenden Schlamm auf Arsen zu untersuchen, so rührt man etwa 20 bis 50 g der trockenen Masse mit ca. 300 ccm heissen Wassers an, oxydirt vermittelst Salzsäure und Kaliumchlorat und verfährt im Uebrigen in der oben geschilderten Weise. Hierbei gehen auch aufgeschwemmte, in Wasser unlösliche Arsenverbindungen (Schwefelarsen) als Arsensäure in Lösung.

doch vermeidet man nach Möglichkeit einen zu grossen Ueberschuss an Kaliumchlorat. Wenn die Chlorentwickelung nachlässt, fehlt es bisweilen mehr an Salzsäure, als an chlorsaurem Kalium. Man spare deshalb die Säure nicht, sondern ersetze von Zeit zu Zeit den durch den Process und durch Verdampfen entstehenden Verlust an Salzsäure. Auch das verdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Ist die Flüssigkeit vollkommen wasserhell geworden, so dampft man nöthigenfalls unter weiterer Zugabe von Salzsäure — um überschüssiges Kaliumchlorat vollends zu zerstören — bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in heissem Wasser auf, säuert mit etwas Salzsäure an, filtrirt durch ein aschenfreies Filterchen, unter gehörigem Nachspülen mit destillirtem Wasser, in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben, erwärmt im Wasserbade auf ca. 80° und leitet etwa eine Stunde lang Schwefelwasserstoff in die erwärmte Flüssigkeit. Das Wasserstoffgas stellt man aus Natriumsulfhydrat und Schwefelsäure in der unter den Reagentien für die Herstellung des reinen Schwefelwasserstoffwassers beschriebenen Weise dar. Hierauf nimmt man den Kolben aus dem Wasserbade, stellt ihn in kaltes Wasser und sättigt die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff durch weiteres Einleiten dieses Gases. Man verstopft den Kolben und lässt ihn über Nacht stehen.

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird auf einem kleinen Filterchen gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser längere Zeit gut ausgewaschen, alsdann durch Uebergiessen mit einigen Cubikcentimetern einer erwärmten Schwefelammoniumlösung auf dem Filter in Lösung gebracht, das Filterchen mit möglichst wenig Ammoniak nachgewaschen und das Filtrat in einem Porcellanschälchen zur Trockne eingedampft. Man oxydirt den Rückstand durch wiederholtes Uebergiessen mit wenig rauchender Salpetersäure und Abdampfen und nimmt die im Schälchen zurückbleibenden Säuren (Arsensäure und Schwefelsäure) in einigen Tropfen Natronlauge auf, spült mit möglichst wenig Wasser in einen Porcellantiegel, reibt das Schälchen mit $^1/_2$ bis 1 g eines fein zerriebenen Gemenges von 2 Theilen Soda und 1 Theil Natronsalpeter aus, giebt diese ebenfalls in den Tiegel und trocknet dessen Inhalt durch Erhitzen im Dampfbade. Dann wird bei aufgelegtem Deckel über der Gasflamme zuerst ganz gelinde erwärmt, indem man die Flamme unter dem Tiegel hin und her bewegt, dann erhitzt man allmählich bis zum Schmelzen der Masse. Man lässt erkalten, löst die Schmelze in heissem Wasser und filtrirt durch ein angefeuchtetes Filterchen. Etwa vorhandenes Antimon

bleibt auf dem Filterchen als pyroantimonsaures Natrium zurück, während Arsen als arsensaures Natrium in das Filtrat übergeht. Dieses wird in einem geräumigen Becherglase mit Ammoniak und Magnesiamischung (siehe Reagentien) in nicht zu grossem Ueberschuss versetzt. Letztere wird unter Umrühren mit einem Glasstabe, ohne dabei die Wandung des Bechergläses zu berühren, eingetröpfelt. Man lässt, gut bedeckt, 24 bis 48 Stunden in der Kälte stehen, bringt dann den aus Ammoniummagnesiumarseniat ($MgNH_4AsO_4$) bestehenden Niederschlag auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filterchen, wobei man das Filtrat zum Nachspülen benutzt, und wäscht mit Ammoniak (3 Theile Wasser auf 1 Theil 10procentige Ammoniakflüssigkeit) aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Opalescenz mehr zeigen. Der Niederschlag wird auf dem Filter bei 102 bis 103° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Da das Trocknen bis zur Gewichtsconstanz viel Zeit und häufiges Wägen beansprucht, so führt man die arsensaure Ammoniakmagnesia besser in Magnesiumpyroarseniat ($Mg_2As_2O_7$) über, indem man den Niederschlag möglichst vollständig auf ein Uhrglas bringt, das Filter mit Ammonnitratlösung tränkt, trocknet und dann vorsichtig in einem gewogenen Porcellantiegel verascht. Nach dem Wiedererkalten des Tiegels giebt man auch den Niederschlag in denselben, erhitzt zunächst im Luftbade bei 130°, dann etwa zwei Stunden lang bei allmählich gesteigerter Hitze auf einem Asbestteller und glüht schliesslich über der freien Flamme. Das Verfahren wird sehr abgekürzt, wenn man den Niederschlag in einem Rose'schen Tiegel etwa während 10 Minuten im langsamen Sauerstoffstrome erhitzt und zum Schlusse heftig glüht. Man lässt den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt.

Berechnung: Wägt man das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia, so hat man von dem Gewicht derselben dasjenige des Filters abzuziehen und den erhaltenen Werth mit **0,635** zu multipliciren ($As_2O_5 : 2MgNH_4AsO_4 = 230 : 362 = 0{,}635$); bringt man das Arsen aber als Magnesiumpyroarseniat zur Wägung, so hat man das gefundene Gewicht derselben mit **0,743** zu multipliciren ($As_2O_5 : Mg_2As_2O_7 = 230 : 310 = 0{,}743$), um das Gewicht des Arsens als Arsensäure (As_2O_5) zu erhalten, welches in der zum Versuche angewandten Menge Wassers (Schlammes) enthalten war.

XV. Bestimmungen des Chlors.

Das Chlor kommt immer als Haloidsalz an Metalle, und zwar meist an Natrium gebunden in den natürlichen Wässern vor und lässt sich darin leicht titrimetrisch nach den Methoden von Mohr und Volhard bestimmen. Wir beschreiben im Folgenden die soeben erwähnten beiden Verfahren und im Anschluss daran auch die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors, welche zuweilen zur Controle der titrimetrischen Verfahren bei Wasseranalysen ausgeführt wird, oder, wenn es sich um die Chlorbestimmung mit organischer Substanz stark verunreinigter Wässer handelt, bei welchen die maassanalytischen Verfahren weniger zuverlässige Resultate geben[1]).

1. Methode von Mohr.

Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Chlors aus dem mit einer kleinen Menge chlorfreien, neutralen Kaliumchromats versetzten Wasser durch eine titrirte, neutrale Silbernitratlösung. Es wird dadurch zunächst nur weisses Chlorsilber abgeschieden und das später beim Einfallen eines Tropfens der titrirten Silberlösung gleichzeitig entstehende braunrothe, unlösliche Silberchromat wird beim Umrühren der Flüssigkeit alsbald in weisses Chlorsilber verwandelt, so lange noch Chlormetalle in Auflösung vorhanden sind. Eine sehr geringe Menge von Silberchromat färbt den Niederschlag schwach röthlich. Das Andauern dieser Färbung zeigt daher in scharfer Weise an, dass die Zersetzung der in Lösung befindlichen Chlormetalle durch die titrirte Silberlösung soeben beendigt ist. Aus der verbrauchten Menge der letzteren ergiebt sich der Gehalt des geprüften Wassers an Chlor.

Ausführung des Versuches:

Man misst mit einer Pipette 50 oder 100 ccm des zu prüfenden Wassers ab, bringt sie in ein Becherglas und versetzt mit zwei bis drei Tropfen einer neutralen, chlorfreien Kaliumchromatlösung

[1]) Für die Chlorbestimmung in Schmutzwässern eignet sich der Glührückstand. Derselbe wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtrirt, auf ein bestimmtes Volum verdünnt und in einem aliquoten Theil desselben das Chlor titrirt.

(1 : 10). Darauf lässt man unter Umrühren mit einem Glasstabe von der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette hinzufliessen, bis der anfangs weisse Niederschlag eine beim Umrühren mit einem Glasstabe nicht mehr verschwindende, schwach röthliche Färbung annimmt.

Berechnung: 1 ccm der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung fällt 0,00355 g Chlor. Multiplicirt man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit **0,00355**, so erfährt man den Chlorgehalt der in Anwendung gekommenen Menge Wassers; man berechnet denselben auf 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

50 ccm Wasser Nr. I gebrauchten 2,9 ccm $^1/_{10}$ normaler Silberlösung und enthielten somit

$$2{,}9 \times 0{,}00355 = 0{,}010295 \text{ g Chlor};$$

100 000 Theile des Wassers enthielten folglich:

$$\frac{0{,}010295 \times 100000}{50} = 20{,}59 \text{ Theile Chlor.}$$

2. Methode von Volhard[1]).

Aus einer mit etwas Eisenalaun (Kalium-Ferrisulfat) versetzten, mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösung wird durch eine Lösung von Rhodankalium oder Rhodanammonium zunächst Silberrhodanid als weisser Niederschlag gefällt; später entsteht gleichzeitig lösliches Ferrirhodanid, dessen Bildung durch das Auftreten rother Wolken in der Flüssigkeit angezeigt wird. Das Ferrirhodanid wird unter Bildung von Rhodansilber zersetzt; die erwähnten rothen Wolken verschwinden daher alsbald, so lange noch aufgelöstes Silbersalz vorhanden ist. Sobald aber die Ausfällung des Silbers vollständig geworden ist, bleibt das durch den nächsten einfallenden Tropfen der Rhodanlösung gebildete Ferrirhodanid beständig und färbt die Flüssigkeit nunmehr dauernd roth. Das Vorhandensein eines grossen Ueberschusses freier Salpetersäure beeinträchtigt die Intensität dieser Farbreaction; dem nachtheiligen Einfluss grösserer Mengen freier Säure lässt sich indessen durch einen vermehrten Zusatz von Eisenalaun in Etwas entgegenwirken. Soll die soeben erläuterte Zersetzung zwischen dem gelösten Silbersalz und Rhodanammonium, deren Ende durch die Bildung von Ferrirhodanid angezeigt wird, regelmässig verlaufen, so darf die Flüssigkeit nicht salpetrige Säure enthalten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Rhodan-

[1]) Liebig's Annalen 190, 24.

wasserstoffsäure bezw. Ferrirhodanid einwirkt. Die Flüssigkeit darf ferner nicht erhitzt werden, da bei höherer Temperatur auch die Salpetersäure Ferrirhodanid zersetzt und mithin die dadurch bedingte Färbung der Lösung zerstört. Beachtet man diese Verhältnisse, so kann man mit einer Rhodanammoniumlösung von bekanntem Wirkungswerth, unter Anwendung von Eisenalaun als Indicator, in einer sauren Silberlösung sicher und genau die Menge des vorhandenen Silbers bestimmen.

Wenn eine Lösung von Ferrirhodanid auf darin suspendirtes Chlorsilber einwirkt, so werden kleine Antheile des letzteren unter gleichzeitiger Bildung von Ferrichlorid zu Rhodansilber zersetzt. Diese Umwandlung geht indessen nur sehr langsam von statten[1]).

Wenn man daher aus der Lösung eines Metallchlorides das Chlor durch überschüssige, titrirte Silberlösung als Chlorsilber fällt und den zur Zersetzung der Chloride nicht verwandten Antheil der Silberlösung auf die soeben erläuterte Weise durch Titriren mit Rhodanammonium ermittelt, so ergiebt sich die zur Fällung der Chloride verwandte Menge der titrirten Silberlösung und daraus die in der untersuchten Flüssigkeit vorhandene Menge Chlor.

Man kann mithin die Reaction von Rhodanammonium auf Silberlösung auch zur titrimetrischen Bestimmung des Chlors in Haloidsalzen verwenden. Man bedarf dazu einer titrirten Rhodanammoniumlösung und einer titrirten Silberlösung, welche scharf auf einander einstehen, so dass genau gleiche Volume beider Lösungen durch einander zersetzt werden.

Die wenn auch sehr langsam erfolgende Wechselwirkung zwischen Ferrirhodanid und Chlorsilber bedingt, dass die Endreaction in diesem Falle etwas schwieriger als bei Abwesenheit von Chlorsilber zu erkennen ist, dass zum Zurücktitriren gewöhnlich etwas zu viel Rhodanammonium verwandt und in Folge dessen etwas zu wenig Chlor gefunden wird. Der aus dieser Quelle stammende Fehler fällt um so mehr ins Gewicht, je geringer die Chlormengen sind, welche man mittelst des obigen Verfahrens zu bestimmen hat.

Behufs möglichster Verminderung dieses Fehlers muss man rasch arbeiten und es, sobald die Endreaction nahezu erreicht ist, vermeiden, den Niederschlag von Chlorsilber durch unnöthiges Schütteln oder Aufrühren in vielfache Berührung mit den Flüssigkeitstheilchen zu bringen.

---

[1]) Siehe die umstehend citirte Abhandlung S. 25.

Wir haben es bei der Bestimmung relativ geringer Mengen von Chlor, wie sie in den natürlichen Wässern gewöhnlich vorkommen, zweckmässig gefunden, nicht allzu viel Eisenalaun als Indicator hinzuzufügen und demgemäss auch den Zusatz der Salpetersäure zu beschränken.

Die Ausführung der Chlorbestimmung mittelst des Volhard'schen Verfahrens bei der Wasseranalyse gestaltet sich wie folgt:

50 oder 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einem Kolben je nach dem grösseren oder geringeren Chlorgehalt mit 3 oder 5 oder 10 ccm u. s. f. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung versetzt. Man schüttelt, damit das gebildete Chlorsilber sich zu Flocken vereinige und möglichst zu Boden setze. Alsdann fügt man auf je 50 ccm Wasser mindestens fünf Tropfen einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, völlig chlorfreien Eisenalaunlösung und so viel concentrirte, reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure hinzu, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet. Darauf lässt man aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette $^1/_{10}$ normale Rhodanammoniumlösung unter fortwährendem Umschwenken möglichst rasch hinzutropfen, bis die Flüssigkeit eine lichtgelbbräunliche Farbe annimmt, welche sich bei ruhigem Stehen etwa zehn Minuten lang unverändert hält.

Berechnung: Von der Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Silberlösung wird die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung abgezogen und die Differenz mit 0,00355 multiplicirt (vergl. die vorige Methode). Man erfährt dadurch den Chlorgehalt der zu dem Versuch angewandten Wassermenge[1]), welcher auf 100000 Theile Wasser bezogen wird.

Beispiel.

100 ccm Wasser erforderten, nach obiger Weise behandelt, 5 ccm $^1/_{10}$ normaler Silberlösung und 1,7 ccm normaler Rhodanammoniumlösung, entsprechend:

$$5 - 1{,}7 = 3{,}3 \times 0{,}00355 = 0{,}01171 \text{ g Chlor;}$$

100000 Theile des Wassers enthalten daher:

$$\frac{0{,}01171 \times 100000}{100} = 11{,}71 \text{ Theile Chlor.}$$

[1]) Wünscht man den Chlorgehalt durch die entsprechende Menge Kochsalz auszudrücken, so multiplicirt man die Theile Chlor mit 1,648 (NaCl : Cl = 58,5 : 35,5 = 1,648). Vergl. auch Seite 112.

3. Gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors.

Man führt dieselbe aus, indem man 500 bis 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers unter strenger Beobachtung der auf Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eindampft. Die Anwendung einer nicht zu geringen Wassermenge zum Versuch ist zumal erforderlich, wenn es sich um eine Controlbestimmung handelt, oder wenn das Chlor in chlorarmen Wässern gewichtsanalytisch bestimmt werden soll. Man säuert die concentrirte Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure an, indem man darauf achtet, dass bei der unter Aufbrausen von Kohlensäure erfolgenden Zersetzung etwa abgeschiedenen Calciumcarbonats keine Verluste durch Verspritzen entstehen. Man filtrirt, wäscht das Filter sorgfältig mit destillirtem Wasser aus und versetzt das Filtrat mit Silbernitrat im geringen Ueberschuss. Den sich abscheidenden Niederschlag von Chlorsilber bringt man durch gelindes Erwärmen und Umrühren mit einem Glasstabe zum Absetzen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit destillirtem Wasser aus, so lange das Filtrat noch durch Salzsäure getrübt wird, oder, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, einen glühbeständigen Rückstand hinterlässt. Man trocknet den Niederschlag auf dem Filter, zweckmässig im Dampfapparate, trennt ihn danach möglichst vollständig von dem Filter, bringt ihn in einen Porcellantiegel und verascht das zusammengefaltete Filter auf dem Deckel des Tiegels. Auf die erkaltete Asche bringt man einen Tropfen concentrirter Salpetersäure, um darin vorhandene Partikelchen von reducirtem Silber in Silbernitrat überzuführen, und fügt nach Einwirkung der Salpetersäure behufs Umwandlung des gebildeten Silbernitrats in Chlorsilber ein wenig Salzsäure hinzu. Man verjagt den Ueberschuss der beiden Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, setzt den Deckel auf den Tiegel und glüht, bis das Chlorsilber soeben niedergeschmolzen ist. Man lässt den Tiegel sodann im Exsiccator erkalten und wägt.

Berechnung: Multiplicirt man das Gewicht des Chlorsilbers mit 0,247 ($Cl : AgCl = 35,5 : 143,5 = 0,247$), so erfährt man den Chlorgehalt der zum Versuch verbrauchten Wassermenge; man berechnet denselben für 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

800 ccm Wasser gaben nach obigem Verfahren 0,1136 g Chlorsilber, entsprechend:

$$0{,}1136 \times 0{,}247 = 0{,}02806 \text{ g Chlor};$$

100000 Theile enthielten daher:

$$\frac{0{,}02806 \times 100000}{800} = 3{,}51 \text{ Theile Chlor.}$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Chlorbestimmungen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors giebt bei sorgfältiger Ausführung absolut richtige Resultate; sie hat jedoch den beiden Titrirverfahren gegenüber den Nachtheil des dazu erforderlichen grösseren Zeitaufwandes und Wasserverbrauchs.

Bei jeder Titrirmethode hat man von einer der dabei in Anwendung kommenden titrirten Lösungen einen Ueberschuss anzuwenden, um die Endreaction auf irgend eine Weise hervorzurufen. Dieser Ueberschuss ist gewöhnlich so gering, dass er vollständig vernachlässigt werden darf, so lange grössere Mengen irgend einer titrirbaren Verbindung zum Versuch angewandt werden. Wenn man aber sehr kleine Mengen einer solchen Verbindung auf diesem Wege bestimmt, so wird selbst bei äusserst scharfen Endreactionen der betreffende Ueberschuss zu einer Fehlerquelle. Der sich daraus ergebende Fehler ist bei allen directen Titrirverfahren, bei welchen eine in Lösung vorhandene Verbindung mittelst einer einzigen titrirten Lösung bestimmt wird, positiv; negativ aber bei allen indirecten Titrirverfahren, bei welchen der von irgend einer titrirten Lösung zum Versuch angewandte Ueberschuss durch eine zweite titrirte Lösung zurückgemessen wird. Wenn es sich um die Bestimmung sehr kleiner Mengen handelt, werden also im ersten Falle etwas zu hohe und im zweiten Falle etwas zu niedrige Resultate gefunden. Der erwähnte Fehler lässt sich durch Uebung verringern, da diese dazu führt, die Endreaction immer schärfer, d. h. bei Anwendung eines immer kleineren Ueberschusses zu erkennen; vollkommen vermeiden lässt sich aber der soeben erläuterte Uebelstand auch dadurch nicht.

Das Mohr'sche Verfahren ermittelt die in einer Lösung eines Haloidsalzes vorhandene Menge Chlor durch directe, das Volhard'sche Verfahren durch indirecte Titrirung; es ist daher natürlich, dass zumal bei der Anwendung auf Wässer, welche arm an Chloriden sind, die Mohr'sche Methode etwas zu hohe und

die Volhard'sche Methode etwas zu niedrige Resultate giebt. Bei dem Volhard'schen Verfahren gesellt sich zu dieser Fehlerquelle eine zweite, welche bereits bei der Beschreibung der Methode erörtert ist, auf der Wechselwirkung zwischen Silberchlorid und Ferrirhodanid beruht und ebenfalls eine Verringerung des Versuchsergebnisses zur Folge hat. Dass in stark verdünnten Lösungen thatsächlich das Mohr'sche Verfahren etwas zu hohe und die Volhard'sche Methode etwas zu niedrige Resultate giebt, hat Eug. Sell[1]) bereits vor einiger Zeit experimentell dargethan; die Grösse der hierbei in Frage kommenden Fehler ist aus den später mitgetheilten Zahlen zu ersehen.

Das Volhard'sche Verfahren hat aber vor der Mohr'schen Methode den Vorzug voraus, dass es das Arbeiten mit sauren Flüssigkeiten ermöglicht, während das Mohr'sche Verfahren die Anwendung neutraler Lösungen erfordert. Messel[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Mohr'sche Methode bei Anwesenheit von schwefliger Säure nicht brauchbar ist, da die Endreaction erst dann eintritt, wenn alle schweflige Säure als Silbersulfit gefällt ist. Die natürlichen Wässer enthalten fast niemals schweflige Säure; dieser Umstand verdient jedoch bei der Chlorbestimmung in gewissen Abwässern Beachtung.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass in der Regel genauere Resultate erhalten werden, wenn man grössere Mengen des Ausgangsmaterials der Analyse unterwirft, ist von verschiedenen Seiten der Vorschlag gemacht worden, zu den Chlortitrirungen mindestens 200 ccm Wasser zu verwenden. Wir vermögen diesem Vorschlage aus folgenden Gründen nicht beizupflichten.

Bei der Mohr'schen Methode kommt die Endreaction zu Stande, indem ausgeschiedenes Silberchromat sich mit den in der Lösung vorhandenen Chloriden zu Chlorsilber umsetzt. Diese Umwandlung vollzieht sich um so langsamer und unsicherer, je grösser das Flüssigkeitsvolum ist, in welchem die letzten Reste der gelösten Chloride sich vertheilt befinden. Ferner lässt sich bei der Mohr'schen Methode die durch Spuren gebildeten Silberchromats bewirkte Färbung des Niederschlages, bei der Volhard'schen Methode die durch Spuren gebildeten Ferrirhodanids bewirkte Färbung der Lösung weit leichter und schärfer in geringen, als grösseren Flüssigkeitsvolumen wahrnehmen; es sind das Umstände,

---

[1]) Separatabdruck aus den Mittheilungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes. Bd. I, S. 13 des Separatabdruckes.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1873, S. 183.

welche bei Minimalbestimmungen sehr wohl Beachtung verdienen. Der aus Anwendung eines grösseren Wasserquantums sich ergebende Vortheil, welcher zumal darin besteht, dass bei dem Verbrauch einer grösseren Menge der einen oder anderen titrirten Lösung ein geringer Beobachtungsfehler nicht so schwer ins Gewicht fällt, wird durch die geschilderten Nachtheile nach unserer Ansicht reichlich aufgewogen. Es erscheint daher angezeigt, nach wie vor zu der titrimetrischen Bestimmung des Chlors bei der Wasseranalyse 50 und höchstens 100 ccm Wasser zu verwenden. Will man die Genauigkeit der Chlortitrirungen wirklich erhöhen, so empfiehlt es sich, 200 bis 500 ccm Wasser auf 50 bis 100 ccm einzudampfen und das Chlor nach einem der beiden obigen Verfahren in der concentrirten Flüssigkeit zu titriren.

Um weiter zu erläutern, inwieweit unter normalen Verhältnissen die Ergebnisse des Mohr'schen und des Volhard'schen Verfahrens bei Anwendung beider auf stark verdünnte Metallchloridlösungen mit der Wirklichkeit übereinstimmen, haben wir von geschickten, aber nicht besonders auf die beiden Methoden eingeübten Experimentatoren eine Reihe von Titrirungen in verdünnten Kochsalzlösungen von bestimmtem Gehalt ausführen lassen. Dabei haben sich die folgenden Resultate ergeben:

Angewandte Cubikcentimeter der Lösung	enthaltend Milligramme Chlor	Nach Mohr				Nach Volhard			
		Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100 000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.	Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100 000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.
1. Kochsalzlösung, enthaltend 20 Theile Chlor in 100 000 Theilen.									
50	10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,6	9,23	18,46	92,3
50	10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,7	9,585	19,17	95,85
50	10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,7	9,585	19,17	95,85
50	10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,6	9,23	18,46	92,3
2. Kochsalzlösung, enthaltend 15 Theile Chlor in 100 000 Theilen.									
50	7,5	2,15	7,633	15,266	101,77	1,85	6,568	13,136	87,57
50	7,5	2,15	7,633	15,266	101,77	1,65	5,858	11,716	78,11
50	7,5	2,1	7,455	14,91	99,4	1,65	5,858	11,716	78,11
50	7,5	2,1	7,455	14,91	99,4	1,7	6,035	12,07	80,46

Angewandte Cubikcentimeter der Lösung	enthaltend Milligramme Chlor	Nach Mohr				Nach Volhard			
		Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.	Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.
3. Kochsalzlösung, enthaltend 10 Theile Chlor in 100000 Theilen.									
50	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,2	4,26	8,52	85,2
50	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,15	4,082	8,164	81,64
50	5	1,45	5,147	10,294	102,94	1,1	3,905	7,81	78,1
50	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,2	4,26	8,52	85,2
4. Kochsalzlösung, enthaltend 5 Theile Chlor in 100000 Theilen.									
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,3	1,065	2,13	42,6
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,3	1,065	2,13	42,6
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,45	1,597	3,194	63,88
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,4	1,42	2,84	56,8
100	5	1,5	5,325	5,325	106,5	0,9	3,195	3,195	63,9
100	5	1,45	5,147	5,147	102,94	1	3,55	3,55	71
100	5	1,5	5,325	5,325	106,5	0,7	2,485	2,485	49,7
100	5	1,5	5,325	5,325	106,5	1	3,55	3,55	71
5. Kochsalzlösung, enthaltend 2,5 Theile Chlor in 100000 Theilen Wasser.									
50	1,25	0,35	1,243	2,486	99,4	0,25	0,89	1,78	71,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,3	1,065	2,13	85,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,25	0,89	1,78	71,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,3	1,065	2,13	85,2
100	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,45	1,598	1,598	63,92
100	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,4	1,42	1,42	56,80
100	2,5	0,75	2,662	2,662	106,48	0,5	1,775	1,775	71,0
100	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,5	1,775	1,775	71,0
6. Kochsalzlösung, enthaltend 1 Theil Chlor in 100000 Theilen Wasser.									
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	0,1	0,355	0,71	71
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	—	—	—	—
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	—	—	—	—
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	0,05	0,177	0,354	35,4
100	1	0,4	1,42	1,42	142	0,1	0,355	0,355	35,5
100	1	0,4	1,42	1,42	142	—	—	—	—
100	1	0,4	1,42	1,42	142	—	—	—	—
100	1	0,4	1,42	1,42	142	0,05	0,177	0,177	17,7

Durch die vorstehenden Zahlen finden die bezüglich der Fehlerquellen der Methoden von Mohr und Volhard angestellten theoretischen Erörterungen eine weitere experimentelle Begründung. Gleichzeitig ersieht man daraus, dass geringere Mengen Chlor als 2,5 Theile in 100000 Theilen Wasser sich selbst mit Hülfe des Mohr'schen Verfahrens direct nicht mehr mit genügender Sicherheit bestimmen lassen und dass die Methode von Volhard schon bei einem erheblich höheren Chlorgehalt beträchtlich zu niedrige Werthe liefert. Will man daher in chlorärmeren Wässern das Chlor durch Titriren bestimmen, so ist eine vorherige Concentration durch Eindampfen unerlässlich. Diese Vorsichtsmaassregel ist um so mehr angezeigt, wenn man sich zur Chlorbestimmung der Methode von Volhard bedienen will.

XVI. Bestimmungen der Salpetersäure.

Die Salpetersäure kann aus ihrer Auflösung nicht in Verbindung mit einer Base als unlöslicher Niederschlag von constanter Zusammensetzung abgeschieden werden. Die Methoden zur Bestimmung derselben bezwecken daher entweder die Isolirung der freien Säure (Bestimmung durch Destillation), die Verdrängung derselben durch bestimmte Mengen feuerbeständiger Säuren oder saurer Salze (Bestimmung aus dem Glühverlust, durch Schmelzen der Nitrate mit Kieselsäure, Kaliumbichromat, Borax), die Ueberführung derselben in leicht bestimmbare Abkömmlinge (Ammoniak, Stickoxyd), oder sie erschliessen die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus der oxydirenden Wirkung, welche sie auf oxydirbare Verbindungen, wie Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür, Chromoxyd, Indigo u. s. f., ausübt.

Bei der Mehrzahl der auf den genannten Principien beruhenden Methoden üben fremde, gleichzeitig vorhandene chemische Verbindungen und unter ihnen besonders organische Körper einen nachtheiligen Einfluss aus; bei anderen Verfahren sind die vorzunehmenden Operationen sehr complicirte und wieder andere erfordern zu ihrer Ausführung einen beträchtlichen Zeitaufwand und bedeutende äussere Hülfsmittel.

Nitrate finden sich zumal in verunreinigten Wässern und kommen darin gewöhnlich zusammen mit einer grösseren Anzahl anderer mineralischer und organischer Verbindungen vor; dadurch gestalten sich bei der Wasseranalyse die Verhältnisse für die Salpetersäurebestimmung besonders ungünstig.

Die Bestimmung keiner anderen Substanz hat so wie die Bestimmung der Salpetersäure im Verlaufe der letzten 20 Jahre andauernd die Aufmerksamkeit der chemischen Analytiker zu fesseln vermocht. Zahlreiche Modificationen der vorhandenen Methoden, wie auch neue Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure sind in Vorschlag gebracht worden. Es würde weit über den Rahmen unseres Werkes hinausgehen, wenn wir alle diese Vorschläge einer eingehenden Besprechung unterziehen wollten. Wir verweisen daher diejenigen, welche sich weiter für die stattgehabte Discussion interessiren, auf die zumal in den Zeitschriften für analytische Chemie und für angewandte Chemie abgedruckten bezüglichen Abhandlungen. Bei dem Studium derselben ist allerdings zu berücksichtigen, dass die darin angeführten Unterschiede zwischen den Ergebnissen verschiedener Methoden des Oefteren weit mehr auf die verschiedene subjective Geschicklichkeit der betreffenden Experimentatoren zurückzuführen, als im Wesen der betreffenden Methoden begründet sind.

Den in diesem Werke verfolgten Zwecken entspricht ein analytisches Verfahren nur dann, wenn genau festgestellt ist, ob und inwieweit die Resultate desselben mit der Wirklichkeit übereinstimmen, und wenn die bei der Ausführung desselben innezuhaltenden, zur Erlangung sicherer Resultate erforderlichen Bedingungen von einem geschickten Experimentator leicht zu erfüllen sind, ohne dass dieser nöthig hat, sich längere Zeit auf die betreffende Methode besonders einzuüben.

Wenn immer es sich um eine allgemeinere Ausführung analytischer Bestimmungen handelt, sind einfache, mit kleinen Fehlern von bekannter Tragweite behaftete Verfahrungsweisen complicirteren Methoden entschieden vorzuziehen, die, von besonders eingeübten Experimentatoren gehandhabt, zwar diese Fehler vermeiden, andererseits aber Fehlerquellen bergen, welche die Zuverlässigkeit der von nicht besonders eingeübten Experimentatoren ermittelten Resultate entschieden beeinträchtigen.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet, haben die in der dritten Auflage dieses Werkes beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure nach Schulze-Tiemann, Crum-Lunge und Marx-Trommsdorff bei allen erneuten Untersuchungen innerhalb der für ihre Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit bei der Wasseranalyse früher festgestellten Grenzen sich durchaus bewährt. Wir bringen daher die frühere Beschreibung dieser Methoden in der neuen Auflage nahezu unverändert zum Abdruck. Dagegen haben wir von einer Wiederaufnahme der Methode von

Schlösing-Reichardt, deren Ausführung immerhin mit einiger Umständlichkeit und Schwierigkeit verknüpft ist, abgesehen und an deren Stelle zwei von Ulsch stammende Methoden der Salpetersäurebestimmung gesetzt, welche beide auf das Princip der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak begründet sind und bei leichter, einfacher Ausführung nach unseren Erfahrungen zuverlässige Resultate liefern.

Wir werden unter den „Bemerkungen zu den Salpetersäurebestimmungen" die Tragweite und die Fehlerquellen der obigen Methoden erörtern und im Anschluss daran die Gründe darlegen, welche uns bestimmt haben, von der Aufnahme anderer Verfahren der Salpetersäurebestimmung in das vorliegende Werk Abstand zu nehmen.

1. Methode von Schulze-Tiemann[1]).

Bei diesem Verfahren wird das unter der Einwirkung von Salzsäure und Eisenchlorür aus den Nitraten entwickelte Stickoxyd in einem Eudiometer über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus dem dabei erhaltenen Stickoxydvolum erschlossen. Der Versuch wird zweckmässig auf folgende Weise ausgeführt:

100 bis 300 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis zu etwa 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalimetallcarbonaten in ein circa 150 ccm fassendes Rundkölbchen *A* (Fig. 13) gebracht.

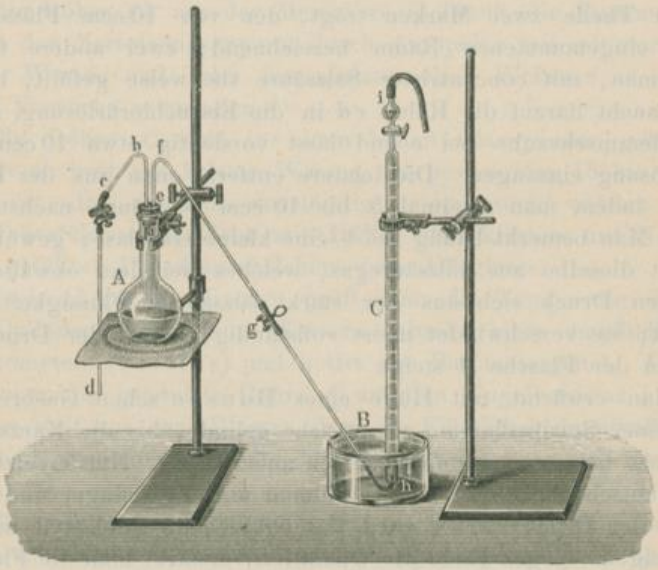
Nitrate gehen in den beim Einkochen sich bildenden Niederschlag nicht über. Es ist daher nicht nöthig, die Theile desselben, welche fest an den Wandungen des Abdampfgefässes haften, vollständig in den Zersetzungskolben zu bringen, sondern es genügt, die Schale einige Male mit wenig heissem, destillirtem Wasser auszuwaschen. Der Zersetzungskolben *A* ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Röhren, *abc* und *efg*, befinden. Die erste ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter dem Stopfen hervor; die zweite Röhre schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind bei *c* und *g* durch enge Kautschukschläuche mit den Glasröhren *cd* und *gh* verbunden und an diesen Stellen

[1]) Siehe: Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chemie (1870) 9, 401, und Tiemann, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. (1873) 6, 1041.

durch Quetschhähne oder Klemmschrauben verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *gh* ist ein Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine mit frisch ausgekochter und unter Luftabschluss erkalteter, 10procentiger Natronlauge gefüllte Glaswanne, *C* eine in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Messröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das zu prüfende Wasser in dem Kochfläschchen noch weiter ein und bringt nach einiger Zeit das untere Ende des Entwickelungsrohres *efgh* in die Natronlauge, so

Fig. 13.



dass die aus dem Rohre entweichenden Wasserdämpfe durch die alkalische Flüssigkeit streichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen. Sobald durch Kochen die Luft vollständig entfernt worden ist, steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle bei *g* den Quetschhahn auf und lässt die Wasserdämpfe durch *abcd* entweichen, bis nur noch circa 10 ccm Flüssigkeit in dem Zersetzungskolben vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst bei *c* mittelst Klemmschraube und spritzt die Röhre *cd* mit ausgekochtem Wasser voll. In dem Kautschukschlauche bei *c*

bleibt leicht ein Luftbläschen zurück, welches man durch Drücken mit den Fingern und Heben der Röhre *d* entfernen muss. Man schiebt nun die offene Messröhre *C* über das untere Ende des Entwickelungsrohres *efgh*, so dass dieses 2 bis 3 cm in jene hineinragt, saugt unter Benützung eines Kautschukschlauches die Natronlauge so weit empor, dass der Kugelbehälter *i* theilweise damit angefüllt ist und schliesst die Röhre *C* mittelst des Glashahns ab.

Man wartet einige Minuten, bis sich im Inneren des Kolbens *A* ein Vacuum durch Zusammenziehen der Schläuche bei *c* und *g* zu erkennen giebt. Inzwischen giesst man nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 10 ccm Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere Gläser stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man taucht darauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung, öffnet die Klemmschraube bei *c* und lässt vorsichtig etwa 10 ccm von der Lösung einsaugen. Die letztere entfernt man aus der Röhre *abcd*, indem man zweimal 5 bis 10 ccm Salzsäure nachsteigen lässt. Man bemerkt häufig bei *b* eine kleine Gasblase; gewöhnlich besteht dieselbe aus Salzsäuregas, welches bei dem obwaltenden geringen Druck sich aus der stark salzsauren Flüssigkeit entwickelt; sie verschwindet meist vollständig, sobald der Druck im Inneren der Flasche *A* steigt.

Man erwärmt mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme zuerst sehr gelinde, bis die Kautschukschläuche bei *c* und *g* anfangen, sich aufzublähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn bei *g* durch Daumen und Zeigefinger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach *C* übersteigen. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr vermehrt. Das zuletzt reichlich entwickelte Salzsäuregas wird mit eigenthümlich knatterndem Geräusch von der Natronlauge heftig absorbirt; ein Zerschlagen der Entwickelungsröhre ist indessen nicht zu befürchten, wenn man Sorge getragen hat, das untere Ende derselben, wie angegeben, mit Kautschuk zu umhüllen.

Es kommt häufig vor, dass im Verlaufe des Versuches die Entwickelung von Stickoxyd nachlässt, obschon die dunkle Farbe der Eisenchlorürlösung auf die Anwesenheit noch erheblicher Mengen dieses Gases in dem Zersetzungskolben hindeutet. Durch einen kleinen Kunstgriff ist die vollständige Austreibung des Stickoxyds unter allen Umständen ohne Schwierigkeit zu erreichen. Der

Kunstgriff besteht darin, dass man die Operation unterbricht, wenn nur noch spärlich Gas entbunden wird, indem man den Quetschhahn bei *g* aufsetzt, die Flamme entfernt und den Kolben abkühlen lässt. Durch Verringerung des Druckes im Inneren des Kolbens *A* wird das in der Flüssigkeit noch gelöste Stickoxydgas frei. Man lässt jetzt wieder etwas Salzsäure nachfliessen und führt das entbundene Gas durch erneutes Erhitzen in die Messröhre über. Es empfiehlt sich überhaupt, den beschriebenen Kunstgriff auszuführen, sobald man das vorwiegende Uebertreten von Salzsäure beobachtet, und ihn so oft anzuwenden, als noch eine Zunahme des entwickelten Stickoxydgasvolums erkennbar ist.

Nach dem vollständigen Uebertreiben des Stickoxyds entfernt man die Röhre *gh* aus der Messröhre *C*, löscht die Flamme aus, reinigt den Zersetzungsapparat durch Ausspülen mit salpetersäurefreiem Wasser und kann ihn alsdann ohne Weiteres zu einem neuen Versuche verwenden.

Die Röhre *C* wird in einen hohen Glascylinder gebracht, welcher so weit mit kaltem Wasser, am besten von 15 bis 18° C. gefüllt ist, dass sie darin vollständig untergetaucht werden kann. Das Ueberführen geschieht mit Hülfe eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porcellanschälchens oder Uhrglases.

Nach 15 bis 20 Minuten prüft man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers mittelst eines empfindlichen Thermometers (Celsius) und notirt den Barometerstand. Darauf zieht man die graduirte Röhre *C* an dem Kugelbehälter *i* senkrecht so weit aus dem Wasser, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Röhre genau dasselbe Niveau hat, und liest das Volum des Gases ab.

Es ist durchaus nothwendig und Hauptbedingung für das Gelingen des Versuches, dass man anfänglich jede Spur von Luft durch die entwickelten Wasserdämpfe aus dem Apparate verdrängt; auch dürfen die zur Zersetzung angewandten Quantitäten von Eisenchlorür und Salzsäure die oben angegebenen Mengen nicht bedeutend übersteigen, da wenig Stickoxyd aus einer grossen Flüssigkeitsmenge durch Erhitzen nur schwierig vollständig auszutreiben ist.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man bei dem Ablesen des Barometerstandes und der Tension geringe Bruchtheile eines Millimeters vernachlässigen kann, ohne einen irgendwie erheblichen Fehler zu begehen.

Der Raum, welchen die einem Milligramm Salpetersäure entsprechende Menge Stickoxyd bei 0° C. und 760 mm Barometerstand einnimmt, beträgt 0,41 ccm; benutzt man daher eine enge

wenn möglich in $^1/_{20}$ ccm getheilte, graduirte Röhre zum Auffangen und Messen des Stickoxyds, so sind noch Bruchtheile von Milligrammen Salpetersäure nach diesem Verfahren zu bestimmen. Die bei der obigen Zersetzung der Nitrate in Anwendung kommende Salzsäure enthält häufig sehr geringe Mengen von Luft gelöst, was zur Folge hat, dass Spuren von Stickstoff zusammen mit dem Stickoxyd in die Messröhre *C* gelangen. Der dadurch veranlasste Fehler ist so unbedeutend, dass man ihn gewöhnlich vernachlässigen kann, und zeigt sich nur bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure durch eine fälschliche, zwar geringe, in diesem Falle aber doch ins Gewicht fallende Erhöhung des Resultats. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die zu verwendende Salzsäure, behufs möglichster Entfernung der darin gelösten Spuren von Luft, vor dem Versuche einige Zeit zum Sieden zu erhitzen und ein Wasser von sehr geringem Salpetersäuregehalt durch Eindampfen vorher so weit zu concentriren, dass die zum Versuche angewandte Menge desselben mindestens 5 mg Salpetersäure enthält. Das später beschriebene Verfahren von Marx-Trommsdorff erlaubt, den Salpetersäuregehalt des zu prüfenden Wassers in wenigen Minuten annähernd zu bestimmen und so den erforderlichen Concentrationsgrad festzustellen.

Berechnung: Das abgelesene Volum des Stickoxydgases wird nach folgender Formel auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt:

$$V^1 = \frac{V \times (B - f) \times 273}{760 \times (273 + t)},$$

wobei V^1 das Volum bei 0° C. und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers in Graden der Centesimalscala und f die von der letzteren abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

Die hierunter stehende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den in Frage kommenden Temperaturen entsprechen:

Temperatur $= t$	Tension $= f$	Temperatur $= t$	Tension $= f$
10° C.	9,2 mm	17° C.	14,4 mm
11° „	9.8 „	18° „	15,3 „
12° „	10,5 „	19° „	16,3 „
13° „	11,2 „	20° „	17,4 „
14° „	11,9 „	21° „	18,5 „
15° „	12,7 „	22° „	19,7 „
16° „	13,5 „	23° „	20,9 „

1 Cubikcentimeter Stickoxyd wiegt 0,001346 g; nach Proportion:

$$N_2O_5 \quad 2\,NO$$
$$108 : 60 = x : 1{,}3436$$

wiegt die entsprechende Menge Salpetersäureanhydrid 0,002414 g. Multiplicirt man daher die durch V^1 ausgedrückten Cubikcentimeter Stickoxydgases mit **0,002414**, so erfährt man das Gewicht der Salpetersäure (N_2O_5) in der zum Versuch angewandten Wassermenge, welches auf 100000 Theile Wasser bezogen wird.

Beispiel.

200 ccm Wasser Nr. XXVII, auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 760 mm Barometerstand und 16,5° C., 8,6 ccm Stickoxyd. Die Tension des Wasserdampfes bei 16,5° C. beträgt 14 mm.

V^1 ist daher

$$= \frac{8{,}6 \times (760 - 14) \times 273}{760 \times (273 + 16{,}5)} = \frac{8{,}6 \times 746 \times 273}{760 \times 289{,}5} = 7{,}96 \text{ ccm.}$$

Dieselben entsprechen $7{,}96 \times 0{,}002418 = 0{,}01922$ g Salpetersäure.

100000 Theile Wasser enthalten somit:

$$\frac{0{,}01922 \times 100000}{200} = 9{,}61 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

2. Methode von Crum-Lunge[1]).

Dieselbe beruht ebenfalls auf der Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd, welche, wie bereits in der Einleitung zu den Salpetersäurebestimmungen bemerkt wurde, durch Auflösen der Nitrate in concentrirter Schwefelsäure und Schütteln dieser Lösung mit Quecksilber bewirkt wird. Man misst das Volum des entwickelten Stickoxyds in einem eigens für diese Methode construirten Apparat, in welchem auch die obige Zersetzung vorgenommen wird.

Ausführung des Versuches:

100 bis 500 ccm des zu untersuchenden Wassers werden vorsichtig auf etwa 40 ccm eingedampft und die concentrirte, heisse Flüssigkeit mit einer zur Ausfällung alles vorhandenen Chlors genügenden Menge einer von Salpetersäure freien Lösung von Silbersulfat (1 : 250) versetzt. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag von Chlorsilber zusammengegangen ist, filtrirt durch ein kleines Filter aus schwedischem Filtrirpapier, wäscht mehrfach mit heissem, destillirtem Wasser nach und dampft das Filtrat in einem kleinen Schälchen auf etwa 2 ccm ein.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **62**, 233 und Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., **11**, 434.

Inzwischen hat man das Zersetzungsgefäss, Nitrometer genannt, dessen Einrichtung aus untenstehender Zeichnung ersichtlich ist, mit reinem Quecksilber (siehe Reagentien) gefüllt. Man stellt dabei den Zweiwegehahn *a*, welcher den Trichter *b* von dem Zersetzungsrohr *c* trennt, so, dass Trichter und Zersetzungsrohr mit einander communiciren. Das Zersetzungsrohr *c* ist etwa 30 cm und das durch einen starken Kautschukschlauch damit verbundene, oben offene Glasrohr *d* 40 cm lang. Beide sind senkrecht an einem Stativ mittelst einer Vorrichtung befestigt, welche gestattet, das Glasrohr *d* nach Belieben auf und ab zu bewegen.

Fig. 14.

Das Zersetzungsrohr *c* ist, um genaue Ablesungen selbst sehr kleiner Gasvolume zu ermöglichen, in dem unteren, weiteren Theile in $^1/_{10}$ ccm und in dem oberen, engeren Theile in $^1/_{20}$ ccm getheilt.

Man lässt durch Heben des Steigrohres *d* etwas Quecksilber in den Trichter *b* treten und schliesst darauf durch Verstellen des Hahnes das nunmehr vollständig mit Quecksilber gefüllte Zersetzungsrohr *c* ab. Das Quecksilber im Trichter *b* fliesst bei geeigneter Stellung des Zweiwegehahnes nach aussen ab. Nachdem man das Quecksilber daraus entfernt hat, sperrt man durch Verstellen des Zweiwegehahns alle unteren Auswege des Trichters *b* ab. Jetzt senkt man das Rohr *d*, so dass das Quecksilber darin etwas niedriger als in dem Zersetzungsrohr *c* steht, bringt die in dem Porcellanschälchen auf etwa 2 ccm eingedampfte nitrathaltige und chlorfreie Flüssigkeit unter sorgfältigster Vermeidung jeden Verlustes in den Trichter *b*, dreht den Hahn *a* so, dass die Lösung bis auf einen Tropfen in das Zersetzungsrohr *c* eintritt und spült das Porcellanschälchen zunächst mit 1 ccm destillirten Wassers und danach zweimal mit je 2 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure[1]) nach. Die letztere lässt man sehr allmählich in das Zersetzungsrohr *c* eintreten, damit bei dem Zusammentreffen derselben mit der wässerigen Lösung nicht plötzlich viel Wärme entwickelt werde,

[1]) Dieselbe muss frei von jeder Spur von Salpetersäure oder salpetriger Säure sein.

was ein Zerspringen des calibrirten Zersetzungsrohres zur Folge haben kann. Durch sorgfältige Handhabung des Zweiwegehahnes und vorsichtiges Senken des Rohres *d* ist ein genügend langsames Mischen der concentrirten Schwefelsäure mit der wässerigen Lösung unschwer zu erreichen.

Man überzeugt sich mittelst der Brucinprobe davon, dass die in dem Schälchen zurückgebliebene concentrirte Schwefelsäure Salpetersäure nicht mehr enthält und die quantitative Ueberführung der Nitrate in das Zersetzungsrohr demnach gelungen ist.

Man nimmt alsdann das Zersetzungsrohr aus dem Gestell, neigt es unter einem Winkel von 45° und schüttelt anfangs gelinde, später stärker etwa fünf Minuten, wodurch das Quecksilber in feinen Kügelchen in der darüber stehenden Flüssigkeit vertheilt wird und die Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd bewirkt.

Bei dem Schütteln hat man besonders darauf Acht zu geben, dass in dem verengten Theile des Zersetzungsrohres *c* unter dem Zweiwegehahn nicht Säuretropfen zurückbleiben, welche auf das Quecksilber überhaupt nicht einwirken. Kräftiges Schütteln beugt diesem Uebelstande vor.

Nach viertelstündiger Unterbrechung schüttelt man nochmals fünf Minuten lang und darf dann sicher sein, dass die Reaction des Quecksilbers auf die in Schwefelsäure aufgelöste Salpetersäure zu Ende gekommen ist. Man überlässt den Apparat darauf etwa zwei Stunden sich selbst, damit das Quecksilber sich absetzt und das entwickelte Stickoxydgas die Temperatur der umgebenden Luft annimmt. Um das abgesperrte Gasvolum unter den herrschenden Atmosphärendruck zu setzen, schichtet man auf das Quecksilber des Steigrohres so viel von einem erkalteten Gemisch aus drei Volumen Wasser und vier Volumen concentrirter Schwefelsäure, dass in dem calibrirten Zersetzungsrohr *c* und in dem Steigrohr *d* die über dem Quecksilber stehenden Flüssigkeitssäulen genau gleich hoch sind. Alsdann zieht man das Steigrohr *d* so weit in die Höhe, dass die Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen in beiden Schenkeln des U-Rohres genau im gleichen Niveau stehen.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure in verunreinigten Nitratlösungen lagert sich zuweilen auf dem Quecksilber ein Niederschlag ab, welcher das Einstellen der Flüssigkeitssäulen in das gleiche Niveau erschwert. Um zu ermitteln, ob der Druck innerhalb und ausserhalb des Apparates genau gleich ist, stellt man in einem solchen Falle durch Drehen des Zweiwegehahnes vorsichtig die Communication zwischen dem Trichter *b* und dem Zersetzungsrohr *c* her. Die Durchbohrung des Glashahnes ist mit concen-

trirter Schwefelsäure gefüllt, welche bei gleichem Druck stehen bleibt und bei ungleichem Druck steigt oder sinkt. Je nachdem die eine oder andere Erscheinung eintritt, lässt man das Steigrohr *d* an seinem Platze oder hebt bezw. senkt es noch etwas.

Bei einiger Uebung gelingt es, von vornherein das Gleichgewicht herzustellen. Sobald die oberen Enden der Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen sich in genau gleichem Niveau befinden, liest man das Volum des entwickelten Stickoxyds, die Temperatur an einem neben dem Apparate aufgehängten Thermometer, sowie den Barometerstand ab und reducirt das abgelesene Gasvolum nach der Formel:

$$V^1 = \frac{V \times B \times 273}{760 \times (273 + t)},$$

wobei V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern und t die abgelesene Temperatur bezeichnet, auf V^1, d. h. das Volum bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Die Tension des Wasserdampfes hat man in diesem Falle nicht zu berücksichtigen, da die Schwefelsäure concentrirt genug ist, um die Verdampfung des anwesenden Wassers in das Stickoxydgas zu verhindern.

Berechnung[1]): Dieselbe entspricht vollkommen derjenigen bei dem Verfahren nach Schulze-Tiemann. Durch Multiplication der durch V^1 ausgedrückten Cubikcentimeter Stickoxyd mit **0,002414** erhält man das Gewicht der Salpetersäure (N_2O_5) in der zu dem Versuch verwandten Wassermenge, welches auf 100000 Theile Wasser berechnet wird.

Beispiel.

300 ccm Wasser, auf obige Weise behandelt, lieferten bei 752 mm Barometerstand und 15,2° C. 7,3 ccm Stickoxyd. V^1 ist daher:

$$= \frac{7{,}3 \times 752 \times 273}{760 \times (273 + 15{,}2)} = 6{,}84 \text{ ccm.}$$

Dieselben entsprechen $6{,}84 \times 0{,}002414 = 0{,}01652$ g Salpetersäure. 100000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}01652 \times 100000}{300} = 5{,}51 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

3. Methoden von Ulsch[2]).

Salpetersäure wird von nascirendem Wasserstoff sowohl in saurer, als alkalischer Lösung zu Ammoniak reducirt; daher kann

[1]) Man vergleiche hierüber die Bemerkungen zu diesem Capitel S. 187.

[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie, **30**, 175; und **31**, 392; ferner Zeitschr. für das gesammte Brauwesen, **15**, 1892. Sep.-Abdruck.

man nach theoretischer Voraussicht aus der Menge des gebildeten Ammoniaks oder aus dem Verbrauch an Wasserstoff die Quantität der Salpetersäure berechnen. Auf dieses längst bekannte Princip sind zahlreiche Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure begründet worden, die aber ihrer wenig befriedigenden Ergebnisse halber eine allgemeinere Anwendung in der analytischen Praxis nicht gefunden haben.

Zuerst hat Martin[1]) eine quantitative Bestimmung der Salpetersäure durch Reduction zu Ammoniak mittelst Zink in salzsaurer Lösung vorgeschlagen, welche von Fr. Schulze[2]), später von Wolf[3]), Harcourt[4]) und Siewert[5]) mit besserem Erfolge in alkalischer Flüssigkeit unter Benutzung von Zink-Platin-, bezw. Zink-Eisen-Paar ausgeführt wurde. Letzteres wurde dann wieder durch das besser wirkende Zink-Kupfer-Paar ersetzt. Auch Natriumamalgam und metallisches Aluminium wurden als geeignete Reductionsmittel angewendet[6]).

Der hauptsächlichste Grund für die Misserfolge bei diesen Bestimmungsmethoden der Salpetersäure lag in der Wahl der dabei verwendeten Agentien, welche eine vollkommen quantitative Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak nicht gestatteten. Wie die von uns in der 3. Auflage dieses Buches mitgetheilten Versuche zeigten, entstehen bei der Reduction in alkalischer Flüssigkeit geringe Mengen des nur schwer vollkommen zu Ammoniak reducirbaren Hydroxylamins, welches während der Destillation in Ammoniak und Stickstoff zerfällt. In saurer Lösung verläuft die Reaction ohne Anwendung höherer Temperaturgrade träge und unvollständig, bei höherer Temperatur unter Benutzung von Zink aber stets unter Bildung von salpetriger Säure, welche unvermeidlich Verluste herbeiführt[7]).

Diese störenden Nebenerscheinungen werden glücklich umgangen, wenn man nach dem Vorschlage von Ulsch die Reduction der Salpetersäure in schwefelsaurer Flüssigkeit entweder mittelst reducirten Eisens (Ferrum reductum) bei Siedetemperatur, oder bei geringerer Wärme mittelst Eisen-Platin- oder Eisen-Kupfer-Paar vornimmt. Zwischenproducte lassen sich nicht beobachten, die Salpetersäure geht also vermuthlich unmittelbar in

[1]) Journal für prakt. Chemie **16**, 247.
[2]) Chem. Centralbl. 1861, S. 657 und 833.
[3]) Chem. Centralbl. 1862, S. 379; Journ. f. pr. Chemie, **89**, 93.
[4]) Journ. Chem. Soc. **15**, 385.
[5]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 293.
[6]) Vergl. die 3. Auflage dieses Werkes, S. 207.
[7]) Ulsch, l. c.

Ammoniak über. Das Gewicht der einem Versuch zu Grunde liegenden Salpetersäuremenge ergiebt sich entweder aus der Bestimmung des entstandenen Ammoniaks, oder aus der Messung des für die Reduction erforderlichen Wasserstoffquantums.

Schulze[1]) hat schon im Jahre 1863 vorgeschlagen, von der Wasserstoffmenge, welche eine abgewogene Menge metallischen Aluminiums mit überschüssiger Kalilauge entwickelt, diejenige Wasserstoffmenge abzuziehen, welche bei Gegenwart von Salpetersäure durch die gleiche Gewichtsmenge Aluminium entwickelt wird, und aus der Differenz, dem „Wasserstoffdeficit", jene zu berechnen. Ulsch hat diese Methode zweckmässig dahin abgeändert, dass er statt des Gewichts des aufzulösenden Metalles ein abgemessenes Volum titrirter Säure zu Grunde legt.

Wir geben nachstehend die beiden vom Verfasser für die Trinkwasseranalyse ausgearbeiteten Methoden mit geringen Abänderungen und unter möglichster Benutzung seiner eigenen Worte wieder. Bezüglich ihrer Brauchbarkeit verweisen wir auf unsere in den „Bemerkungen" zu dem Capitel der Salpetersäurebestimmungen niedergelegten Erfahrungen.

a) Bestimmung der Salpetersäure aus der Menge des durch Reduction entstandenen Ammoniaks.

500 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale auf ca. 15 ccm eingedampft, diese unter sorgfältigem Nachspülen mit möglichst wenig heissem Wasser in einen nicht zu langhalsigen Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt gebracht und mit 5 g Ferrum reductum und hierauf mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,35 versetzt. In die möglichst kreisrunde Halsöffnung des Kolbens hängt man eine gestielte Glasbirne oder ein unten zugeschmolzenes Glastrichterchen, welches mit Wasser gefüllt werden kann, erhitzt mit schwacher Flamme etwa innerhalb fünf Minuten zum schwachen Sieden und erhält während weiterer drei bis fünf Minuten die mässig schäumende Flüssigkeit auf Siedetemperatur. Hierauf verdünnt man mit 100 ccm destillirtem Wasser, übersättigt die saure Flüssigkeit mit 20 bis 25 ccm Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,35, verbindet rasch den Kolben mit dem Destillirrohr und destillirt etwa die Hälfte der Flüssigkeit in die mit 25 bis 30 ccm $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$[2])

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 2, 305.

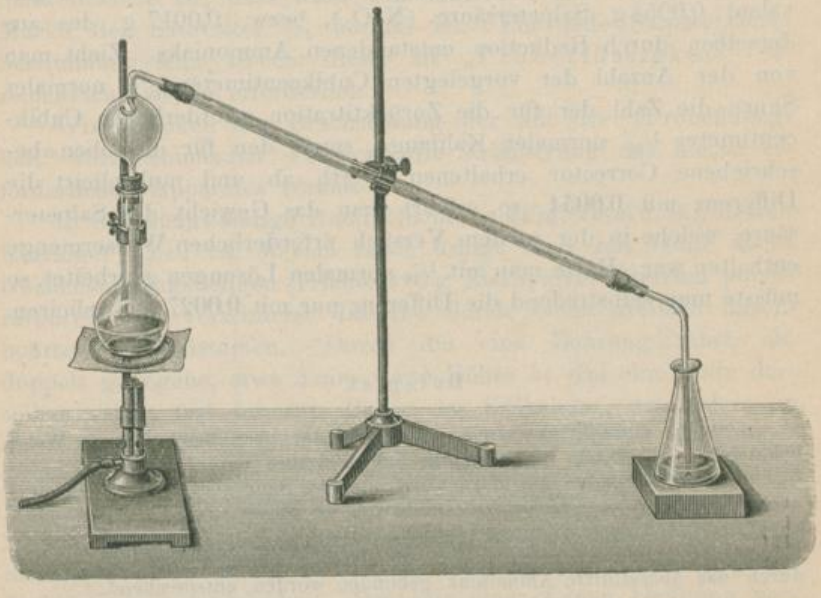
[2]) Bei geringen Mengen von Salpetersäure bezw. Ammoniak empfiehlt

normaler Schwefelsäure beschickte Vorlage ab. Bei lebhaftem Kochen der Flüssigkeit ist die Destillation in längstens 25 bis 30 Minuten beendet.

Man kann das Destillirrohr mit einem Kühlrohr umgeben, doch ist dies nicht nothwendig und ein Verlust an Ammoniak nicht zu befürchten, wenn nur genügend Schwefelsäure vorgelegt ist und das Zuleitungsrohr stets in dieselbe eintaucht. Die letztere erhitzt sich allmählich bis zum Sieden.

Ein Ueberspritzen von Natronlauge wird wirksam durch einen, wie in Fig. 15 abgebildeten, birn- oder kugelförmigen Auf-

Fig. 15.



satz von Glas vermieden. Die durch dessen oberen Theil geführte Ableitungsröhre ist im Inneren der Birne so umgebogen, dass nur die Dämpfe aus derselben entweichen können.

Das Destillat wird durch Einstellen der Vorlage in kaltes Wasser gekühlt und der Ueberschuss an Säure unter Benutzung eines der für die Ammoniaktitration geeigneten Indicatoren mit $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normaler Natronlauge zurücktitrirt[1]).

---

es sich, mit $^1/_{20}$ normalen Lösungen zu titriren; vergl. darüber die „Bemerkungen" zu diesem Capitel, Seite 189.

[1]) Siehe: Seite 128, Anmerkung.

Da es fast unmöglich ist, die für die Reduction nothwendigen Reagentien dauernd frei von Spuren von Ammoniak zu erhalten, so hat man sich von Zeit zu Zeit durch blinde Versuche über die Grösse des aus diesen Verunreinigungen entspringenden Fehlers Rechenschaft zu geben, bezw. das Ergebniss dieser Correctionsversuche bei der Berechnung des Salpetersäuregehalts jeweils in Abzug zu bringen. Führt man die Titrationen stets unter analogen Verhältnissen (gleiche Mengen von Flüssigkeiten, Indicator etc.) aus, so erhält man gleichzeitig die Correctur für den zur Hervorbringung der Endreaction erforderlichen Ueberschuss an Kalilauge.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ist äquivalent 0,0054 g Salpetersäure (N_2O_5), bezw. 0,0017 g des aus derselben durch Reduction entstandenen Ammoniaks. Zieht man von der Anzahl der vorgelegten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Säure die Zahl der für die Zurücktitration erforderlichen Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Kalilauge, sowie den für die oben beschriebene Correctur erhaltenen Werth ab und multiplicirt die Differenz mit **0,0054**, so erfährt man das Gewicht der Salpetersäure, welche in der zu dem Versuch erforderlichen Wassermenge enthalten war. Hätte man mit $^1/_{20}$ normalen Lösungen gearbeitet, so müsste man selbstredend die Differenz nur mit **0,0027** multipliciren.

Beispiel.

500 ccm eines Trinkwassers wurden in der oben beschriebenen Weise behandelt. Da 30 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure vorgelegt und 17,7 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zur Zurücktitrirung des Säureüberschusses erfordert wurden, die Correctur ferner 0,4 ccm betrug, so waren

$$30 - (17{,}7 + 0{,}4) = 11{,}9 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ normaler Schwefelsäure}$$

durch das abdestillirte Ammoniak gebunden worden, entsprechend:

$$11{,}9 \times 0{,}0054 = 0{,}06426 \text{ g Salpetersäure.}$$

100000 Theile Wasser enthalten somit:

$$\frac{0{,}06426 \times 100000}{500} = 12{,}85 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

b) Bestimmung der Salpetersäure aus der für die Reduction verbrauchten Wasserstoffmenge (Wasserstoffdeficit).

250 ccm des zu prüfenden Wassers werden auf ca. 15 ccm eingedampft und noch heiss durch ein kleines, angefeuchtetes Filterchen aus schwedischem Filtrirpapier in ein Messkölbchen

filtrirt, dessen Inhalt sich nach dem vermuthlichen Salpetersäuregehalt[1]) des Wassers richtet und 50 ccm beträgt für Wässer mit höchstens 15 Theilen Salpetersäure (in 100000 Theilen Wasser), 100 ccm für solche mit 15 bis 30 Theilen und in selteneren Fällen 250 ccm für Wässer mit noch höherem Salpetersäuregehalt. Der Rückstand der Schale wird wiederholt mit wenig kochendem Wasser erschöpft und mit den Waschwässern das Filterchen möglichst vollkommen ausgewaschen. Beträgt das Volum des Messkölbchens 50 ccm, so darf das gesammte Filtrat höchstens 40 ccm betragen. Man kühlt das Filtrat in fliessendem Wasser auf Zimmertemperatur ab und setzt so viel normale Schwefelsäure zu, dass nach dem Auffüllen mit Wasser bis zur Marke der Säuretiter $^1/_5$ normal ist. Für jede Salpetersäurebestimmung sind 10 ccm dieser als „Probeflüssigkeit" bezeichneten Lösung erforderlich.

Wir schicken der Beschreibung der mit der „Probeflüssigkeit" vorzunehmenden Versuche die Erläuterung des hierzu erforderlichen Apparates voraus.

In das dünnwandige Rundkölbchen *a* (Fig. 16 a. f. S.), dessen bauchiger Theil ca. 30 ccm fasst, bringt man mit Hülfe eines trockenen, langstieligen Trichters 3 g Eisenpulver (Ferrum pulveratum)[2]) und verschliesst dasselbe durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung führt die doppelt gebogene, etwa 3 mm weite Röhre *b*; das eine Ende derselben reicht fast bis zum Boden des Kölbchens, das andere ist durch ein Stückchen Gummischlauch mit einer kurzen Ableitungsröhre verbunden und durch eine Klemmschraube verschliessbar. Durch die zweite Röhre führt der Hahntrichter *c*, welcher etwa 20 ccm fasst und dessen Abflussrohr unterhalb des Hahns keine merkliche Erweiterung aufweisen soll, um ein Festsetzen von Luftblasen zu vermeiden. Das mit einer feinen Oeffnung versehene Ende des Ausflussrohrs ist schwach gegen die Kölbchenwand gebogen, so dass die eingelassene Flüssigkeit an dieser herabrinnt. Das rechtwinklig gebogene Röhrchen *d* mündet kurz unter der Oeffnung der dritten Bohrung und ist mittelst eines starken Gummischlauches von möglichst engem Kaliber mit dem Gasmessapparat verbunden. Dieser besteht aus der genau in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette *f*, die das mit einem Glashahn ver-

---

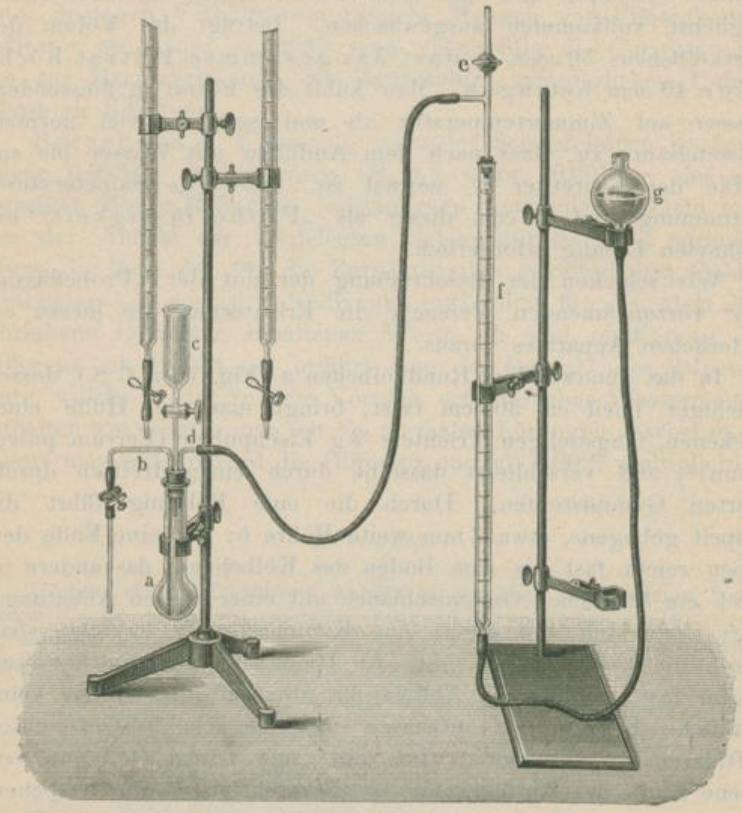
[1]) Denselben ermittelt man annähernd in kürzester Zeit nach dem Verfahren von Marx-Trommsdorff.

[2]) Das durch Wasserstoff reducirte Eisen (Ferrum reductum) ist hier nicht brauchbar.

sehene Zweigrohr *e* trägt und mittelst eines Gummischlauches mit dem Kugeltrichter *g* verbunden ist. Der letztere wird so weit mit Wasser angefüllt, dass nöthigenfalls das Bürette und Schlauch anfüllende Wasser auch noch in demselben Platz findet.

Der Apparat wird nun zunächst mit Wasserstoff gefüllt.

Fig. 16.



Zu dem Zweck wird durch Heben des Kugeltrichters *g* das Wasser bis unter den wagerechten Theil des Zweigrohres *e*, dessen Hahn geöffnet ist, emporgetrieben. Man bringt nun in den Hahntrichter *c* ca. 12 ccm stark verdünnter Schwefelsäure (30 ccm concentrirter Schwefelsäure zum Liter aufgefüllt), lässt davon etwa 10 ccm durch Oeffnen des Glashahns in das mit dem Eisenpulver beschickte Kölbchen einfliessen und schwenkt letzteres, ohne zu erwärmen, zeitweilig um. Nach etwa ein bis zwei Minuten ist die Gasentwickelung beendet. Noch vor dem völligen Ablauf derselben

schliesst man die Röhre *b* und den Hahn *c*, worauf man den Kugeltrichter *g* möglichst tief stellt. Man lässt jetzt den Rest der Säure in das Kölbchen nachfliessen, spült zweimal mit Hülfe einer Pipette die Wandungen des Hahntrichters mit jeweils 5 ccm einer zweiprocentigen Kupfersulfatlösung nach, welche man gleichfalls in das Kölbchen nachfliessen lässt. Die letzten Antheile der Kupferlösung lässt man sehr langsam abfliessen und schliesst den Glashahn in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit bis zur Hahnbohrung gesunken ist; überhaupt ist das Eindringen von Luft durch den Glashahn des Trichterrohres stets sorgfältig zu vermeiden. Ohne zu schütteln, senkt man das Kölbchen in ein Warmwasserbad von 60° C. ein, jedoch nur so tief, dass gerade die Kugel sich unter Wasser befindet. Man belässt zwei Minuten darin und schüttelt jetzt erst weitere zwei Minuten lang kräftig und ohne Unterbrechung durch, worauf man das Kölbchen in kaltem Wasser annähernd, dann durch vollständiges Einsenken in ein geräumiges Wasserbad (Temperirbad), welches die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat, auf Zimmertemperatur abkühlt. Man stellt den Kugeltrichter nun wieder hoch und öffnet die Klemmschraube der Röhre *b* vorsichtig. Unter dem Druck des den Apparat erfüllenden Wasserstoffgases entleert sich der flüssige Inhalt des Kölbchens in ein untergestelltes Becherglas. Das Rohr *b* muss in solcher Höhe über dem Kölbchenboden endigen, dass beim Aufsteigen der Flüssigkeit kein Eisen mitgerissen wird; man schliesst die Röhre *b* in dem Augenblick, wo eben nur noch der kürzere Schenkel mit Flüssigkeit gefüllt ist. Nach der Entleerung des Kölbchens stellt man dasselbe wieder in das Temperirbad, lässt den Gasüberschuss durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns *c* entweichen und stellt das Wasserniveau in Messrohr und Kugeltrichter genau auf die Höhe des Nullpunktes der Bürette ein. Diese Einstellung geschieht am besten, indem man die Bürette dem Kugeltrichter möglichst nähert und, bei geöffnetem Hahn *c*, erstere in ihrem Halter so lange auf- und abschiebt, bis gleiche Niveauhöhe erreicht ist. Die Bürette fasst man hierbei an dem mit dem Gummischlauch überzogenen, unteren Ende an, um eine Erwärmung des Gases zu vermeiden. Bei dieser Procedur eingesaugte kleine Mengen Luft bleiben ohne Einfluss auf die Versuchsresultate.

Sind alle diese Vorbereitungen getroffen, so hat man zunächst ein- für allemal möglichst genau die Wasserstoffmenge zu bestimmen, welche 10 ccm $^1/_5$ normaler Schwefelsäure mit dem verwendeten Eisen bei Abwesenheit von Salpetersäure entwickeln.

Man misst zu dem Zweck aus einer genau in Cubikcentimeter getheilten Bürette 10 ccm der $^1/_5$ normalen Schwefelsäure in den Hahntrichter *c*, stellt den Kugeltrichter tief und lässt die Säure langsam in das Kölbchen einfliessen. Aus einer zweiten Bürette lässt man ebenfalls genau 10 ccm der zweiprocentigen Kupfervitriollösung in den Hahntrichter und lässt diese in gleicher Weise in das Kölbchen ab. Der Glashahn wird immer in dem Moment geschlossen, wo Luft in das Kölbchen einzutreten droht. Ohne zu schütteln, setzt man nun die Kugel des Kölbchens zwei Minuten lang in das bereit stehende Wasserbad von 60° ein, schüttelt weitere zwei Minuten gut durch und kühlt das Kölbchen, wie weiter oben angegeben, auf Zimmertemperatur ab. Der Temperaturausgleich erfolgt bei geringer Wandstärke des Kölbchens rasch und erfordert jedenfalls nicht mehr als fünf Minuten. Wir empfehlen, diese Zeiten genau einzuhalten. Schliesslich stellt man das Wasser im Mess- und Standrohr gleich hoch und liest unter Abzug von 20 ccm (für die eingelassenen Flüssigkeiten) das entwickelte Gasvolum ab. Gleichzeitig wird der Barometerstand und die Wassertemperatur im Kugeltrichter notirt. Nachdem man wieder die Flüssigkeit aus dem Kölbchen durch den Druck des im Standrohr emporgetriebenen Wassers entleert und das Wasser im Messrohr wieder auf 0° eingestellt hat, ist der Apparat zu einer sofortigen Wiederholung des Versuches bezw. zur Ausführung einer Reihe von Salpetersäurebestimmungen ohne Weiteres bereit, und es können nun gut 12 Bestimmungen ausgeführt werden, ohne dass man nöthig hätte, das Eisen im Kölbchen zu erneuern.

Man nimmt das Mittel aus einer Reihe auf das Sorgfältigste ausgeführter Bestimmungen der aus 10 ccm $^1/_5$ normaler Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffmenge, welches, auf 0° und 760 mm Druck reducirt, als „Normal-Wasserstoffvolum“ bezeichnet werden mag.

Die Umwandlung des abgelesenen Gasvolums auf 0° und Normaldruck geschieht nach der Formel:

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

wobei V das abgelesene Gasvolum, B den abgelesenen Barometerstand, t die Temperatur im Gasmessapparat und f die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur (Tabelle S. 158) bezeichnen.

Die eigentliche Ausführung der Salpetersäurebestimmungen gestaltet sich nun vollkommen analog der Bestimmung des Normal-

Wasserstoffvolums, indem man für jeden Versuch 10 ccm der die Salpetersäure enthaltenden „Probeflüssigkeit“ verwendet. Man lässt diese und hierauffolgend 10 ccm Kupferlösung in das Kölbchen einfliessen und verfährt genau in der oben geschilderten Weise.

Bei genauem Einhalten der für die einzelnen Operationen angegebenen Zeiten kann man mit den vorbereiteten Probeflüssigkeiten bequem vier Analysen in einer Stunde ausführen.

Berechnung: Während bei der Einwirkung von überschüssigem Eisen auf Schwefelsäure allein sämmtlicher Säurewasserstoff entbunden wird, wird bei Gegenwart von Nitraten nur ein Theil desselben frei, indem, wie die folgenden Gleichungen:

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,NO_3H$$
$$2\,NO_3H + 8\,H_2 = 2\,NH_3 + 6\,H_2O$$
$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

veranschaulichen, für die Reduction eines Moleküls Salpetersäure zu Ammoniak 8 Atome Wasserstoff erforderlich sind und ausserdem für die Entbindung des gleichen Moleküls Salpetersäure aus seinem Salz und die Bindung des aus demselben gebildeten Ammoniaks ein weiteres Molekül Schwefelsäure, entsprechend 2 Atomen Wasserstoff, verbraucht wird. Ein Molekül Salpeter bedingt daher, gegenüber dem Normalwasserstoffvolum, ein Deficit von 10 Atomen Wasserstoff. Nimmt man mit Regnault das Gewicht eines Liters Wasserstoff zu 0,089578 g an, so berechnet sich für ein Milligramm Salpeter ein Verbrauch von 0,09901 mg oder 1,106 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck [denn $101\ (KNO_3) : 10\ (5\,H_2) = 1 : x = 0{,}09901$; und $1000 : 0{,}089578 = y : 0{,}00009901$, $y = 1{,}106$]; folglich entspricht 1 ccm Wasserstoff = 0,904159 mg Salpeter oder 0,4834 mg Salpetersäure (N_2O_5).

Hat man nach der auf voriger Seite angegebenen Formel das abgelesene Gasvolum auf 0° und Normaldruck reducirt, so braucht man den dafür erhaltenen Werth nur von demjenigen des „Normalwasserstoffvolums“ abzuziehen und die Differenz (das Wasserstoffdeficit) mit **0,483** zu multipliciren, um den Salpetersäuregehalt, in Milligrammen ausgedrückt, von 50, 25 oder 10 ccm des zu prüfenden Wassers zu erfahren, je nachdem man aus 250 ccm Wasser 50, 100 oder 250 ccm Probeflüssigkeit hergestellt hat.

Beispiel.

Von 250 ccm eines Brunnenwassers waren nach dem obigen Verfahren 50 ccm „Probeflüssigkeit“ hergestellt worden. 10 ccm der letzteren lieferten unter Abzug von 20 ccm für die eingelassenen Flüssigkeiten im Mittel von

drei Bestimmungen 20,2 ccm Wasserstoff bei einem Barometerstande von 741 mm, einer Temperatur von 18,5° und der entsprechenden Tension des Wasserdampfes von 15,9 mm, oder

$$= \frac{20{,}2 \times (741 - 15{,}9)}{(1 + 0{,}00360 \times 18{,}5) \times 760} = 18{,}05 \text{ ccm Wasserstoff.}$$

Das „Normal-Wasserstoffvolum" betrug 21,62 ccm, das Deficit mithin 21,62 — 18,05 = 3,57 ccm, entsprechend:

$$3{,}57 \times 0{,}4833 = 1{,}725 \text{ mg Salpetersäure in 50 ccm Wasser.}$$

100000 Theile des Wassers enthielten also:

$$\frac{0{,}001725 \times 100000}{50} = 3{,}45 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

Störende Einflüsse können sich geltend machen bei Anwesenheit von Carbonaten, Nitriten, sowie aussergewöhnlich grossen Mengen von Chloriden oder organischen Substanzen.

Die Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens werden beim Verdampfen des Wassers auf ein geringes Volum, oder besser zur Trockne, vollkommen abgeschieden. Sind jedoch, was selten vorkommt, erhebliche Mengen kohlensaurer Alkalien vorhanden, was am Auftreten einer alkalischen Reaction des eingedampften Wassers erkenntlich wird, so müssen diese durch Gypslösung zersetzt werden. Es geschieht dies dadurch, dass man dem Wasser 50 bis 100 ccm Gypswasser zusetzt und mit jenem eindampft.

Salpetrige Säure wird durch Eisen-Kupfer-Paar schon in der Kälte vollkommen zu Ammoniak reducirt. Bei einigermaassen beträchtlichen Mengen von Nitriten ändert man das Verfahren nur insofern, als man Probeflüssigkeit und Kupferlösung zunächst so lange einwirken lässt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist; dann erst wird das Kölbchen im Warmwasserbade erwärmt und im Uebrigen wie sonst verfahren. Um ihren Einfluss auf das Resultat der Analyse zu eliminiren, hätte man die salpetrige Säure nach einer der später beschriebenen Methoden besonders zu bestimmen und für jedes Milligramm derselben 2,352 ccm von dem gefundenen Wasserstoffdeficit abzuziehen. Bei geringen Mengen von salpetriger Säure kann man von dieser Correctur absehen, weil das Ergebniss der Salpetersäurebestimmung nur unbedeutend geändert würde.

Inwieweit Chloride und organische Substanzen das Verfahren beeinflussen können, darüber vergleiche man unsere diesbezüglichen Ausführungen unter den „Bemerkungen" dieses Capitels.

4. Methode von Marx-Trommsdorff[1]).

Diese Methode ist eine volumetrische und beruht, wie schon bemerkt, auf dem Messen der oxydirenden und entfärbenden Einwirkung, welche die in dem stark mit concentrirter Schwefelsäure versetzten, heissen Wasser befindliche Salpetersäure auf Indigolösung ausübt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter der Indigolösung und die in den geprüften Nitratlösungen vorhandenen Mengen Salpetersäure sind nur dann proportional, oder mit anderen Worten: die Reaction verläuft nur dann gleichmässig, wenn die Bedingungen, unter welchen sie stattfindet, von Anfang bis zu Ende des Versuches möglichst wenig von einander abweichen. Da aber bei der Titrirung das Verhältniss von Schwefelsäure zu Wasser und Salpetersäure und damit die Temperatur und Concentration sich in jedem Augenblicke ändern, so ist ohne Weiteres klar, dass eine Titrirung der Salpetersäure mit Indigolösung nur innerhalb enger Grenzen ausgeführt werden kann, und dass es nothwendig ist, dieselbe in kürzester Zeit zu Ende zu führen.

Ausführung des Versuches:

Man versetzt 25 ccm des zu prüfenden Wassers schnell mit 50 ccm reiner, insbesondere salpetersäurefreier, concentrirter Schwefelsäure. Das Gemisch erwärmt sich von selbst so stark, dass jedes weitere Erhitzen von aussen unnöthig ist. Darauf lässt man unter Umschütteln und ohne Verzug von einer verdünnten Indigolösung so viel hinzufliessen, dass die Flüssigkeit dadurch bläulichgrün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten, sonst genau ebenso angestellten Versuch fügt man die auf diese Weise ermittelte ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung fast vollständig auf einmal hinzu und titrirt alsdann wieder bis zur Grünfärbung. Man verbraucht zum zweiten Male meist etwas mehr Indigolösung und verbessert dadurch einen Fehler, welcher bei dem Vorversuche durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann. Der Wirkungswerth der Indigolösung ist unter vollständig gleichen Bedingungen mit Hülfe einer Salpeterlösung von

---

[1]) Siehe Marx, Zeitschrift f. analyt. Chemie (1868), 7, 412, und Trommsdorff, Zeitschr. f. analyt. Chemie (1870), 9, 171.

bestimmtem Gehalt[1]) festgestellt worden; man wählt eine solche Concentration, dass 6 bis 8 ccm der Indigolösung einem Milligramm Salpetersäure (N_2O_5) entsprechen.

Enthält ein Wasser in 25 ccm mehr als 3 oder höchstens 4 mg Salpetersäure, so muss man es mit salpetersäurefreiem destillirten Wasser entsprechend verdünnen, ehe man die endgültige Bestimmung darin ausführt; das hierbei gewonnene Resultat ist mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Die blaugrüne Färbung, durch welche die beendigte Zersetzung der Salpetersäure angezeigt wird, rührt von einigen im Ueberschuss hinzugesetzten Tropfen Indigolösung her. Da die Oxydationsproducte des Indigos nicht farblos, sondern bräunlichgelb sind, so ist ein scharfes Erkennen der Endreaction nicht immer leicht. Die Menge dieser Oxydationsproducte nimmt mit der Menge der zersetzten Salpetersäure zu; die überschüssige Menge der Indigolösung muss dagegen stets gering und nahezu dieselbe bleiben. Die die Endreaction bezeichnenden Farbentöne werden daher etwas verschieden sein, je nachdem man viel oder wenig Indigo durch Salpetersäure oxydirt hat. Diese Verschiedenheiten sind bei den eng gezogenen Grenzen, innerhalb welcher diese Bestimmung so wie so nur ausführbar ist, sehr geringe; nichtsdestoweniger thut man gut, wiederholt Versuche mit reinen Salpeterlösungen, welche in 25 ccm bestimmte und verschiedene Mengen Salpetersäure (0,5 bis 4 mg) enthalten, auszuführen, ehe man zu der Prüfung natürlicher Wässer schreitet.

Berechnung: Wenn man den Versuch jeweils mit 25 ccm ausführt, so braucht man die verbrauchten Cubikcentimeter nur mit 4 zu multipliciren und das Product durch die Anzahl der Cubikcentimeter Indigolösung, welche 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) anzeigt, zu dividiren, um direct die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5) zu erhalten.

Beispiel.

Bei dem folgenden Versuch kam eine Indigolösung in Anwendung, von welcher 8 ccm zur Zersetzung von 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) erforderlich waren.

25 ccm Wasser Nr. XXVII, mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, gebrauchten 18,4 ccm der obigen Indigolösung.

100000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{18{,}4 \times 4}{8} = 9{,}2 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

---

[1]) Man löst 1,871 g reines, trockenes Kaliumnitrat in 1 Liter destillirten Wassers; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Salpetersäure (N_2O_5).

Gleichzeitig anwesende, leicht zersetzliche organische Substanzen beeinflussen die Resultate der Indigotitrirung, da die vorhandene Salpetersäure auch auf diese, also nicht mehr ausschliesslich auf Indigolösung, oxydirend einwirkt; man erhält dadurch ein mehr oder weniger zu niedriges Resultat.

Finden sich derartige Körper in einem Wasser, und das ist bei einer grossen Anzahl stark verunreinigter Brunnenwässer der Fall, so müssen sie, wenn man die Salpetersäure nach Marx-Trommsdorff bestimmen will, vorher durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats (übermangansauren Kaliums) zerstört werden. Man verbindet dann die Bestimmung der Salpetersäure zweckmässig mit der Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers (Bestimmung der organischen Substanzen); die letztere geht der ersteren voran.

Man verfährt genau, wie wir dies in dem bezeichneten Capitel beschrieben haben, wendet also 100 ccm des zu prüfenden Wassers zu einem Versuche an. Nach beendigter Oxydation lässt man erkalten, was eventuell durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, und spült die Flüssigkeit vorsichtig in eine 150 ccm-Maassflasche. Schliesslich füllt man mit reinem destillirten Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und wendet 25 ccm des oxydirten und auf die angegebene Weise verdünnten Wassers zur Titrirung mit Indigolösung an.

Berechnung: Multiplicirt man die hierbei verbrauchten Cubikcentimeter Indigolösung mit 6 und dividirt man das erhaltene Product durch die Anzahl Cubikcentimeter Indigolösung, welche 1 mg Salpetersäure anzeigt, so resultiren die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Beispiel.

Bei dem folgenden Versuch wandte man eine Indigolösung an, von welcher 8 ccm zur Zersetzung von 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) erforderlich waren.

100 ccm Wasser Nr. XXVII wurden in der erwähnten Weise oxydirt und nach dem Erkalten mit salpetersäurefreiem destillirten Wasser bis zu 150 ccm verdünnt.

25 ccm des oxydirten und verdünnten Wassers gebrauchten 12,6 ccm der obigen Indigolösung.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{12{,}6 \times 6}{8} = 9{,}45 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

Bemerkungen zu den Salpetersäurebestimmungen.

Stickoxyd ist nahezu, aber nicht vollständig unlöslich in verdünnter Natronlauge. Die Ergebnisse der Schulze-Tiemann'schen Methode fallen aus diesem Grunde etwas zu niedrig aus. Der dieser Quelle entstammende Fehler ist so unbedeutend, dass er im Allgemeinen vernachlässigt werden darf. Gleichwohl empfiehlt es sich, bei der Methode von Schulze-Tiemann nicht unnöthig lange mit dem Ablesen des Stickoxydvolums zu warten, sowie nach Ueberführung des Eudiometers in den Glascylinder häufiges Schütteln zu vermeiden. In der Regel genügen 20 Minuten, damit das abgesperrte Stickoxyd die Temperatur des umgebenden Wassers annehme.

Wie bereits bei der Beschreibung der Methode von Schulze-Tiemann erwähnt wurde, mischen sich dem entwickelten Stickoxyd Spuren von Stickstoff bei, wenn die angewandten Reagentien (Salzsäure und Eisenchlorürlösung) nicht völlig luftfrei sind. Der dadurch veranlasste Fehler erhöht die Resultate dieses Verfahrens etwas, ist indessen unter normalen Verhältnissen zu unbedeutend, als dass man demselben besonders Rechnung zu tragen braucht.

Bei der Methode von Schulze-Tiemann wirken die beiden im Vorstehenden erwähnten sehr geringen Fehler ausserdem einander entgegen, gleichen sich also bis zu einem gewissen Grade aus, was dazu beiträgt, dass das endgültige Versuchsergebniss dadurch kaum beeinflusst wird. Von grösster Bedeutung ist es bei dieser Methode, dass der dabei in Anwendung kommende Apparat vollständig luftdicht schliesst. Bei der Erzeugung des Vacuums im Zersetzungskolben wird Luft durch die kleinsten Oeffnungen begierig eingesogen. Wenn das mit Wasserdämpfen gemischte Stickoxyd mit Luft in Berührung kommt, so wird ein von dem Sauerstoffgehalt der eingedrungenen Luft abhängiger Antheil des entwickelten Stickoxyds zu Salpetersäure verdichtet, was Verluste zur Folge hat; das Ergebniss der Analyse wird in einem solchen Falle ausserdem dadurch gefälscht, dass der Stickstoffgehalt der eingedrungenen Luft sich dem nicht umgewandelten Stickoxyd beimischt.

Um festzustellen, ob Apparat und Reagentien bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann den zu stellenden Anforderungen entsprechen, ist es zweckmässig, einige Versuche blind auszuführen, d. h. dabei die Apparate mit vollständig nitratfreiem Wasser zu

beschicken. Es dürfen dabei nicht nennenswerthe Mengen eines permanenten Gases entbunden werden.

Um zu prüfen, ob grössere Mengen organischer Verunreinigungen bei der Methode von Schulze-Tiemann störend einwirken, sind die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Versuche angestellt worden:

Mit Hülfe 1) einer reinen Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt, 2) einer Caramellösung, welche im Liter die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, 3) einer Eiweisslösung, welche durch Auflösen eines Hühnereiweisses in 1 Liter destillirten Wassers erhalten worden war, und 4) einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, wurden, nachdem man in den drei zuletzt erwähnten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von Salpetersäure nachgewiesen hatte, verunreinigte Salpeterlösungen dargestellt, welche bestimmte Mengen sowohl von der Salpetersäure, als auch von den Verunreinigungen enthielten. Um den Grad der Verunreinigungen noch weiter zu veranschaulichen, haben wir unter Columne 3 von links auch die Milligramme Kaliumpermanganat angeführt, welche zur Oxydation der in 100 ccm der Lösungen vorhandenen organischen Substanzen erforderlich waren; die Oxydation geschah nach dem später beschriebenen Kubel'schen Verfahren (Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers).

Vergleichshalber sind in der Tabelle auch die Resultate mitgetheilt, welche durch Titriren mit Indigolösung nach dem Verfahren von Marx-Trommsdorff mit obigen Lösungen vor und nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten worden sind.

Lösung enthaltend in 100 ccm			Nach Schulze-Tiemann			Durch Titriren mit Indigolösung			
Verunreinigungen	Milligramm N_2O_5	Milligr. $KaMnO_4$ zur Oxydation erforderlich	Zum Versuch angewandte Probe i. ccm	Gefundene Milligr. N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5	Vor der Oxydation gefundene Milligr. N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5	Nach d. Oxydation gefundene Milligr. N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5
10 ccm Caramellösung .	8	8,2	200	8,12	101,5	6,00	75	6,93	86,6
5 „ „ .	11	4,1	300	10,81	98,3	9,15	83,2	9,75	88,7
1 „ Eiweisslösung . .	7	2,1	100	7,01	100,1	6,80	97,1	7,20	102,8
4 „ Harnlösung . . .	3	17,6	100	3,03	101,0	0,50	16,6	2,00	66,6
1 „ „ . . .	16	4,4	100	15,95	99,5	15,50	96,9	15,90	99,3

Aus den vorstehend angeführten Zahlen geht hervor, dass die Methode von Schulze-Tiemann von organischen Beimengungen nicht beeinflusst wird. Dasselbe gilt auch von den mineralischen Verbindungen, welche gleichzeitig mit Nitraten in den zu untersuchenden Wässern enthalten sein können.

Man hat vorgeschlagen, bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann den Zersetzungskolben ganz aus Glas zu construiren und die erforderlichen Ab- bezw. Zuleitungsröhren in eine aufgeschliffene Glashaube einzuschmelzen. Dieser Vorschlag ist nach unserer Ansicht nicht praktisch, weil es schwer ist, einen Kolben zu beschaffen, dessen aufgeschliffene Glashaube längere Zeit vollständig luftdicht hält und weil der ganz aus Glas gefertigte Zersetzungskolben theurer als der von uns empfohlene Zersetzungskolben ist, durch Bruch also im ersteren Falle grössere Unkosten als im letzteren Falle entstehen. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Anwendung sogenannter Denner'scher Kölbchen nicht angezeigt.

Von verschiedenen Seiten[1]) und zu verschiedenen Zeiten ist vorgeschlagen worden, bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann die Entbindung des Stickoxyds dadurch zu fördern, dass man im Verlaufe des Versuches von Zeit zu Zeit Kohlensäure in den Zersetzungskolben eintreten lässt. Der dadurch erzielte Vortheil ist ein minimaler und von einer günstigen, das Uebertreiben der letzten Reste des Stickoxyds erleichternden Wirkung der Kohlensäure kann überhaupt erst gegen Ende des Versuches, wenn die Eisenchlorürlösung anfängt, fest zu werden und die Entwickelung von Wasser- und Salzsäuredämpfen nachlässt, die Rede sein. Man darf auch bei Anwendung von Kohlensäure das Erhitzen, zumal

---

[1]) Gestützt auf einige gute analytische Belege hat zumal Spiegel (Zeitschr. f. Hygiene 2, 163) dieses modificirte Verfahren befürwortet. Wie die schon in der 3. Auflage (Tab. S. 197) mitgetheilten Versuchswerthe zeigten, konnten wir bessere Erfolge als nach dem von uns angegebenen Verfahren auch unter Anwendung von Kohlensäure nicht erreichen und aus diesem Grunde die vorgeschlagene Abänderung nicht empfehlen. Nachdem Spiegel neuerdings für die Anwendung von Kohlensäure zur Correctur des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens eingetreten ist, wobei er gleichzeitig eine Vereinfachung seines Apparates beschrieb (Ber. der deutsch. chem. Ges. 13, 1361), hat der eine von uns (G. Walter) die Angaben Spiegel's aufs Neue einer experimentellen Prüfung unterzogen, deren Versuchswerthe zwischen 93 bis 97 Procent der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge schwankten, in völliger Uebereinstimmung mit den früher (von Professor Tiemann) erzielten Ergebnissen. Wir müssen daher auch bei der neuen Auflage dieses Werkes an unserer früheren Kritik der beregten Modification festhalten.

wenn grössere Mengen organischer Substanzen zugegen sind, nicht ungebührlich lange fortsetzen, da bei der alsdann stattfindenden Zersetzung der vorhandenen organischen Substanzen indifferente Gase, wie Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe u. s. f., entstehen können.

Es ist ein Nachtheil, dass die Anwendung von Kohlensäure die Einschaltung eines neuen Zuleitungsrohres erfordert, da die Construction des Zersetzungskolbens dadurch complicirt wird. Die zur Verwendung kommende Kohlensäure muss frei von jeder Spur von Luft sein, was bei der von den gewöhnlich benutzten Kohlensäureentwickelungsapparaten gelieferten Kohlensäure nicht immer der Fall ist.

Durch die soeben erörterte Modification des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens werden mithin neue Fehlerquellen geschaffen, welche zwar ohne Bedeutung sind, wenn der Versuch von einem besonders eingeübten, sorgfältigen Experimentator ausgeführt wird, welche aber die Zuverlässigkeit der von weniger geübten Experimentatoren ermittelten Resultate eher verringern, als erhöhen.

Nach unseren Erfahrungen erzielt man dieselbe Wirkung wie bei dem Nachspülen mit Kohlensäure, wenn man die Operation in der früher empfohlenen Weise kurze Zeit unterbricht und von Neuem im Inneren des Zersetzungskolbens ein partielles Vacuum herstellt.

R. Warrington[1]) empfiehlt, das Stickoxyd nicht über Natronlauge, sondern über Quecksilber aufzufangen, um den Fehler zu umgehen, welcher sich aus der Löslichkeit des Stickoxyds in Natronlauge ergiebt. Diese Löslichkeit ist aber nach den von den verschiedensten Seiten gemachten Erfahrungen eine so sehr geringe, dass sie, wie wir bereits hervorgehoben haben, vernachlässigt werden darf, wenn man die in dem vorigen Capitel angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau beobachtet.

Warrington hält es ferner für angezeigt, das Volum des entwickelten Stickoxyds durch Absorption zu bestimmen. Er bewerkstelligt dies entweder durch concentrirte Eisenchlorürlösung, oder indem er zu dem im Eudiometer über Quecksilber befindlichen, mit Kohlensäure gemengten Stickoxyd zunächst Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure, alsdann Sauerstoff zur Umwandlung des Stickoxydgases in flüssige Salpetersäure bezw. Kaliumnitrat treten lässt und den Ueberschuss des Sauerstoffs durch

[1]) Journ. Chem. Soc. 37, 468 und 41, 345.

Pyrogallussäure fortnimmt. Soweit es sich in diesem Vorschlage um eine Controle des Verfahrens von Schulze-Tiemann handelt, haben wir dagegen keinerlei Einwand zu erheben; wir halten es aber für unnöthig, diese Controle bei jedem Versuche eintreten zu lassen. Nachdem wir uns durch blinde, mit nitratfreien Wässern angestellte Versuche überzeugt hatten, dass Reagentien und Apparate den zu stellenden Anforderungen entsprachen, haben wir häufig das aus stark verunreinigten, nitrathaltigen Wässern erhaltene Stickoxyd auf seine Absorbirbarkeit durch Eisenoxydulsalzlösungen geprüft und dabei in maximo aus ca. 20 ccm Stickoxyd 0,2 ccm eines nicht absorbirbaren Gases erhalten, welche bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann einer fälschlichen Erhöhung des Resultates um ca. 0,5 mg Salpetersäure entsprechen würden. Dabei ist indessen zu berücksichtigen, dass die letzten mit Stickstoff gemengten Reste von Stickoxyd, wie auch Warrington[1]) hervorhebt, von Ferrosalzlösungen nur äusserst schwierig aufgenommen werden und dass demnach die obigen 0,2 ccm Gas nicht frei von Stickoxyd sind. Ferner gehen Nitrite unter der Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure nicht ganz so glatt wie Nitrate in Stickoxyd über, und wir halten es nicht für völlig ausgeschlossen, dass bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann Spuren von Nitraten bis zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt werden, wenn im Verlaufe des Versuches sich vorübergehend kleine Mengen von Nitriten aus den Nitraten bilden. Der Fehler, welcher diesen Quellen möglicher Weise entstammt, ist jedoch bei der Wasseranalyse keinenfalls irgendwie erheblich; wir sind demselben daher nicht weiter nachgegangen.

Glaser[2]) erblickt in der Verwendung von Natronlauge als Absorptionsflüssigkeit eine Fehlerquelle, weil bei einem etwaigen Luftgehalt derselben ein Theil des Stickoxyds zu salpetriger Säure oxydirt und dabei von der Natronlauge absorbirt werde. Dieser Einwand ist durchaus berechtigt und wir nehmen desshalb Veranlassung, nochmals auf die Nothwendigkeit hinzuweisen, für die Versuche stets unmittelbar zuvor längere Zeit ausgekochte Lauge zu verwenden. Dagegen können wir seinem Vorschlag, an Stelle der ausgekochten Natronlauge eine einprocentige Jodkaliumlösung zu benutzen, welche das abdestillirte Chlorwasserstoffgas noch leichter als die Lauge absorbiren sollte, nicht zustimmen, weil nach unseren Erfahrungen die Salzsäure, besonders wenn

[1]) loc. cit.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie 31, 285.

grössere Mengen derselben in die Messröhre übertraten, nur sehr langsam absorbirt wird und die Resultate daher meist viel zu hoch ausfielen.

Die angeführten Gründe haben uns verhindert, die erörterten Modificationen des Verfahrens von Schulze-Tiemann, bezw. der ursprünglichen Schlösing'schen Methode, für die Zwecke der Wasseranalyse zu empfehlen.

Bei der Methode von Schulze-Tiemann wird das Stickoxyd neuerdings vielfach in einem u-förmigen Eudiometer, anstatt, wie in der Fig. 13 angegeben, in einem gewöhnlichen, aus einer einzigen, calibrirten Glasröhre bestehenden Eudiometer aufgefangen. Die u-förmigen Eudiometer, deren man sich zu dem Ende bedient, sind sämmtlich nach dem Princip des von K. Zulkowsky[1]) für die Zwecke der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung empfohlenen Azotometers construirt. Der Bug des u-förmigen Eudiometers besteht aus einem Kautschukschlauch, so dass man jeden der beiden Schenkel in jede beliebige Lage bringen kann. Der calibrirte Schenkel ist zweckmässig ausgezogen und der ausgezogene Theil durch einen Glashahn verschliessbar, so dass man in der Lage ist, darin aufgefangenes Gas jeder Zeit austreten zu lassen. Am unteren Ende des calibrirten Schenkels ist ein Gaszuleitungsröhrchen eingeschmolzen, über welches man einen mit Quetschhahn versehenen, dünnen Kautschukschlauch streift. Der obere Theil des offenen Schenkels ist häufig kugelförmig erweitert, um bequem die Flüssigkeit aufzunehmen, welche durch grössere Mengen irgend eines Gases aus dem geschlossenen calibrirten Schenkel verdrängt wird.

Senkt man den offenen Schenkel des u-förmigen Eudiometers so weit, dass das Niveau der darin vorhandenen Flüssigkeit sich unterhalb der Gaszuleitungsröhre des calibrirten Schenkels befindet, so wird, wenn man mit letzterer irgend einen Apparat verbindet, darin entwickeltes Gas beim Oeffnen des Quetschhahnes angesogen und ist so leicht in den calibrirten Schenkel des u-förmigen Eudiometers überzuführen.

Wenn man bei der Methode von Schulze-Tiemann das u-förmige Eudiometer mit 10procentiger, ausgekochter Natronlauge füllt und, nachdem die Luft aus dem Zersetzungskolben *A* (siehe Fig. 13, S. 155) auf die früher angegebene Weise vollständig entfernt worden ist, das Gasableitungsrohr des Kolbens *A* mit dem voll Wasser gespritzten Kautschukschlauch des am u-förmigen

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. (1880) **13**, 1096 und Liebig's Annalen **182**, 296.

Eudiometer befindlichen Gaszuleitungsrohres unter sorgfältigem Ausschluss der atmosphärischen Luft verbindet, den offenen Schenkel des Eudiometers ausreichend senkt und im Uebrigen, wie früher angegeben, operirt, so bietet die Ueberführung des entwickelten Stickoxyds in den calibrirten Schenkel des u-förmigen Eudiometers keinerlei besondere Schwierigkeiten dar. Nachdem der Apparat vollständig erkaltet ist, bringt man die Natronlauge in beiden Schenkeln des Eudiometers in das gleiche Niveau und liest so unter dem herrschenden Atmosphärendruck und bei der jeweiligen Zimmertemperatur das Volum des entwickelten Stickoxyds ab. Die Berechnung geschieht nach der S. 158 gegebenen Vorschrift.

Bei dem Uebertreiben des Stickoxyds durch heisse Wasserdämpfe wird der calibrirte Schenkel des u-förmigen Eudiometers leicht zertrümmert und immer stark erwärmt. Man muss, damit ein genügender Ausgleich zwischen den Temperaturen der Natronlauge, des abgesperrten Gases und der Luft im Versuchszimmer eintrete, den Apparat mehrere Stunden stehen lassen, bevor man das Stickoxydvolum ablesen kann. Ferner hat man zu berücksichtigen, dass die Tension der 10procentigen Natronlauge zwischen 10° und 24° um mindestens 1 bis 1,5 mm geringer als die Tension des Wassers ist.

Die angeführten, mindestens unbequemen Verhältnisse haben uns verhindert, bei der Methode von Schulze-Tiemann die allgemeine Anwendung eines u-förmigen an Stelle eines gewöhnlichen Eudiometers zu empfehlen.

Wir haben neben dem Schulze-Tiemann'schen Verfahren und den vorgeschlagenen Modificationen desselben bei Wasseranalysen besonders auch die Methode von Crum-Lunge in Anwendung gebracht und uns bemüht, durch vergleichende Versuche festzustellen, was die verschiedenen Methoden leisten, wenn sie von geschickten, aber nicht besonders darauf eingeübten Experimentatoren gehandhabt werden.

Das Verfahren von Crum-Lunge hat den Nachtheil, dass die auf Nitrate zu untersuchenden Wässer dabei auf ein sehr geringes Volum einzudampfen sind und dass die in den Wässern vorhandenen Chloride vor Ausführung der Salpetersäurebestimmung behufs Entfernung des Chlors zersetzt werden müssen. Im Uebrigen gestaltet sich die Ausführung des Versuches bei dem Verfahren von Crum-Lunge entschieden einfacher, als bei der Methode von Schulze-Tiemann.

Wir theilen im Folgenden die Resultate mit, welche die in dem Berliner ersten chemischen Universitätslaboratorium ausge-

führten einschlägigen Versuche geliefert haben, indem wir ausdrücklich bemerken, dass die Genauigkeit der Versuchsergebnisse durch besondere Einübung unzweifelhaft hätte noch etwas gesteigert werden können.

Wir beginnen mit reinen Salpeterlösungen, deren Untersuchung zu den nachstehenden Zahlen führte:

Zu jedem Versuche wurden 200 ccm Salpeterlösung angewendet, enthaltend Milligramme N_2O_5	Gefunden nach Schulze-Tiemann						Gefunden nach Crum-Lunge im Nitrometer	
	nach dem beschriebenen Verfahren		im Apparate mit aufgeschliffener Glashaube		unter Anwendung von Kohlensäure zum Uebertreiben des entwickelten Stickoxyds			
	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
5	4,63	92,6	—	—	—	—	4,46	89,2
5	4,68	93,6	—	—	—	—	4,39	87,8
5	4,63	92,6	4,01	80,2	4,6	92,0	4,1	82,0
10	9,48	94,8	—	—	—	—	8,91	89,1
10	9,53	95,3	—	—	—	—	8,68	86,8
10	9,57	95,7	8,26	82,6	9,39	93,9	9,20	92,0
20	19,51	97,75	—	—	—	—	18,41	92,05
20	19,56	97,8	—	—	—	—	18,55	92,75
20	19,43	97,15	—	—	—	—	18,62	93,1
20	19,58	97,9	—	—	—	—	18,61	93,05
20	19,51	97,55	16,54	82,7	19,3	96,5	18,6	93,0
20	19,39	96,95	17,02	85,1	19,28	96,4	18,8	94,0

Man sieht aus diesen Zahlen alsbald, dass das Verfahren von Crum-Lunge etwas niedrigere Resultate als die Methode von Schulze-Tiemann liefert. Die nach der zuletzt genannten Methode in dem Apparate mit aufgeschliffener Glashaube ausgeführten Versuche haben erheblich zu niedrige Resultate gegeben, weil der betreffende, zum Zweck der Prüfung der Methode eigens bestellte Apparat nach kurzem Gebrauche nicht mehr vollständig schloss. Wir theilen die betreffenden Versuchsergebnisse gleichwohl mit, um von Neuem darzuthun, dass es bedenklich für den Chemiker ist, sich ohne Noth in ein Abhängigkeitsverhältniss zum Mechaniker zu begeben.

Die Zuleitung von reiner, selbstverständlich auf Abwesenheit von Luft besonders geprüfter Kohlensäure bei dem Verfahren von

Schulze-Tiemann hat, wie ersichtlich, bei den obigen Versuchen eher einen nachtheiligen als günstigen Einfluss ausgeübt.

Um den Einfluss vorhandener organischer Verunreinigungen zu prüfen, wurden reine Kaliumnitratlösungen 1) mit einer Eiweisslösung, welche ein Hühnereiweiss im Liter enthielt, 2) mit einer Caramellösung, welche im Liter die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, und 3) mit einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen, nitratfreien Menschenharns und destillirten Wassers bestand, verunreinigt und alsdann nach den Methoden von Schulze-Tiemann und Crum-Lunge untersucht. Es ergaben sich dabei die folgenden Zahlen:

Zu jedem Versuch wurden 200 ccm einer Salpeterlösung angewendet, enthaltend		Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
Milligramme N_2O_5	Verunreinigung	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	10 ccm Eiweisslösung .	9,43	94,3	8,53	85,3
20	10 „ „ .	19,5	97,5	17,57	87,85
10	10 „ Caramellösung .	9,51	95,1	4,36	43,6
20	10 „ „ . .	19,62	98,1	13,31	66,55
20	10 „ Harnlösung . . .	19,82	99,1	28,23	141,15
20	10 „ „ . . .	19,68	98,4	24,45	122,25

Die angewandten organischen Verunreinigungen haben, wie ersichtlich, nicht die Ergebnisse des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens, in sehr ausgesprochener Weise aber die Resultate der Crum-Lunge'schen Methode beeinflusst und je nach ihrer Natur bewirkt, dass die nach Crum-Lunge festgestellten Zahlen bald zu hoch, bald zu niedrig ausgefallen sind. Dieser Befund ist keineswegs überraschend, da bei der Methode von Crum-Lunge concentrirte Schwefelsäure in Anwendung kommt. Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass die Einwirkung von Salpetersäure auf die verschiedensten Arten der organischen Materie durch die gleichzeitige Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure sehr wesentlich gefördert wird. Das ist auch der Grund, wesshalb bei der Methode

von Marx-Trommsdorff organische Verunreinigungen einen so nachtheiligen Einfluss ausüben.

Wenn bei dem Verfahren von Crum-Lunge vor Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd das Chlor des vorhandenen Chlornatriums u. s. f. nicht als Chlorsilber abgeschieden wird, so bedeckt sich das Chlorsilber im Zersetzungsrohre mit einem weissen, zum grössten Theile aus Calomel bestehenden Niederschlage, welcher das Einstellen der Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen im Nitrometer erschwert. Im Uebrigen üben die Chloride bei der Methode von Crum-Lunge einen nachtheiligen Einfluss nicht aus, so lange nicht gleichzeitig auch organische Substanzen in dem zu untersuchenden Wasser zugegen sind. Es geht das aus den nachstehenden Versuchen hervor:

Zu jedem Versuche wurden 200 ccm einer Salpeterlösung angewendet, enthaltend		Gefunden nach Crum-Lunge	
Milligramme N_2O_5	Milligramme $NaCl$	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	10	9,65	96,5
10	10	9,92	99,2
10	30	10,12	101,2
20	30	20,12	101,1

Die Resultate des Crum-Lunge'schen Verfahrens werden dagegen ganz unzuverlässig, wenn man nach dieser Methode die Salpetersäure in einem Wasser bestimmt, welches neben Chloriden grössere Mengen organischer Substanzen enthält. Wir haben daher die ursprünglich von Frankland und Armstrong gegebene Vorschrift beibehalten, welche auf Entfernung des Chlors vor Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd abzielt.

Um zu ermitteln, welche Resultate mittelst des Crum-Lunge'schen Verfahrens unter ungünstigen Verhältnissen bei der Analyse von mit organischen Stoffen stark, aber natürlich verunreinigtem Wasser erhalten werden, haben wir uns Salpeterlösungen von bestimmtem Gehalte aus dem von Nitraten und Nitriten völlig freien Wasser eines in Berlin fliessenden Abzugsgrabens und reinem Kaliumnitrat dargestellt und darin nach Schulze-Tiemann und Crum-Lunge die Salpetersäure bestimmt. Um den Grund der

Verunreinigung des obigen Abzugswassers mit organischen Substanzen zu kennzeichnen, führen wir an, dass 100000 Theile des betreffenden Wassers 33 Theile Kaliumpermanganat reducirten. Die bei den Salpetersäurebestimmungen erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Zu jedem Versuche wurden 200 ccm der verunreinigten Salpeterlösung angewendet, enthaltend Milligramme N_2O_5	Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	9,51	95,1	8,83	88,3
10	9,52	95,2	8,79	87,9
10	9,49	94,9	9,01	90,1
10	9,52	95,2	9,10	91,0

Die angeführten Zahlen zeigen, dass unter den obigen, der Wirklichkeit völlig angepassten Verhältnissen die Ergebnisse des Crum-Lunge'schen Verfahrens allerdings immer mehr als die Resultate der Schulze-Tiemann'schen Methode hinter den thatsächlich vorhandenen Nitratmengen zurückbleiben, indessen keineswegs so unzuverlässig sind, wie nach den mit den künstlich verunreinigten Nitratlösungen gemachten Erfahrungen erwartet werden durfte.

Um die Anwendbarkeit des Crum-Lunge'schen Verfahrens bei der Wasseranalyse noch weiter zu prüfen, haben wir schliesslich auch ein nitrathaltiges Brunnenwasser wiederholt nach Schulze-Tiemann und Crum-Lunge untersucht, wobei sich folgende Zahlen ergeben haben:

Zum Versuche angewendete Menge von Wasser Nr. XXXI	Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
	Milligramme N_2O_5	= Theile N_2O_5 in 100000 Theilen Wasser	Milligramme N_2O_5	= Theile N_2O_5 in 100000 Theilen Wasser
500 Cubikcentimeter	38,1	7,62	33,6	6,72
500 „	37,8	7,56	34,0	6,80
250 „	18,8	7,52	16,0	6,40

Das nach dem Crum-Lunge'schen Verfahren erhaltene Stickoxyd ist von uns des Oefteren auf seine Reinheit geprüft worden; wir haben dasselbe gewöhnlich nur unbedeutend, bei vergleichenden Versuchen aber immer etwas stärker verunreinigt gefunden, als das nach der Methode von Schulze-Tiemann erzeugte Stickoxyd. Erheblichere Mengen von Stickstoff mischen sich bei dem Crum-Lunge'schen Verfahren dem Stickoxyd bei, wenn die auf Nitrate zu untersuchenden Flüssigkeiten Ammoniak oder leicht zersetzbare Ammoniakabkömmlinge, wie Harnstoff, Harnsäure u. s. f. enthalten.

Die neuerdings angestellten, auf den vorstehenden Blättern erörterten Versuche bestätigen wiederum, dass die Schulze-Tiemann'sche Methode von organischen Stoffen nicht beeinflusst wird und Resultate liefert, welche nur unbedeutend hinter der Wirklichkeit zurückbleiben, auch wenn die Methode bei der Wasseranalyse von Experimentatoren gehandhabt wird, welche sich darauf nicht längere Zeit besonders eingeübt haben.

Aus den betreffenden Versuchen geht ferner hervor, dass das Verfahren von Crum-Lunge etwas niedrigere, im Uebrigen aber, zumal bei der Wasseranalyse, zuverlässige Resultate liefert, so lange der Gehalt der zu untersuchenden nitrathaltigen Wässer an organischen Stoffen kein aussergewöhnlich hoher ist, dass aber der Anwendung des Crum-Lunge'schen Verfahrens auf Lösungen, welche neben Nitraten grössere Mengen organischer Stoffe enthalten, gewichtige Bedenken entgegenstehen.

In neuerer Zeit hat Lunge[1]) zur Ersparung der immerhin einige Zeit beanspruchenden Umrechnung des abgelesenen Gasvolums auf Normalvolum einen einfachen Apparat construirt, durch dessen Anwendung alle Thermometer- und Barometerablesungen nebst den zugehörigen Reductionsrechnungen wegfallen. Der als „Gasometer" bezeichnete Apparat besteht im Wesentlichen aus drei mit Quecksilber beschickten, unter einander durch Gummischläuche verbundenen Röhren, nämlich einer zur Aufnahme des im Crum-Lunge'schen Nitrometer entwickelten Gases bestimmten Messröhre, einer zur Einstellung auf den herrschenden Atmosphärendruck dienenden Röhre und der „Reductionsröhre", welche einfür allemal so eingestellt werden kann, dass die Gasvolumina in auf 0° und 760 mm Druck reducirtem Zustande direct abgelesen werden. Wir müssen uns darauf beschränken, an dieser Stelle

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1890 und: Berichte der deutsch. chem. Ges. 23, 440.

auf den Apparat aufmerksam zu machen. Eine Unbequemlichkeit ist mit dessen Handhabung insofern verbunden, als er die Ueberführung des im Nitrometer erzeugten Gases in einen zweiten Apparat nothwendig macht.

Durch die Verwendung von Eisen bezw. Eisenkupferpaar als Reductionsmittel hat Ulsch das Problem einer vollkommen quantitativen Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak in befriedigender Weise gelöst. Sein hierauf begründetes Verfahren der Salpetersäurebestimmung aus der Menge des gebildeten Ammoniaks hat sich in kurzer Zeit Freunde erworben, welche dasselbe angelegentlich für die Wasseranalyse empfohlen haben. Inwieweit die günstigen Urtheile über dasselbe begründet waren, suchten wir zunächst durch eine Reihe von Versuchen mit reinen Salpeterlösungen klarzustellen. Wir theilen einige Ergebnisse derselben in beifolgender Tabelle mit:

Salpeterlösung, enthaltend:		Gefunden nach Ulsch's Methode a)		Verbrauch an titrirter Säure für die Bindung des abdestillirten Ammoniaks:		
Milligramme KNO_3	= Milligramme N_2O_5	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	$^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 ccm	$^1/_{20}$ norm. H_2SO_4 ccm	Bei 0,1 ccm Unterschied an verbrauchter Säure ergeben sich Differenzen an gefundenen Proc.:
200	106,93	106,92	99,99	19,8	—	0,5
200	106,93	106,38	99,48	19,7	—	—
150	80,2	80,19	99,98	14,85	—	0,75
150	80,2	78,84	98,33	14,6	—	—
100	53,46	52,92	98,99	9,8	—	1,0
100	53,46	53,46	100,00	9,9	—	—
50	26,73	26,46	98,99	4,9	—	2,0
50	26,73	27,00	101,01	5,0	—	—
20	10,693	11,07	103,52	—	4,1	2,5 (5)
20	10,693	10,26	95,95	—	3,80	—
10	5,346	5,805	108,58	—	2,15	5,0 (10)
10	5,346	5,13	95,96	—	1,9	—

Wie man aus den vorstehenden Zahlen erkennt, lässt die Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, so lange noch nicht zu geringe Mengen von Salpetersäure zur Reduction gelangen, d. h. bis zu etwa 25 mg Salpetersäure. Gleichzeitig ersieht man aus der Tabelle, wie mit abnehmendem Salpetergehalt bei einem

Verbrauchsunterschied von nur 0,1 ccm an titrirter Säure die Differenz der in Procenten ausgedrückten Resultate zweier Bestimmungen rasch zunimmt. Versuchs- und Ablesungsfehler bis 0,1 ccm sind aber unvermeidlich auch bei Anwendung der von uns empfohlenen Correctur; sie können etwas herabgemindert werden durch Titriren mit $^1/_{20}$ normalen Lösungen, indessen bringt das Arbeiten mit so stark verdünnten Flüssigkeiten wieder Unsicherheiten im Erkennen der Endreaction mit sich. Daher kann man nach dieser Methode auf zuverlässige Resultate nur dann rechnen, wenn — wie schon bemerkt — mindestens 25 mg Salpetersäure pro Versuch zur Reduction gelangen.

Ulsch schlägt vor (a. a. O.), das Destillat in einer zur Bindung des Ammoniaks nicht ausreichenden Menge titrirter Säure aufzufangen und den Rest des nicht gebundenen Ammoniaks mit Säure vollends auszutitriren, wodurch die Zurücktitration mit Normallauge bezw. zwei Ablesungen erspart werden. Wir fanden es zweckmässiger, die schon beschriebene Correction anzuwenden, wodurch sowohl der Einfluss etwaiger, aus den Reagentien stammender, geringer Ammoniakmengen, als auch der für das Hervorrufen der Endreaction durch einen Ueberschuss an Normallösung entstehende Fehler aufgehoben wird.

Es ist vorauszusehen, dass bei Gegenwart organischer, stickstoffhaltiger Körper, welche beim Kochen mit Alkali Ammoniak oder diesem verwandte, flüchtige Basen abspalten, die Methode a) von Ulsch nicht brauchbar sein kann. Dagegen scheinen andere organische Substanzen, sowie auch Chloride die Genauigkeit des Verfahrens nicht zu beeinträchtigen, wie die folgenden Versuche zeigen:

Salpeterlösung, enthaltend:		Gefunden nach Ulsch's Methode a)	
Milligramme N_2O_5	Verunreinigung	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
25	10 ccm Caramellösung	25,35	101,40
50	10 ccm „	48,74	97,48
50	0,1 g Na Cl	49,18	98,35
50	0,2 g „	49,64	99,28
50	10 ccm Eiweisslösung	60,61	121,22

Es erhellt aus den vorstehenden Darlegungen, dass sich das Ulsch'sche Destillationsverfahren besonders für die Analyse von Trinkwässern mit nicht zu geringem Salpetergehalt eignet, welche mit stickstoffhaltigen, organischen Substanzen nicht verunreinigt sind. Im Wasser enthaltenes Ammoniak kommt nicht in Betracht, da dasselbe beim Eindampfen, eventuell bei Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, sich verflüchtigt.

Der wesentlichste Nachtheil von Ulsch's Methode a) ist, dass man für jeden einzelnen Versuch nicht unbeträchtliche Mengen Wassers — für gewöhnlich 500 ccm — eindampfen muss. Dem gegenüber hat die von Ulsch auf die Ermittelung des „Wasserstoffdeficits" begründete Methode den grossen Vortheil, dass man fast nie mehr als 250 ccm eines Wassers einzudampfen braucht, mit welchen man überdies mindestens vier Salpetersäurebestimmungen ausführen kann, und zwar, wenn der Apparat einmal in Stand gesetzt und die „Probeflüssigkeit" hergestellt ist, innerhalb etwa einer Stunde. Weder die Herstellung der letzteren, noch die Ausführung des eigentlichen Verfahrens der Salpetersäurebestimmung birgt nennenswerthe Schwierigkeiten in sich, und man gewinnt schon nach wenigen Versuchen die erforderliche Uebung, wenn man sich genau an die gegebene Beschreibung der Methode hält. Etwas complicirt ist gegenüber der einfachen Berechnung der Versuchsresultate bei der ersteren Methode die Berechnung der Salpetersäure aus dem Wasserstoffverbrauch.

Wir haben die Brauchbarkeit auch dieser Methode an reinen sowie verunreinigten Salpeterlösungen von bekanntem Gehalt geprüft und die erhaltenen Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt:

Salpeterlösung, enthaltend:			Gefunden nach Ulsch's Methode b)		
Milligramme KNO_3	= Milligramme N_2O_5	Verunreinigung	H-Deficit ccm	= Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
5	2,6733	. . . . .	5,63	2,721	101,80
5	2,6733	. . . . .	5,58	2,697	100,90
10	5,3466	. . . . .	11,08	5,356	100,17
10	5,3466	. . . . .	10,99	5,313	99,37
10	5,3466	. . . . .	10,72	5,182	96,92
10	5,3466	. . . . .	10,90	5,269	98,55
15	8,0199	. . . . .	16,82	8,131	101,38
15	8,0199	. . . . .	16,40	7,928	98,85
10	5,3466	25 mg KCl + 1 ccm Caramellösung . .	10,90	5,269	98,55
10	5,3466	50 mg KCl + 2 ccm Caramellösung . .	10,99	5,313	99,37
10	5,3466	0,2 ccm Harnlösung .	10,90	5,269	98,85
10	5,3466	0,5 ccm „ .	10,26	4,960	92,76
10	5,3466	1 ccm Eiweisslösung .	11,79	5,699	106,66
10	5,3466	2 ccm „ .	12,69	6,134	114,73

Eine gleich genaue Bestimmung ebenso geringer Mengen Salpetersäure, wie sie nach den obigen Zahlen vermittelst der „Deficit-Methode“ erreicht wird, gestattet keine der anderen Methoden. Nur ganz ungewöhnlich hohe Chlormengen üben eine störende Wirkung auf die Resultate des Verfahrens aus. Nach den Ermittelungen von Ulsch[1]) beträgt die höchste zulässige Menge von Chlor in 10 ccm Probeflüssigkeit annähernd

für 16,59 ccm Deficit 15 mg Cl
„ 11,06 „ „ 35 „ „
„ 5,53 „ „ 70 „ „

Wenn diese Grenzen überschritten sein sollten, so müsste man die Probeflüssigkeit mit $^1/_5$ normaler Schwefelsäure passend verdünnen. Caramellösung übte keinen, nicht zu viel Harnlösung keinen sehr bedeutenden Einfluss auf die Resultate der Bestimmungen aus. Dagegen wurde das Deficit bei Gegenwart von Eiweisslösung zu

[1]) loc. itc.

hoch. Wir schliessen uns der Ansicht Ulsch's an, welcher die gleiche Beobachtung gemacht hatte, dass der Grund dafür in der mechanischen Wirkung des beim Schütteln der Eiweisslösung entstehenden Schaumes liege, indem die in Schaumbläschen eingehüllten Säureantheile der Reduction entzogen würden. Hierdurch vergrössert sich das Wasserstoffdeficit und der daraus abgeleitete Salpetersäuregehalt. Andere, in Trinkwässern vorkommende Substanzen, wie Ammoniak etc., beeinflussen die Genauigkeit der Methode nicht.

Der Theorie nach müsste das aus 10 ccm $^1/_5$ normaler Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffvolum 22,33 ccm betragen. Es ist aber gewöhnlich etwas kleiner, was Ulsch auf die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf im Eisen enthaltene, geringe Verunreinigungen zurückführt, was aber theilweise auch von einer mit der Theorie nicht ganz übereinstimmenden Titerstellung der Säure herrühren kann. Wir bemerken übrigens, dass es durchaus nicht zum Wesen der Methode gehört, dass der Titer der Schwefelsäuren thatsächlich normal bezw. $^1/_5$ normal sei, da die Menge der Salpetersäure nicht nach der absoluten, aus einem bestimmten Säurequantum entwickelten Wasserstoffmenge bemessen, sondern aus der Differenz derjenigen Wasserstoffmengen berechnet wird, welche genau gleich grosse Schwefelsäuremengen in Abwesenheit und in Gegenwart von Salpetersäure erzeugen. Es ist aber unerlässlich, dass nur mit einer Schwefelsäure, deren Wirkungswerth auf Eisenpulver man genau kennt, die „Probeflüssigkeiten" hergestellt werden, und dass folglich das „Normalwasserstoffvolum" stets von Neuem bestimmt werde, sobald eine frisch bereitete Normalschwefelsäure oder ein neues Eisenpulver zur Verwendung gelangt. In Rücksicht auf die Grössenverhältnisse des Apparates ist es indessen zweckmässig, die von Ulsch gewählte Concentrationsstärke der Säuren von normal bezw. $^1/_5$ normal wenigstens annäherungsweise einzuhalten.

Die in der Tabelle Seite 177 mitgetheilten Zahlen zeigen, dass die nach dem Verfahren von Marx-Trommsdorff erhaltenen Werthe ungenaue sind, wenn das geprüfte Wasser bedeutende Mengen leicht oxydirbarer, organischer Substanzen enthielt. Der nachtheilige Einfluss der letzteren lässt sich einigermaassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Oxydation des verunreinigten Wassers mit Chamäleonlösung beseitigen. Die Schärfe der Reaction von Salpetersäure auf Indigolösung wird durch geringe Mengen in der Lösung vorhandener Chloride bedeutend gesteigert, so dass die kleinsten Spuren von Salpetersäure in diesem Falle noch entfärbend auf die entsprechenden Mengen von Indigolösung

einwirken. Die in den natürlichen Wässern gewöhnlich vorkommenden Chloride üben daher einen günstigen Einfluss bei der Ausführung des Verfahrens von Marx-Trommsdorff aus. Die directe Titrirung des Wassers mit Indigolösung ist für eine annähernde Bestimmung der in demselben enthaltenen Salpetersäure ausreichend und wird, wie bereits früher erwähnt, mit Vortheil angewendet, um die für die Ausführung der genaueren Methoden erforderlichen Mengen des zu prüfenden Wassers festzustellen.

Ein modificirtes Verfahren der Salpetersäuretitrirung mit Indigolösung hat vor einigen Jahren J. Mayrhofer[1]) in Vorschlag gebracht, welches wir an dieser Stelle besprechen, weil es in den von A. Hilger im Auftrage der „Freien Vereinignng bayerischer Vertreter der angewandten Chemie" herausgegebenen „Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen, Berlin 1885, Verlag von Julius Springer", für die Zwecke der Wasseranalyse besonders empfohlen worden ist.

Mayrhofer verwendet zum Versuch je 5 ccm von den zu prüfenden Nitratlösungen, deren Gehalt an Salpetersäure (HNO_3) zwischen 0,3 bis 6 Theilen in 100000 Theilen schwanken darf, so dass in den obigen 5 ccm thatsächlich nur 0,015 bis 0,3 mg Salpetersäure (HNO_3) zur Einwirkung auf Indigolösung kommen. Concentrirtere Nitratlösungen werden vor dem Versuche so weit verdünnt, dass ihr Gehalt an Salpetersäure zwischen die soeben bezeichneten Grenzen fällt.

Die Ausführung der Titrirung geschieht wie folgt:

Mayrhofer versetzt 5 ccm der zu untersuchenden Nitratlösung mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und lässt im raschen, jedoch noch tropfenweisen Strahl die titrirte, aus reinem Indigo und Schwefelsäure bereitete Indigolösung hinzufliessen. Die letztere ist so gestellt, dass davon 5 ccm gerade genügen, um 5 ccm einer auf die soeben angegebene Weise vorbereiteten Nitratlösung, welche 0,3 mg Salpetersäure (HNO_3) — entsprechend 6 Theilen Salpetersäure in 100000 Theilen Wasser — enthalten, dauernd blaugrün zu färben.

Mayrhofer findet, dass unter den von ihm innegehaltenen Versuchsbedingungen die verbrauchten Volume der Indigolösung den vorhandenen Mengen Salpetersäure nicht genau proportional sind, sondern dass durch die nachstehend verzeichneten Cubikcenti-

[1]) Correspondenzen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie. 1884, Augustheft S. 4.

meter Indigolösung die folgenden Mengen Salpetersäure in den dem Versuche unterworfenen 5 ccm Flüssigkeit angezeigt werden, nämlich durch:

Indigolösung	Salpetersäure (HNO_3)	entsprechend Theilen Salpetersäure (HNO_3) in 100000 Theilen der Lösung
5 ccm	0,3 mg	6
4,3 „	0,25 „	5
3,6 „	0,2 „	4
2,9 „	0,15 „	3
1,9 „	0,1 „	2
0,9 „	0,05 „	1
0,3 „	0,025 „	0,5
0,1 „	0,015 „	0,3

Mayrhofer hat auch die Zwischenwerthe empirisch ermittelt und das so festgestellte Verhältniss zwischen titrirter Indigolösung und Salpetersäuregehalt in einer Tafel graphisch dargestellt, welche aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Indigolösung alsbald die in einem Liter des untersuchten Wassers vorhandenen Milligramme Salpetersäure (HNO_3) ersehen lässt.

Die von Mayrhofer angegebenen Verhältnisszahlen haben wir experimentell geprüft und richtig befunden, aber nur so lange die von diesem Autor vorgeschriebenen Versuchsbedingungen — z. B. Ausführung der Titrirungen in möglichst gleichen Zeiträumen und unter Anwendung von Nitratlösungen, deren Salpetersäuregehalt nur innerhalb der oben bezeichneten Grenzen schwankt; Zufliessenlassen der titrirten Indigolösung im raschen, aber noch tropfenweisen Strahl, damit ein grösserer Ueberschuss von Indigolösung sich selbst nicht vorübergehend an irgend einer Stelle der Nitratlösuug befinden kann u. s. f. — mit peinlichster Sorgfalt innegehalten werden.

Sobald man irgend eine Versuchsbedingung ändert, z. B. eine concentrirte Schwefelsäure benutzt, welche etwas Wasser aus der Luft angezogen hat, gestalten sich die Verhältnisse zwischen den verbrauchten Cubikcentimetern der Indigolösung und den thatsächlich vorhandenen Salpetersäuremengen anders, als in der Mayrhofer'schen Tabelle angegeben, so dass jeder gewissenhafte Experimentator sich entweder längere Zeit auf die Mayrhofer'schen, im Allgemeinen unbequemen Bedingungen einüben, oder aber sich für seine Art zu manipuliren und für die von ihm benutzten Reagentien eine eigene Tabelle construiren muss.

Das Gesagte ist leicht verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass die Reaction der Salpetersäure auf Indigo nur dann gleichmässig und gleichartig verläuft, wenn die Bedingungen, unter denen sie stattfindet, von Anfang bis zu Ende des Versuches möglichst wenig von einander abweichen. Wir haben hierauf bereits bei der Beschreibung der Methode von Marx-Trommsdorff besonders aufmerksam gemacht.

Nun steigt nach den von uns gemachten Beobachtungen die Temperatur beim Vermischen von 5 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit 5 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure auf 110 bis 115° und fällt beim Zufliessenlassen von 5 ccm Indigolösung auf 90 bis 95°, während unter den bei der Methode von Marx-Trommsdorff vorgeschriebenen Bedingungen, d. h. beim Vermischen von 25 ccm Wasser mit 50 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure, eine Flüssigkeit von 120 bis 125° erhalten wird, deren Temperatur nicht merklich sinkt, wenn man bei dem Titriren die vorgeschriebene Grenze innehält, d. h. zum Versuch Nitratlösungen benutzt, welche in 25 ccm nicht mehr als 4 mg Salpetersäure enthalten, und wenn man mit einer Indigolösung titrirt, von welcher 6 bis 8 ccm 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) anzeigen.

Wenn man sich die Chemie des Indigos in das Gedächtniss zurückruft und erwägt, in wie mannigfaltig verschiedener Weise, je nach den obwaltenden Bedingungen, Salpetersäure auf Indigo einwirken kann, so ergiebt sich schon aus den soeben angeführten Beobachtungen, dass man auf zuverlässige Resultate im Allgemeinen eher bei dem Marx-Trommsdorff'schen als bei dem Mayrhofer'schen Verfahren rechnen darf.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei dem Mayrhofer'schen Verfahren die Salpetersäure thatsächlich nur in 5 ccm der Nitratlösung bestimmt und daraus der Salpetersäuregehalt von einem Liter der Nitratlösung gefolgert wird. Ein jeder bei Ausführung der Titrirung gemachte Beobachtungsfehler erscheint daher um das Zweihundertfache vergrössert in den Angaben der Analytiker. Diese Thatsache wird dadurch nicht aus der Welt geschafft, dass die betreffende Multiplication in der Mayrhofer'schen Tabelle bereits ausgeführt ist.

Bei der Methode von Marx-Trommsdorff wird die Salpetersäure in 25 ccm Wasser bestimmt und daraus der Salpetersäuregehalt von 100 ccm Wasser gefolgert. Ein etwaiger Beobachtungsfehler erscheint daher nur vervierfacht in den analytischen Angaben.

Auch in dieser Beziehung ist daher das Marx-Trommsdorff'sche Verfahren der Methode von Mayrhofer vorzuziehen.

Dagegen verdient hervorgehoben zu werden, dass die Endreaction nach Mayrhofer etwas schärfer als nach Marx-Trommsdorff zu erkennen ist; auch muss es als ein praktischer Vorzug der Mayrhofer'schen Methode bezeichnet werden, dass zur Ausführung der Titrirungen geringere Mengen von concentrirter Schwefelsäure als bei dem Verfahren von Marx-Trommsdorff erforderlich sind.

Diese Vortheile wiegen aber die erörterten Nachtheile der Mayrhofer'schen Methode nach unserer Ansicht nicht auf; wir haben daher davon Abstand genommen, die letztere für die Zwecke der Wasseranalyse zu empfehlen.

Wir haben, um ein gründliches Urtheil über die Methode von Mayrhofer zu gewinnen, einen gewandten Analytiker veranlasst, sich darauf besonders einzuüben und danach erst vergleichende Versuche mit anderen Verfahren anzustellen. Die vorstehenden Erörterungen stützen sich auf die dabei erhaltenen Resultate, mit deren Wiedergabe im Einzelnen wir dieses Werk nicht beschweren möchten.

Ein vergleichender Ueberblick über die auf den vorstehenden Blättern niedergelegten Ergebnisse der unter mannigfach variirten Bedingungen ausgeführten Bestimmungsmethoden der Salpetersäure lehrt, dass zwar in reineren Lösungen sämmtliche von uns aufgenommene Methoden befriedigende Resultate geben, dass aber ihre Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit in verschieden hohem Grade von den in den natürlichen Wässern vorkommenden Verunreinigungen beeinflusst wird und desshalb die Wahl der Methode bei der Untersuchung eines Wassers nicht von ihrer Einfachheit oder Kürze allein abhängig gemacht werden darf, sondern sich auch nach der allgemeinen Beschaffenheit des Wassers richten muss[1]).

Die rascheste Bestimmung gestattet ohne Zweifel die directe Titrirung der Salpetersäure mit Indigolösung nach Marx-Trommsdorff. Wir bedienen uns aber aus den mitgetheilten Gründen derselben vorzugsweise nur, um uns über den approximativen Salpetergehalt der Wässer zu orientiren und danach die für die Anwendung exacterer Methoden erforderlichen Wassermengen zu bemessen.

---

[1]) Von verschiedenen Seiten sind colorimetrische Methoden, so von Rosenfeld (Zeitschr. f. analyt. Chem. **30**, 661, 1890), von Hooker (Journ. of the Franklin Instit. **127**, 459; Ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 431) u. A. in Vorschlag gebracht worden, welche sich in Gegenwart zumal organischer Substanzen als ganz unzuverlässig erwiesen haben, wesshalb wir im Hinblick auf die Wichtigkeit einer genauen Salpetersäurebestimmung in Trinkwässern auf dieselben nicht näher eingegangen sind.

Die Methoden von Ulsch und Crum-Lunge lassen sich für die Analyse der meisten, nicht zu sehr verunreinigten Wässer, hauptsächlich Trinkwässer, verwerthen. Besonders vortheilhaft erweisen sich die ersteren, wenn eine ganze Reihe von Bestimmungen auszuführen ist; die „Wasserstoffdeficitmethode“ gewährt ausserdem den Vorzug, die stets wünschenswerthe Ausführung von Controlbestimmungen in kürzester Zeit zu ermöglichen. Der allgemeinsten Anwendbarkeit fähig, also auch für die Untersuchung der verschiedenartigen Abwässer geeignet, ist die Methode von Schulze-Tiemann, welche wir auch für die Ausführung vereinzelter Salpetersäurebestimmungen bevorzugen und welche in einigermaassen geschickten Händen hinreichend genaue, wenn auch im Allgemeinen um ein Geringes zu niedrige Werthe liefert.

XVII. Bestimmungen der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure ist eine ungemein leicht zersetzliche Verbindung und tritt fast ausschliesslich in Wässern auf, welche einem mit faulender, organischer Materie durchsetzten Boden entstammen, oder in denen gewisse, durch Mikroorganismen eingeleitete Zersetzungsprocesse stickstoffhaltiger, organischer Substanzen noch andauern. Die salpetrige Säure findet sich auch in solchen Wässern gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen. Minimale Mengen von salpetriger Säure lassen sich am leichtesten und sichersten auf colorimetrischem Wege bestimmen.

Trommsdorff[1]) hat auf die durch salpetrige Säure bewirkte Bläuung von Zinkjodidstärkelösung ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen Säure begründet, und Preusse und Tiemann[2]) haben die von Peter Griess[3]) zuerst für den Nachweis von salpetriger Säure empfohlene Metaphenylendiaminreaction zu einer quantitativ-colorimetrischen Methode ausgebildet.

Salpetrige Säure reducirt und entfärbt in Folge dessen Kaliumpermanganatlösung. Peau de St. Gilles[4]) hat zuerst vorgeschlagen, salpetrige Säure mit Chamäleonlösung zu titriren. Das

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1869, **8**, 358 und 1870, **9**, 168.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1878, **11**, 627.
[3]) Ibid. 1878, **11**, 624.
[4]) Compt. rend. 1858, **46**, 624.

auf die soeben angeführte Reaction begründete Titrirverfahren ist von Feldhaus[1]) weiter ausgearbeitet und von Kubel[2]) für die Zwecke der Wasseranalyse umgestaltet worden. Die Feldhaus-Kubel'sche Methode eignet sich indessen nur zur Bestimmung etwas grösserer Mengen von salpetriger Säure in den natürlichen Wässern.

Im Folgenden beschreiben wir nach einander die drei erwähnten Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure.

1. Methode von Trommsdorff.

Bei diesem Verfahren ruft man die Farbreaction in einer bestimmten Menge des zu prüfenden Wassers durch Hinzufügen von Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure hervor und erzeugt in der gleichen Quantität salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers genau unter den nämlichen Bedingungen dieselbe Färbung dadurch, dass man damit eine genügende Menge einer Nitritlösung von bekanntem Gehalt vermischt. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern dieser Lösung ergiebt sich direct der Gehalt des geprüften Wassers an salpetriger Säure.

Die Reaction der salpetrigen Säure auf Zinkjodidstärkelösung ist sehr empfindlich. Noch ein Zehnmilliontheil salpetriger Säure wird in Lösung durch Zinkjodidstärke deutlich angezeigt und schon vier Zehnmilliontheile verursachen unter sonst gleichen Umständen eine so starke Bläuung der Flüssigkeit, dass 16 bis 18 cm dicke Schichten derselben nach 25 bis 30 Minuten undurchsichtig erscheinen. Gut unterscheidbare Farbentöne treten nur innerhalb dieser Grenzen hervor, dann aber mit der grössten Schärfe, und es sind dabei noch Unterschiede wahrzunehmen, welche von einem Hundertmilliontheil salpetriger Säure herrühren. Man führt aus diesem Grunde quantitative Bestimmungen nach der obigen Methode nur dann direct aus, wenn 100 ccm des zu prüfenden Wassers mindestens 0,01 mg und höchstens 0,04 mg salpetrige Säure enthalten. Ein geringerer Gehalt lässt sich auf diesem Wege überhaupt nicht mehr quantitativ bestimmen und ein höherer macht eine vorherige, entsprechende Verdünnung des zu prüfenden Wassers mit salpetrigsäurefreiem, reinem Wasser nothwendig.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1862, **1**, 426.
[2]) Journal f. prakt. Chemie **102**, 229.

Ausführung des Versuches:

Man bringt 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, und beobachtet die Blaufärbung, welche nach dem Versetzen des Wassers mit 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eintritt. Erscheint die Flüssigkeit sofort oder schon nach wenigen Minuten tief dunkel gefärbt, so ist das betreffende Wasser mit salpetrigsäurefreiem, destillirtem Wasser so weit zu verdünnen, dass die Reaction erst nach Verlauf einiger Minuten eintritt. Die Verdünnung geschieht natürlich in einem bestimmten Verhältnisse, indem man 5, 10, 20, 25 bis 50 ccm zu 100 ccm auffüllt, auch ist das Resultat des Versuches in einem solchen Falle mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren. Im anderen Falle operirt man direct mit der obigen Probe weiter.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung eines solchen Versuches in dem zu untersuchenden Wasser hat man in zwei bis vier gleich engen Cylindern von farblosem Glase je 100 ccm reines, destillirtes Wasser mit 1 bis 4 ccm einer Nitritlösung (siehe Reagentien), von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetriger Säure (N_2O_3) enthält, vermischt und darauf Zinkjodidstärkelösung und verdünnte Schwefelsäure in denselben Verhältnissen, wie oben, hinzugefügt. Indem man die Färbungen der in diesen Cylindern befindlichen Flüssigkeiten mit der Färbung vergleicht, welche in dem zur Prüfung verwandten Wasser durch Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure hervorgerufen wurde, erfährt man zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Gehalt des Wassers an salpetriger Säure liegt.

Die Färbungen beobachtet man am besten, indem man je einen der vier Vergleichscylinder neben den mit dem zu prüfenden Wasser gefüllten Cylinder stellt und von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Wenn die Färbungen nach und nach zu intensiv geworden sind, so neigt man die beiden Cylinder in ganz gleicher Weise, um danach quer von oben wieder durch gleiche, aber weniger hohe Schichten der Flüssigkeiten auf weisses Papier zu blicken.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Resultate dieses ersten Versuches wechselnde Mengen der Nitritlösung anwendet und die Reaction in der Vergleichsflüssigkeit und dem zu prüfenden Wasser stets gleichzeitig einleitet, gelangt man dazu, in beiden denselben Farbenton herzustellen.

Es sei hier nochmals bemerkt, dass die Reaction bei so verdünnten Lösungen, wie sie für die obige Methode erforderlich sind, nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit eintritt. Dieselbe Färbung muss in beiden Fällen zu gleicher Zeit erscheinen und in gleicher Weise an Intensität zunehmen; erst dann darf man darauf rechnen, dass beide Flüssigkeiten dieselben Mengen salpetriger Säure enthalten.

Der Versuch muss ferner bei Abschluss des directen Sonnenlichtes angestellt werden, da unter der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und intensivem Licht salpetrigsäurefreies Wasser, welches man mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt hat, nach einiger Zeit ebenfalls in Folge von Jodabscheidung gebläut wird.

Unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder lässt sich die salpetrige Säure auch durch Arbeiten mit ungleichen Raumtheilen des nitrithaltigen Wassers und der Vergleichsflüssigkeit von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure colorimetrisch mit Jodzinkstärkelösung bestimmen. Im Uebrigen hat man dabei alle oben angeführten Bedingungen genau innezuhalten. Das Beispiel Nr. 3 erläutert das Arbeiten mit ungleichen Volumen.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. XX gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers, welche man mit 2,3 ccm der obigen Nitritlösung (1 ccm = 0,01 mg salpetrige Säure, N_2O_3) versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$2{,}3 \times 0{,}01 = 0{,}023 \text{ Theile salpetriger Säure.}$$

2) 5 ccm Wasser Nr. XXI, mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers, welche man mit 3,4 ccm der obigen Nitritlösung versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$3{,}4 \times 0{,}01 = 0{,}034 \times 20 = 0{,}68 \text{ Theile salpetriger Säure } (N_2O_3).$$

3) 100 ccm Wasser Nr. XXIII wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt. Ein zweiter Hehner'scher Cylinder wurde mit 3 ccm einer Nitritlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3) enthielt, 93 ccm salpetrigsäurefreien destillirten Wassers, 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) beschickt. Nach dem Umrühren mit einem Glasstabe überliess man die in den beiden Cylindern befindlichen Flüssigkeiten an einem vor directem Sonnenlichte geschützten Orte etwa 20 Minuten sich selbst.

Bei der alsdann angestellten colorimetrischen Probe ergab sich, dass in beiden Cylindern Gleichheit der Farbenintensität eintrat, als man die Nitritlösung von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure bis auf 67,4 ccm hatte ablaufen lassen.

In 100 ccm dieser Lösung sind $3 \times 0{,}01 = 0{,}03$ mg und folglich in 67,4 ccm:

$$100 : 0{,}03 = 67{,}4 : x = 0{,}02 \text{ mg salpetriger Säure}$$

vorhanden, welche sich mithin auch in 100 ccm des untersuchten Wassers finden. 100 000 Theile Wasser enthalten also 0,02 Theile salpetriger Säure (N_2O_3).

2. Methode von Preusse und Tiemann.

Dieses Verfahren beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs, Triamidoazobenzol (Bismarckbraun), welche in saurer Lösung bei der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Metaphenylendiamin erfolgt. Die Reaction ist ungemein scharf. Ein geübtes Auge erkennt noch deutlich die Färbung, welche in einem farblosen, drei Hundertmilliontheile salpetriger Säure (N_2O_3) enthaltenden Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Metaphenylendiaminlösung nach Verlauf von etwa zehn Minuten entsteht.

Die Schärfe der Reaction bedingt, dass verschiedene Farbentöne bei derselben nur innerhalb enger Grenzen deutlich erkannt werden können. In 16 bis 18 cm hohen Schichten einer wässerigen Lösung unterscheidet das Auge am leichtesten diejenigen Farbentöne, welche durch 3 bis 30 Hundertmilliontheile salpetriger Säure (0,003 — 0,030 mg N_2O_3 in 100 ccm Wasser) hervorgerufen werden. Die dabei auftretenden Färbungen sind denen sehr ähnlich, welche Nessler'sches Reagens in stark verdünnten Ammoniaklösungen erzeugt. Unter den soeben angegebenen Bedingungen sind noch Unterschiede in den Färbungen wahrzunehmen, welche durch einen Mehr- oder Mindergehalt von 0,002 mg salpetriger Säure (N_2O_3) in 100 ccm Wasser bedingt werden. Weniger als drei Hundertmilliontheile salpetriger Säure sind in wässeriger Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen. Ueberschreitet der Salpetrigsäuregehalt des zu untersuchenden Wassers die angegebene obere Grenze, so muss das Wasser in einem bestimmten Verhältniss mit salpetrigsäurefreiem, farblosem Wasser verdünnt werden, bevor man zur Anstellung der colorimetrischen Probe schreitet.

Ausführung des Versuches:

100 ccm des zu prüfenden, salpetrige Säure enthaltenden Wassers werden in einen farblosen Glascylinder gebracht, welchen diese Flüssigkeitsmenge bis zu 16 bis 18 cm Höhe anfüllt. Man fügt alsdann 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) und 1 ccm

Metaphenylendiaminlösung hinzu. Erscheint bei dem Umrühren mit einem Glasstabe sofort eine rothe Färbung, so ist der Versuch mit 50, 20 oder 10 ccm des Wassers, welche man zuvor mit salpetrigsäurefreiem, destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt hat, zu wiederholen. Die Verdünnung ist genügend, wenn eine deutliche Reaction erst nach Verlauf von einer bis zwei Minuten eintritt. Die direct bestimmte Menge von salpetriger Säure ist in diesem Falle mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung des obigen Versuches versetzt man in drei anderen Cylindern, welche von 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe wie der erste Cylinder angefüllt werden, reines, destillirtes Wasser mit 0,3 bis 2,5 ccm einer titrirten Nitritlösung (siehe Reagentien), von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetriger Säure (N_2O_3) enthält, füllt bis zu 100 ccm auf, bringt in jeden der drei Cylinder 1 ccm verdünnter Schwefelsäure sowie 1 ccm Metaphenylendiaminlösung und vergleicht die auf diese Weise hervorgebrachten Färbungen nach Verlauf von etwa zehn Minuten mit der Färbung, welche die zu untersuchende Wasserprobe angenommen hat.

Man stellt zu dem Ende je einen der Cylinder, in welchen sich die Nitritlösungen von bekanntem Gehalt befinden, neben den Cylinder mit dem zu untersuchenden Wasser und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitsschichten auf ein untergelegtes Stück weissen Papiers. Ungemein geringe Färbungen sind noch wahrzunehmen, wenn man die Cylinder schräg stellt und die Oberflächen der Lösungen betrachtet, an welche das Licht aus den Flüssigkeiten reflectirt wird. Es versteht sich von selbst, dass man gefärbtes Licht, welches von der Umgebung auf diese Oberflächen geworfen werden kann, sorgfältig vermeiden muss, wenn man, wie zuletzt angegeben, operiren will.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Ausfall der ersten Probe wechselnde Mengen der titrirten Nitritlösung anwendet, gelingt es, in dem der Untersuchung unterworfenen Wasser und einer künstlich hergestellten Nitritlösung von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure genau dieselben Farbentöne zu erzeugen. Man hat jedoch bei diesen Versuchen auch in dem zu prüfenden Wasser stets von Neuem die Reaction auf salpetrige Säure hervorzurufen, da die Intensität der durch eine bestimmte Menge salpetriger Säure bedingten Färbung während längerer Zeit wächst. Ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure in zwei verschiedenen Lösungen darf mithin aus gleichen Farbenintensitäten erst gefolgert werden, wenn

die Reaction in beiden Lösungen zu nahezu derselben Zeit eingeleitet worden ist und in den nämlichen Zeitintervallen in gleicher Weise an Intensität zunimmt. Man setzt die Beobachtung der eintretenden Färbungen zweckmässig 20 bis 25 Minuten fort.

Das obige Verfahren lässt sich direct nur auf solche Wässer anwenden, welche farblos oder nahezu farblos sind. Gefärbte Wässer müssen zuvor entfärbt werden. Es geschieht dies, indem man die darin gelösten Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch Hinzufügen von Natronlauge und Natriumcarbonat fällt; auf 200 ccm Wasser werden 3 ccm Sodalösung (1:3) und $^1/_2$ ccm Natronlauge (1:2) angewendet. Weiche, gefärbte Wässer versetzt man vorher mit einigen Tropfen Alaunlösung (1:10). Die färbenden Bestandtheile der Wässer gehen meist in die entstehenden Niederschläge über. Nur zuweilen führt der angegebene Weg nicht zum Ziele; in diesem Falle ist die obige Methode auszuschliessen [1]).

Unter Anwendung von Hehner'schen Cylindern kann man bei der Reaction der salpetrigen Säure auf Metaphenylendiamin die colorimetrische Probe ebenfalls in ungleichen Raumtheilen des der Untersuchung unterworfenen Wassers und der Vergleichsflüssigkeit ausführen, vorausgesetzt, dass man im Uebrigen alle oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet. Das zweite Beispiel erläutert diese Modification des soeben beschriebenen Verfahrens.

Beispiele.

1) 40 ccm Wasser Nr. XXIV, mit salpetrigsäurefreiem Wasser auf 100 ccm verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers, welche man mit 3,2 ccm der obigen Nitritlösung (1 ccm = 0,01 mg N_2O_3) versetzt hatte.

100000 Theile Wasser enthalten also:

$$3{,}2 \times 0{,}01 = 0{,}032 \times 2{,}5 = 0{,}08 \text{ Theile salpetriger Säure } (N_2O_3).$$

2) 100 ccm Wasser Nr. XXV wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm Metaphenylendiaminlösung versetzt. Einen zweiten Hehner'schen Cylinder beschickte man mit 2,5 ccm der obigen Nitritlösung, 95,5 ccm salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers, 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm Metaphenylendiaminlösung. Nach dem Umrühren mit einem Glasstabe wurden beide Cylinder 15 Minuten bei Seite gestellt.

Bei der alsdann ausgeführten colorimetrischen Probe zeigte es sich, dass in beiden Cylindern Gleichheit der Farbintensitäten eintrat, als man das zu untersuchende Wasser bis auf 59,2 ccm hatte ablaufen lassen. In diesen

---

[1]) Man vergleiche darüber die „Bemerkungen zu den Bestimmungen der salpetrigen Säure", S. 214.

59,2 ccm sind mithin $2,5 \times 0,01 = 0,025$, und folglich in den in dem Hehner'schen Cylinder ursprünglich befindlichen 102 ccm Flüssigkeit

$$59,2 : 0,025 = 102 : x = 0,043 \text{ mg salpetriger Säure}$$

enthalten.

In 100000 Theilen Wasser befinden sich daher 0,043 Theile salpetriger Säure (N_2O_3).

3. Methode von Feldhaus-Kubel.

Dieselbe beruht, wie schon bemerkt, auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung). Man führt dabei den Versuch zweckmässig in folgender Weise aus:

100 ccm des zu prüfenden, nitrithaltigen Wassers werden mit einem Ueberschusse von $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung (5, 10, 15 bis 20 ccm) versetzt und mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) angesäuert. Die überschüssige Kaliumpermanganatlösung zersetzt man ohne Verzug durch eine damit titrirte Eisenammonsulfatlösung (siehe Reagentien) und fügt von ersterer nochmals bis zur schwachen Röthung hinzu.

Da der Titer der Eisenoxydullösung sich leicht ändert, so empfiehlt es sich, denselben stets von Neuem zu controliren; aus diesem Grunde lässt man nach beendigtem Versuche die dabei verwandten Cubikcentimeter Eisenlösung nochmals hinzufliessen, um mit Kaliumpermanganat abermals bis zur schwachen Röthung zu titriren.

Bei Ausführung des Versuches hat man darauf zu achten, dass die Temperatur des zu prüfenden Wassers mindestens 15° C. betrage und 22 bis 25° C. nicht übersteige. Operirt man unter Innehaltung dieser Bedingung möglichst schnell, so sind gleichzeitig anwesende organische Substanzen ohne wesentlichen Einfluss auf die Resultate der Methode.

Berechnung: Kaliumpermanganat oxydirt salpetrige Säure zu Salpetersäure im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{235}{5\,NO_2H} + \underset{316}{2\,KMnO_4} + 3\,H_2SO_4 = 5\,NO_3H + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O.$$

5 Molecüle HNO_2 (= 235) entsprechen 2,5 Molecülen N_2O_3 (= 190); 1 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung enthält 0,000316 g Kaliumpermanganat und oxydirt 0,00019 g salpetriger Säure (N_2O_3) zu Salpetersäure.

Zieht man von der Gesammtmenge der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die Zahl der hinzugesetzten Cubikcentimeter Eisenammonsulfatlösung ab und multiplicirt die Differenz mit **0,00019**, so findet man den Gehalt an salpetriger Säure (N_2O_3) der zum Versuch benutzten Wassermenge. Denselben berechnet man für 100000 Theile Wasser.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. XXI, mit 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 ccm Eisenoxydullösung versetzt, erforderten zur abermaligen, schwachen Röthung noch 3,6 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung. 10 ccm der Eisenoxydullösung entsprachen genau 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung:

$$10 + 3{,}6 = 13{,}6 \text{ ccm.} \quad 13{,}6 - 10 = 3{,}6 \text{ ccm.}$$

100000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{3{,}6 \times 0{,}00019 \times 100000}{100} = 0{,}684 \text{ Theile salpetriger Säure } (N_2O_3).$$

Nach Trommsdorff sind in 100000 Theilen desselben Wassers 0,68 Theile salpetriger Säure (N_2O_3) gefunden worden.

2) 100 ccm Wasser Nr. XXII, mit 5 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 ccm Eisenoxydullösung versetzt, gebrauchten zur abermaligen, schwachen Röthung noch 6,0 ccm $^1/_{100}$ Chamäleonlösung. 100 ccm der Eisenoxydullösung entsprachen 9,9 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung:

$$5 + 6{,}0 = 11{,}0 \text{ ccm.} \quad 11{,}0 - 9{,}9 = 1{,}1 \text{ ccm.}$$

100000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{1{,}1 \times 0{,}00019 \times 100000}{100} = 0{,}209 \text{ Theile salpetriger Säure } (N_2O_3).$$

Nach Trommsdorff sind in 100000 Theilen desselben Wassers 0,185 Theile salpetriger Säure (N_2O_3) gefunden worden.

Bemerkungen zu den verschiedenen Bestimmungen der salpetrigen Säure.

Wässer, in denen salpetrige Säure auftritt, enthalten gewöhnlich gleichzeitig erhebliche Mengen leicht zersetzlicher organischer Substanzen. Für die Wasseranalyse ist es daher von Bedeutung, zu ermitteln, ob organische Stoffe störend bei der Bestimmung der salpetrigen Säure einwirken, ob und inwiefern sie also die Resultate der dazu angewandten Methoden beeinflussen.

Wir haben zu dem Ende die folgenden Versuche angestellt:

Mit Hülfe einer titrirten, reinen Kaliumnitritlösung (aus krystallisirtem Silbernitrit bereitet), einer Caramellösung, welche die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel zum Liter gelöst

enthielt, einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, und einer Eiweisslösung, welche man durch Auflösen des Eiweisses eines Hühnereies in einem Liter destillirten Wassers erhalten hatte, wurden, nachdem man in den drei zuletzt genannten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von salpetriger Säure nachgewiesen hatte, reine und verunreinigte Nitritlösungen von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure bereitet.

Bei der Prüfung dieser Lösungen nach dem Verfahren von Trommsdorff ergaben sich die folgenden Resultate:

I.

Reine Lösungen.

100 ccm enthielten Milligramme N_2O_3	Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 14 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
0,005	50 Minuten	nicht beobachtet
0,01	40 „	„ „
0,02	18 bis 20 „	60 bis 70 Minuten
0,03	14 „	40 „
0,04	8 bis 10 „	30 „

II.

Verunreinigte Lösungen.

100 ccm enthielten		Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
Milligramm N_2O_3	Cubikcentim. Caramellösung		
0,005	2	keine Reaction	—
0,01	2	„ „	—
0,02	2	40 bis 45 Minuten	nicht beobachtet
0,03	2	25 bis 30 „	„ „
0,04	2	14 „	35 bis 40 Minuten

III.

Verunreinigte Lösungen.

100 ccm enthielten		Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
Milligramme N_2O_3	Cubikcentim. Harnlösung		
0,005	2	keine Reaction	—
0,01	2	„ „	—
0,02	2	70 Minuten	nicht beobachtet
0,03	2	45 bis 50 „	„ „
0,04	2	35 bis 40 „	„ „

Da, wo ein Undurchsichtigwerden der Flüssigkeit nicht beobachtet wurde, trat dieses entweder gar nicht, oder erst nach Verlauf mehrerer Stunden ein.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass fremde organische Substanzen sehr wohl im Stande sind, die Reaction sehr kleiner Quantitäten gleichzeitig vorhandener salpetriger Säure auf Zinkjodidstärkelösung zu verhindern oder erheblich abzuschwächen. Die in einem solchen Falle nach Trommsdorff ermittelten Werthe sind daher zu niedrige. Ein nachtheiliger Einfluss der organischen Substanzen macht sich jedoch nur dann bemerklich, wenn sie in grösserer Menge in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe zugegen sind und wird selbstverständlich fast vollständig beseitigt, wenn der Gehalt des verunreinigten Wassers an salpetriger Säure ein so grosser ist, dass man das ursprüngliche Wasser für die Zwecke des Versuches stark mit destillirtem Wasser verdünnen muss.

Die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction lässt sich etwas dadurch steigern, dass man die anzuwendende Stärkelösung mit grösseren Mengen von Zinkjodid versetzt, aber die Reinheit der Farbe wird dadurch beeinträchtigt; es empfiehlt sich daher, in Bezug hierauf streng an dem in einem späteren Capitel (Bereitung der Reagentien etc.) angegebenen Verhältnisse festzuhalten.

Das Verfahren von Preusse und Tiemann haben wir ebenfalls auf stark verunreinigte Nitritlösungen vielfach angewendet, ohne indessen einen nachtheiligen Einfluss der darin vorhandenen organischen Stoffe auf den Verlauf der Reaction von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin constatiren zu können.

Die Zuverlässigkeit des auf diese Reaction begründeten colorimetrischen Verfahrens ergiebt sich auch aus den folgenden Versuchen:

Stark verunreinigte Nitritlösungen von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure wurden durch Verdünnen einer titrirten Kaliumnitritlösung mit wechselnden Mengen eines an verwesender organischer Materie reichen, von salpetriger Säure völlig freien, einem Berliner Abzugsgraben entnommenen Wassers bereitet und nach Preusse und Tiemann von einem geschickten, aber auf die betreffende Methode nicht besonders eingeübten Experimentator untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate sind die folgenden:

100 ccm der zum Versuch angewandten Lösungen enthielten Milligramme N_2O_3	In 100 ccm der betreffenden Lösung wurden gefunden Milligramme N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3
0,025	0,023	92
0,025	0,026	104
0,025	0,028	112
0,025	0,025	100
0,05	0,05	100
0,05	0,052	104
0,05	0,046	92
0,05	0,048	96
0,1	0,097	97
0,1	0,095	95
0,1	0,099	99
0,1	0,108	108

Die beiden colorimetrischen Methoden eignen sich besonders zu der Bestimmung minimaler Quantitäten salpetriger Säure (von Million- und Zehnmilliontheilen); grössere Mengen dieser Säure lassen sich auf gleiche Weise nicht mit derselben Sicherheit ermitteln, weil man den Versuch in einem solchen Falle nur mit einer ausserordentlich stark verdünnten Wasserprobe anstellen kann und jeder bei der Prüfung derselben gemachte geringe Beobachtungsfehler durch Multiplication mit dem Verdünnungscoëfficienten zu bedeutend vergrössert wird.

Enthalten 100 ccm des zu prüfenden Wassers mehr als 1 mg salpetriger Säure, so führt man die Bestimmung derselben besser

nach der Methode von Feldhaus-Kubel aus, durch welche jedoch geringere Mengen als 0,1 bis 0,2 mg salpetriger Säure in 100 ccm Wasser nicht mehr ermittelt werden können.

Bei der vergleichenden Prüfung mehrerer, wie oben beschrieben bereiteter Nitritlösungen wurden nach dem Verfahren von Feldhaus-Kubel die folgenden Resultate erhalten:

Lösung enthaltend in 100 ccm		Zur Oxydation verwandte Cubikcentim. $^1/_{100}$ norm. Chamäleonlösung	In 100 ccm gefundene Milligramme N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3
organische Verbindungen	Milligramme N_2O_3			
—	1,254	6,6	1,254	100,0
10 ccm Caramellösung . .	1,254	6,76	1,284	102,3
5 „ „ . .	1,254	6,58	1,250	99,7
10 „ „ . .	0,627	3,63	0,689	109,8
5 „ „ . .	0,627	3,43	0,651	103,8
2 „ Eiweisslösung . .	1,254	6,35	1,206	96,2
2 „ Harnlösung . . .	1,254	6,35	1,206	96,2
2 „ „	0,627	3,30	0,627	100,0

Die angeführten Cubikcentimeter Chamäleonlösung sind Mittelzahlen aus sechs Versuchen, bei denen sich durch verschieden schnelles Arbeiten Unterschiede bis zu 0,2 ccm (entsprechend 0,038 mg N_2O_3) herausstellten.

Wie ersichtlich, ist die Uebereinstimmung der wirklich vorhandenen mit den durch die Methode von Feldhaus-Kubel ermittelten Mengen salpetriger Säure eine nahezu vollständige; nur in wenigen Fällen haben auch die anwesenden organischen Substanzen eine geringe reducirende Wirkung auf die Chamäleonlösung ausgeübt und dadurch eine fälschliche Erhöhung des Resultates veranlasst, welche jedoch ihrer Kleinheit halber vernachlässigt werden darf.

Die vorstehenden Versuche bestätigen daher den von uns schon bei der Beschreibung der Feldhaus-Kubel'schen Methode in Bezug auf die Genauigkeit derselben gethanen Ausspruch.

Wie aus einem späteren Capitel (Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen) ersichtlich sein wird, wendet man die letz-

tere Methode mit Vortheil an, um die für die colorimetrischen Verfahren erforderliche Nitritlösung von bestimmtem Gehalt aus dem Kaliumnitrit des Handels darzustellen und um den leicht veränderlichen Titer dieser Lösung zu controliren.

Die beiden colorimetrischen Verfahren einerseits und die Methode von Feldhaus-Kubel andererseits sind nicht gleichwerthig, sondern ergänzen einander und lassen daher keinen ungezwungenen Vergleich zu. Trotzdem stellen wir im Folgenden einige Zahlen zusammen, welche bei der Untersuchung von drei verunreinigten Nitritlösungen nach den Methoden von Trommsdorff und von Feldhaus-Kubel erhalten wurden; die Lösungen sind von dem einen von uns bereitet und von Herrn Reymannn im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin untersucht worden.

Lösung enthaltend in 100 ccm		Nach Trommsdorff gef.	= Procente der vorhandenen	Nach Feldhaus-Kubel gef.	= Procente der vorhandenen
Verunreinigungen	Milligr. N_2O_3	Milligr. N_2O_3	N_2O_3	Milligr. N_2O_3	N_2O_3
2 ccm Caramellösung	2,508	2,500	99,6	2,432	96,9
2 „ Harnlösung	4,103	3,800	92,6	3,933	95,9
1,6 „ Eiweisslösung	3,625	3,600	99,3	3,629	100,1

Bei den Versuchen nach Trommsdorff wurde 1 ccm der obigen Lösungen mit salpetrigsäurefreiem, destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt.

Die Resultate der beiden Methoden stimmen unter einander und mit der Wirklichkeit nahezu überein und zeigen, welchen Grad von Genauigkeit man auch bei der Bestimmung verhältnissmässig grösserer Mengen salpetriger Säure mittelst des colorimetrischen Verfahrens erreichen kann; aber man muss mit sehr genauen Messinstrumenten arbeiten und einige Uebung im Erkennen der Farbreaction erworben haben, wenn man dabei grössere Fehler vermeiden will.

Gegen die Methode von Trommsdorff ist eingewendet worden[1]), dass Jod aus Lösungen der Metalljodide auch durch Ferrisalze in Freiheit gesetzt wird, und dass mithin Jodzinkstärkelösung in eisenhaltigen Wässern eine Bläuung hervorrufen könne,

[1]) z. B. C. Aeby, Zeitschrift f. anal. Chemie 12, 378.

welche nicht von salpetriger Säure herrühre. Dieser Einwand ist durchaus berechtigt; bereits 1 mg Eisenchlorid ($Fe_2Cl_6 + 12\ H_2O$) ruft in 100 ccm eines mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzten Wassers eine deutliche Bläuung hervor. Die Anwesenheit von salpetriger Säure in Wässern, welche die obige Reaction zeigen, darf daher mit Bestimmtheit erst gefolgert werden, nachdem man sich von dem Nichtvorhandensein von Eisensalzen in diesen Wässern überzeugt hat.

Obschon die Bläuung der Jodzinkstärke nur durch Eisenoxyd- und nicht auch durch Eisenoxydulsalze erzeugt wird, ist es doch angezeigt, das Trommsdorff'sche Verfahren auf eisenhaltige Wässer überhaupt nicht anzuwenden, da in denselben neben Ferroverbindungen fast ausnahmslos auch Ferriverbindungen, z. B. aufgeschwemmtes Eisenoxydhydrat neben durch Kohlensäure in Lösung gehaltenem Ferrocarbonat, vorkommen.

Wässerige Lösungen von Metaphenylendiamin sind gegen Ferriverbindungen, namentlich Ferrichlorid, ebenfalls sehr empfindlich und werden dadurch leicht mehr oder weniger gelb gefärbt. Weit indifferenter gegen Ferrisalze verhält sich dagegen eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Metaphenylendiamin. Wenn man daher bei der Prüfung eines Wassers auf salpetrige Säure nach Preusse und Tiemann, wie vorgeschrieben, zunächst verdünnte Schwefelsäure und dann erst Metaphenylendiaminlösung hinzufügt, so wird die eintretende Reaction der salpetrigen Säure durch kleine Mengen vorhandener Eisenverbindungen nicht wesentlich beeinflusst. Nach den von Preusse und Tiemann gemachten Erfahrungen darf der Eisengehalt eines nitrithaltigen Wassers auf 1 bis 2 mg Eisen in 100 ccm Wasser (Verhältniss 1 — 2 : 100 000) steigen, ohne dass in einem solchen Wasser auf Zusatz von Metaphenylendiamin eine andere Reaction als in einem eisenfreien Wasser von gleichem Gehalt an salpetriger Säure entsteht. Eine so grosse Menge von Eisenverbindungen findet sich nur selten in natürlichen Wässern. Soweit der störende Einfluss von Ferrisalzen in Betracht kommt, muss man daher der Methode von Preusse und Tiemann vor der von Trommsdorff unzweifelhaft den Vorzug geben.

Kämmerer[1]) glaubt, dass bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in verunreinigten Wässern, welche gleichzeitig Nitrate und organische Substanzen enthalten, Fehler sich daraus ergeben können, dass die aus den Nitraten durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **12**, 377; Journ. pr. Chemie **11**, 63.

Salpetersäure im Verlauf des Versuches durch organische Stoffe theilweise zu salpetriger Säure reducirt werde. Es sei mithin möglich, dass in derartigen Wässern salpetrige Säure gefunden werde, obschon sie sich darin ursprünglich nicht finde. Kämmerer meint, dass diese Fehlerquelle bei der Methode von Trommsdorff ausgeschlossen werde, wenn man, statt mit verdünnter Schwefelsäure, mit Essigsäure ansäure, welche letztere nur die Nitrite und nicht auch die Nitrate zersetze.

Nun haben bereits Fresenius[1]) und Fischer[2]) darauf hingewiesen, dass die Empfindlichkeit der Reaction von salpetriger Säure auf Jodzinkstärkelösung durch diese Abänderung erheblich beeinträchtigt wird.

Gratama[3]) hat in Wässern, welche organische Verunreinigungen enthalten, eine Reduction der durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Salpetersäure zu salpetriger Säure nicht constatiren können und hält daher das von Kämmerer ausgesprochene Bedenken für unberechtigt.

Mit den erwähnten Beobachtungen von Fresenius, Fischer und Gratama stehen die folgenden Ergebnisse der von Preusse und Tiemann[4]) vor mehreren Jahren angestellten Versuche vollständig im Einklang.

Nach Kämmerer's eigenen Angaben ruft in einer mit Essigsäure angesäuerten reinen Nitritlösung Jodzinkstärkelösung eine schwach violette Färbung erst hervor, wenn in 100 ccm der Nitritlösung mindestens 0,044 mg salpetriger Säure N_2O_3 enthalten sind, während bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure noch 0,01 mg salpetriger Säure in 100 ccm Wasser durch Jodzinkstärkelösung sehr deutlich nachzuweisen sind.

Organische Substanzen, welche sich in verdünnten Nitritlösungen befinden, verzögern, wie oben dargethan ist, bei dem Trommsdorff'schen Verfahren das Eintreten der Farbreaction. Der nachtheilige Einfluss der organischen Verunreinigungen wird aber noch gesteigert, wenn man zum Ansäuern Essigsäure an Stelle von Schwefelsäure benutzte.

Um festzustellen, ob unter den bei dem Verfahren von Trommsdorff innegehaltenen Bedingungen eine Reduction vorhandener Salpetersäure durch leicht zersetzliche organische Stoffe in Frage kommen kann, haben Preusse und Tiemann eine

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **12**, 427.
[2]) Dingler's pol. Journ. **112**, 405.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie **14**, 72.
[4]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 1888, **11**, 633.

Reihe von stark verunreinigten Nitratlösungen mittelst Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure auf salpetrige Säure geprüft. Die zu den Versuchen benutzten, vollständig nitritfreien Nitratlösungen enthielten in 100 ccm 1 bis 12 mg Salpetersäure (N_2O_5), 1 bis 2 ccm eines normalen Menschenharns und zum Theil auch $^1/_2$ ccm einer durch Gährung aus Zucker erhaltenen concentrirten Milchsäurelösung, in welcher sich Zersetzungsproducte faulenden Käses befanden. In keiner dieser Lösungen trat nach Verlauf von 30 bis 40 Minuten eine wahrnehmbare Bläuung ein. Ebensowenig haben sie bei der Untersuchung stark verunreinigter Berliner Grundwässer, welche sehr bedeutende Mengen von Nitraten und organischen Substanzen neben einander enthielten, jemals eine nachträgliche Bildung von salpetriger Säure beobachtet.

Die Befürchtung Kämmerer's, dass sich aus dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine Fehlerquelle für die Bestimmung der salpetrigen Säure in verunreinigten, nitrathaltigen Wässern ergeben könnte, erscheint somit vollständig unbegründet und der Vorschlag Kämmerer's, die Schwefelsäure durch Essigsäure zu ersetzen, muss aus den oben angeführten Gründen, soweit das Verfahren von Trommsdorff in Betracht kommt, als durchaus unzweckmässig bezeichnet werden.

Die Empfindlichkeit der Reaction von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin wird dagegen nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern sogar etwas erhöht, wenn man mit Essigsäure, statt mit Schwefelsäure, ansäuert. Wir haben gleichwohl die Anwendung der ersteren Säure bei dem Verfahren von Preusse und Tiemann nicht empfohlen, weil der nachtheilige Einfluss etwa vorhandener Ferriverbindungen, welcher durch Schwefelsäure aufgehoben wird, wieder hervortritt, wenn man mit essigsauren Lösungen arbeitet. Auch sind die in schwefelsaurer Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nachweisbaren Mengen von salpetriger Säure bereits so minimale, dass eine geringe Verschärfung der Reaction nach dieser Richtung ohne wesentliche Bedeutung ist.

Wasserstoffsuperoxyd, welches die Jodzinkstärkelösung bläut, wirkt in verdünnter Lösung, wie P. Griess[1]) dargethan hat, auf Metaphenylendiamin nicht ein. Dieses Verhalten dürfte bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in Meteorwässern, in welche unter Umständen kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd übergehen[2]), einige Beachtung verdienen.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. **11**, 626.
[2]) Siehe z. B. C. Wurster, Ber. der deutsch. chem. Ges. **19**, 3208.

Aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, dass von den beiden colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure die von Preusse und Tiemann im Allgemeinen von Fehlerquellen am freiesten ist. Gleichzeitig verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass geringe Färbungen der natürlichen Wässer, welche auf die früher angegebene Weise nicht zu beseitigen sind, bei dem Verfahren von Trommsdorff weniger störend als bei der Methode von Preusse und Tiemann wirken.

Nun hat Fresenius[1]) bereits vor längerer Zeit vorgeschlagen, diese Schwierigkeit durch Destillation der mit Essigsäure angesäuerten Wässer aus dem Wege zu räumen und die salpetrige Säure im Destillat zu bestimmen. Er betont, dass die gesammte Menge der vorhandenen salpetrigen Säure in die ersten Antheile des Destillats übergeht und dass daher die Destillation mit Vortheil angewandt werden kann, um sehr verdünnte Lösungen dieser Säure für die Zwecke der quantitativen Bestimmung zu concentriren.

Gegen die Anwendung dieser Methode bei der Wasseranalyse hat Kämmerer[2]) geltend gemacht:

1) dass im Wasser vorhandene Nitrate zuweilen durch gleichzeitig anwesende organische Substanzen bei erhöhter Temperatur theilweise zu Nitriten reducirt werden und dass in Folge dessen salpetrige Säure in das Destillat übergehen könne, welche in dem der Untersuchung unterworfenen Wasser ursprünglich nicht vorhanden gewesen sei, sowie

2) dass durch Essigsäure in Freiheit gesetzte salpetrige Säure von der im Wasser befindlichen organischen Materie zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt und mithin vollständig übersehen werden könne.

Fresenius[3]) hält diesen Bedenken gegenüber sein Verfahren aufrecht; er stützt sich dabei auf eine Untersuchung Plugge's[4]), welcher nachgewiesen hat, dass selbst stark reducirende, organische Stoffe, wie Traubenzucker und Pepton, unter den bei dem obigen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen nicht zersetzend auf verdünnte Nitratlösungen einwirken, und auf eigene Versuche, bei denen der gesammte Salpetrigsäuregehalt zweier mit Essigsäure angesäuerter, vorher mit Traubenzucker oder Humussäure versetzter, titrirter Nitritlösungen im Destillat wiedergefunden wurde.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 12, 427; 15, 230.
[2]) loc. cit.
[3]) loc. cit.
[4]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 9, 136.

Kämmerer[1]) kommt später nochmals auf die in der Hitze durch organische Stoffe bewirkte, partielle Reduction der in manchen natürlichen Wässern vorhandenen Nitrate zurück. Kämmerer weist nach, dass mit Schwefelsäure angesäuerte Nitratlösungen, welche erhebliche Mengen organischer Verunreinigungen enthalten, bei der Destillation während längerer Zeit nicht unbeträchtliche Mengen von salpetriger Säure liefern und dass im Allgemeinen bei längerem Erhitzen stark verunreinigter Wässer, z. B. bei andauerndem Kochen derselben zum Zweck der Bestimmung der vorübergehenden Härte, die darin gelösten Stoffe sich gegenseitig in sehr bemerkbarer Weise zersetzen. Wie ersichtlich ist, lassen sich die Resultate dieser Versuche nicht gegen die von Fresenius vorgeschlagene Methode geltend machen, da Fresenius mit Essigsäure und nicht mit Schwefelsäure ansäuert und mithin Lösungen destillirt, in denen gebundene, nicht aber freie Salpetersäure, wie bei Kämmerer's Versuchen, vorhanden ist. Auch ist zu berücksichtigen, dass eine durch längeres Erhitzen verunreinigter Wässer veranlasste Reduction von geringen Mengen der vorhandenen Nitrate zu Nitriten, selbst wenn sie im Widerspruch mit Plugge's Angaben eintreten sollte, für das Verfahren von Fresenius, bei welchem man die salpetrige Säure durch eine nur kurze Zeit andauernde Destillation bestimmt, ohne Bedenken sein würde. Der einzige, unter Anwendung von Essigsäure von Kämmerer ausgeführte Versuch spricht ausserdem für und nicht gegen die Methode von Fresenius.

Nach Versuchen von Preusse und Tiemann[2]) verdient dagegen der zweite von Kämmerer erhobene Einwand, dass freie salpetrige Säure während der Destillation durch gleichzeitig anwesende organische Stoffe theilweise zersetzt werde und daher nicht vollständig im Destillat wieder erscheine, einige Beachtung.

Preusse und Tiemann haben vielfach constatirt, dass keinerlei Verluste eintreten, wenn man reine Nitritlösungen nach Fresenius' Vorschrift der Destillation unterwirft, dass man aber aus stark mit organischer Materie verunreinigten Nitritlösungen häufig etwas zu wenig salpetrige Säure erhält. So wurden z. B. in dem Destillat von 300 ccm eines verunreinigten, aber völlig nitritfreien Wassers, welche man vor der Destillation und dem Ansäuern mit Essigsäure mit 0,08 mg salpetriger Säure (N_2O_3) versetzt hatte, nur 0,04 mg salpetriger Säure wiedergefunden, während der mit

[1]) Journal f. prakt. Chemie **14**, 316.
[2]) loc. cit.

einer reinen Nitritlösung von ähnlich geringem Gehalt an salpetriger Säure angestellte Controlversuch ein genau stimmendes Resultat lieferte.

Das Verfahren von Preusse und Tiemann ist unter Einschaltung der von Fresenius empfohlenen Destillation auch auf stark gefärbte, nitrithaltige Wässer anwendbar. Aus den soeben erläuterten Gründen vermeiden wir gleichwohl, wo immer dies angeht, die salpetrige Säure auf diesem Wege zu isoliren, und ziehen im Allgemeinen vor, diejenigen Wässer, welche durch Fällen des gelösten Calciumbicarbonats etc. nicht genügend zu entfärben sind und bei denen die Metaphenylendiaminreaction daher scharfe Resultate nicht giebt, direct nach Trommsdorff auf salpetrige Säure zu untersuchen. Im letzteren Falle darf man indessen nicht unterlassen, das betreffende Wasser auf Eisenverbindungen zu prüfen, da die Ergebnisse der Trommsdorff'schen Methode, wie oben erläutert, nur bei Abwesenheit von Ferrisalzen verlässlich sind.

XVIII. Bestimmungen der Schwefelsäure.

Der Schwefelsäuregehalt eines Wassers ist sicher und durchaus nicht schwierig auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällen der Schwefelsäure mittelst Baryumchlorids und Wägen des ausgefällten Baryumsulfats zu ermitteln.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure nimmt indessen einige Zeit in Anspruch.

Zum Zweck der Zeitersparniss bei der Wasseranalyse sind von Wildenstein[1]) und von Boutron und Boudet[2]) zwei volumetrische Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure in Vorschlag gebracht worden, welche sich allerdings bis jetzt nicht allgemeiner eingebürgert haben, nach den von uns eingezogenen Erkundigungen aber in einigen Laboratorien benutzt werden.

Um den Anforderungen auch der letzteren gerecht zu werden, erläutern wir neben dem gewichtsanalytischen Verfahren auch die erwähnten beiden Titrirmethoden.

1. Gewichtsanalytische Methode.

200 bis 300 ccm, erforderlichen Falles auch mehr, des zu prüfenden Wassers werden mit Salzsäure schwach angesäuert und

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1, 323.
[2]) Trommsdorff, Zeitschrift f. analyt. Chemie 8, 340.

in einem Becherglase vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Darauf fügt man unter Umrühren zuerst wenig von einer heissen, stark verdünnten Baryumchloridlösung (1 : 40) und später, nach Verlauf von 10 bis 15 Minuten, noch so viel von einer etwas concentrirteren, kalten Lösung desselben Reagens hinzu, dass die Fällung jedenfalls vollständig wird, jedoch nur ein geringer Ueberschuss des Fällungsmittels in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst nach ein bis zwei Stunden die klare Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den am Boden des Becherglases zurückbleibenden Niederschlag drei- oder viermal mit destillirtem Wasser aus, bringt ihn auf das Filter, die letzten Theilchen mit Hülfe einer Federfahne oder eines am unteren Ende mit Kautschuk umgebenen Glasstabes, und wäscht ihn so lange mit siedendem Wasser aus, als ein Tropfen des Filtrats noch durch Schwefelsäure getrübt wird oder, auf dem Deckel des Platintiegels verdampft, einen Rückstand hinterlässt. Nach dem Trocknen des Niederschlages trennt man ihn möglichst vollständig vom Filter, bringt ihn in einen Platin- oder Porcellantiegel und verascht das Filter an einer Platinspirale. Man glüht den Tiegel etwa 10 Minuten über der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Um den durch das Trocknen des Niederschlages entstehenden Zeitverlust zu umgehen, kann man auch das Filter sammt Niederschlag noch feucht in den Tiegel bringen. Man legt den Deckel auf und erhitzt mit der Flamme eines Bunsenbrenners von oben her, bis alles Wasser verdampft ist und das Filter zu verkohlen beginnt, entzündet dasselbe in dem nun schief gestellten, offenen Tiegel und glüht, bis alle Kohle vollkommen verbrannt ist. Man lässt hierauf erkalten, befeuchtet den Niederschlag mit einigen Tropfen concentrirter, reiner Schwefelsäure, legt den Deckel auf und verdrängt die überschüssige Säure, indem man wieder von oben her stark erhitzt. Entweichen keine Säuredämpfe mehr, so glüht man noch einige Minuten, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Berechnung: Das Gewicht des Baryumsulfats, mit 0,3433 multiplicirt ($SO_3 : BaSO_4 = 80 : 233 = 0{,}3433$), zeigt das Gewicht der Schwefelsäure als SO_3 an, welche in der zum Versuch benutzten Wassermenge enthalten war. Dasselbe wird für 100000 Theile Wasser umgerechnet.

Beispiel.

300 ccm Wasser Nr. I, in obiger Weise behandelt, gaben 0,377 g Baryumsulfat, entsprechend:

$$0{,}377 \times 0{,}3433 = 0{,}12942 \text{ g Schwefelsäure } (SO_3);$$

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{0{,}12942 \times 100000}{300} = 43{,}14 \text{ Theile Schwefelsäure } (SO_3).$$

Sind in 100000 Theilen Wasser nur vier Theile Schwefelsäure enthalten, so ist die Bestimmung, bei Anwendung von 300 ccm des betreffenden Wassers, ohne jedes vorbereitende Concentriren noch ausführbar. Die quantitative Abscheidung noch kleinerer Mengen von Schwefelsäure als Baryumsulfat erfordert aber ungebührlich lange Zeit. Bei geringerem Schwefelsäuregehalt verdampft man daher 600 bis 800 ccm des zu prüfenden Wassers unter Zusatz von reiner Salzsäure auf ca. 100 ccm, filtrirt die concentrirte Flüssigkeit, wäscht das Filter sorgfältig mit destillirtem Wasser aus und verfährt im Uebrigen genau wie oben. Der Niederschlag von Baryumsulfat hat im hohen Grade die Eigenschaft, beim Niederfallen andere, gleichzeitig in der Lösung vorhandene Substanzen, wie Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, Eisenoxyd u. s. f., namentlich aber Nitrate, mit niederzureissen. Man wirkt diesem Uebelstande entgegen, indem man die Schwefelsäure aus möglichst verdünnten, heissen, salzsauren Lösungen durch Baryumchlorid fällt und, wie oben vorgeschrieben, zunächst einen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeidet. Bei Anwesenheit erheblicherer Mengen von Nitraten erhält man trotzdem meist zu hohe Resultate. In einem solchen Falle, also auch z. B. in stark salpetersäurehaltigen Wässern, ist es angezeigt, die Flüssigkeit nach Zusatz von Salzsäure behufs Austreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade mehrfach nahezu zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in einer grösseren Menge stark verdünnter Salzsäure aufzunehmen und dann erst zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure zu schreiten.

2. Methode von Wildenstein.

Nach dieser Methode wird die vorhandene Schwefelsäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte Baryumchloridlösung von bestimmtem Gehalt ausgefällt, der Ueberschuss an Baryumsalz durch eine mit der Baryumchloridlösung titrirte, neutrale Kaliumchromatlösung zersetzt und als Baryumchromat abgeschieden. Die Endreaction erkennt man an der eintretenden Gelbfärbung der

über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit. Die geringe, die Gelbfärbung bewirkende, also zu viel hinzugefügte Menge Kaliumchromat wird durch eine vergleichende colorimetrische Probe bestimmt.

Man verwendet für den Versuch das, wie bei der Bestimmung der bleibenden Härte Seite 92 erläutert, ausgekochte, mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachte Wasser. Dasselbe ist nahezu frei von den in dem ungekochten Wasser gewöhnlich vorkommenden Bicarbonaten (Carbonaten) der Erdalkalimetalle, welche, wenn in grösserer Menge vorhanden, bei dem obigen Verfahren störend wirken. Es ist in diesem Falle besonders nothwendig, das beim Sieden verdampfte Wasser recht oft durch destillirtes Wasser annähernd zu ersetzen, damit kein Gyps in den gebildeten Niederschlag übergeht.

Ausführung der Bestimmung:

Man erhitzt 100 ccm des, wie eben gezeigt, vorbereiteten Wassers in einem Kochfläschchen, welches bei 150 ccm eine Marke trägt, zum Sieden und fügt 10 ccm, bei stark schwefelsäurehaltigem Wasser 15 bis 20 ccm einer Baryumchloridlösung hinzu, welche im Liter $^1/_{10}$ Aequivalent dieses Salzes enthält. Man kocht einige Minuten und lässt darauf von einer gleichwerthigen Lösung von neutralem Kaliumchromat eine solche Menge hinzufliessen, dass die Flüssigkeit über dem Niederschlage schwach, aber deutlich gelb gefärbt erscheint. Der letztere setzt sich genügend schnell ab, um eine scharfe Beobachtung der beginnenden Färbung der Lösung zu gestatten. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, was durch Einstellen des Kochfläschchens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein ungenässtes Filter.

100 ccm des Filtrats werden in einen engen Cylinder von farblosem Glase gebracht, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 15 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt. Darauf versetzt man 100 ccm destillirtes Wasser in einem gleich engen Cylinder mit so viel der obigen Kaliumchromatlösung, dass die gleich hohen Flüssigkeitsschichten in beiden Cylindern genau denselben Farbenton zeigen.

Es lassen sich die Farbentöne, welche durch 0,1 bis 0,6 ccm der $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung in 100 ccm Wasser hervorgebracht werden, genau unterscheiden.

Berechnung: Die auf diese Weise bestimmte Menge überschüssig hinzugesetzter Kaliumchromatlösung, mit $^3/_2$ multiplicirt, wird von der zu der angewandten Wasserprobe gesetzten Menge dieser Lösung abgezogen. Multiplicirt man die Differenz in Cubikcentimetern zwischen den noch übrigbleibenden Cubikcentimetern der Kaliumchromatlösung und den gebrauchten Cubikcentimetern der Baryumchloridlösung mit 4, so erhält man direct die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Schwefelsäure (SO_3).

Enthält ein Wasser nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure, weniger als zwei bis drei Theile in 100000 Theilen, so verdampft man 200 bis 300 ccm desselben auf etwa 100 ccm, bevor man sie der obigen Probe unterwirft. Das sich dabei direct ergebende Resultat ist durch 2 resp. 3 zu dividiren.

Ist dagegen der Schwefelsäuregehalt eines Wassers sehr bedeutend, finden sich darin mehr als 60 Theile Schwefelsäure in 100000 Theilen Wasser, so empfiehlt es sich, nur 50 ccm desselben zu dem obigen Versuche zu verwenden. Das direct erhaltene Resultat ist in diesem Falle mit 2 zu multipliciren.

Beispiel.

100 ccm ausgekochtes Wasser Nr. I wurden mit 15 ccm $^1/_{10}$ norm. Baryumchloridlösung versetzt. 5 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung genügten zur Ausfällung des überschüssig hinzugefügten Baryumchlorids und ertheilten der über dem Niederschlage befindlichen Lösung eine deutlich gelbe Färbung.

Die Flüssigkeit wurde alsdann auf 150 ccm aufgefüllt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats zeigten denselben Farbenton wie 100 ccm destillirtes Wasser, zu denen man 0,6 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung gesetzt hatte.

$$0{,}6\text{ ccm} \times \frac{3}{2} = 0{,}9\text{ ccm},\quad 5\text{ ccm} - 0{,}9\text{ ccm} = 4{,}1\text{ ccm},$$

$$15\text{ ccm} - 4{,}1\text{ ccm} = 10{,}9\text{ ccm}.$$

100000 Theile des Wassers enthalten danach:

$$10{,}9 \times 4 = 43{,}6 \text{ Theile Schwefelsäure } (SO_3).$$

3. Methode von Boutron und Boudet.

Bei diesem Verfahren fällt man die Schwefelsäure aus dem gekochten Wasser von bekannter bleibender Härte durch überschüssige Baryumchloridlösung, deren Titer auf Seifelösung gestellt ist, filtrirt nach dem Absetzen von dem entstandenen Niederschlage und bestimmt die im Filtrat noch vorhandenen Härtegrade durch Seifelösung.

Addirt man zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die Härtegrade, welche durch die hinzugesetzte Baryumchloridlösung

veranlasst werden, und zieht man davon die in dem obigen Filtrat wiedergefundenen Härtegrade ab, so entspricht die Differenz zwischen beiden Werthen den Mengen von Baryumchlorid, welche durch die vorhandene Schwefelsäure zersetzt und als Baryumsulfat abgeschieden worden sind; es lässt sich daraus der Gehalt des geprüften Wassers an Schwefelsäure leicht berechnen.

Die Härtebestimmungen geschehen am besten nach Clark's Methode; eine zweckmässige Ausführung des obigen Verfahrens ist daher die folgende:

100 ccm des ausgekochten Wassers werden in einem Kochfläschchen, welches bei 150 ccm eine Marke trägt, zum Sieden erhitzt und mit einer Baryumchloridlösung[1]), von welcher jeder Cubikcentimeter einem deutschen Härtegrade entspricht, im geringen Ueberschusse versetzt. Nach dem Absetzenlassen des Niederschlages und dem Erkalten der Flüssigkeit füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, filtrirt durch ein ungenässtes Filter und bestimmt in 100 ccm resp. 50 ccm des Filtrats die Härte. Zu einem nothwendigen Vorversuche wendet man 25 ccm des Filtrats an.

Berechnung: Multiplicirt man das sich hierbei ergebende Resultat mit $^3/_2$ resp. mit 3, so erhält man die Summe der nach der Ausfällung des Baryumsulfats in dem Wasser noch vorhandenen Härtegrade. Man addirt nun zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die der hinzugesetzten Baryumchloridlösung entsprechenden Härtegrade, zieht hiervon die obige Summe ab und multiplicirt die dadurch erhaltene Differenz mit $^{10}/_7$; das Product giebt direct die in 100000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Schwefelsäure an.

Finden sich in 100000 Theilen Wasser weniger als 8 bis 10 Theile Schwefelsäure, so empfiehlt es sich, dasselbe vorher auf $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ oder $^1/_6$ u. s. w. seines ursprünglichen Volumens einzukochen. Man filtrirt, bestimmt die in dem concentrirten Wasser vorhandenen bleibenden Härtegrade und verwendet 100 ccm desselben wie oben zu einem Versuche.

Das erhaltene Resultat ist in diesem Falle durch 2, 3, 4 resp. 6 u. s. w. zu dividiren.

Ist dagegen der Schwefelsäuregehalt eines Wassers sehr bedeutend, beträgt er mehr als 40 Theile Schwefelsäure in 100000

[1]) Man stellt diese dar, indem man 4,357 g reines, trockenes, krystallisirtes Baryumchlorid in 1 Liter destillirten Wassers löst; 1 ccm dieser Lösung enthält die 1 mg Kalk entsprechende Menge Baryumchlorid.

Theilen Wasser, so genügt es, 50 ccm desselben zur Prüfung anzuwenden. Von den bleibenden Härtegraden des Wassers ist hierbei nur die Hälfte in Rechnung zu bringen und das Resultat des Versuches muss mit 2 multiplicirt werden.

Beispiel.

50 ccm ausgekochtes Wasser Nr. I wurden mit 20 ccm Baryumchloridlösung versetzt u. s. w.

50 ccm	Wasser	= 10,76°
20 „	Baryumchloridlösung	= 20,00°
	Summa	= 30,76°

Die Flüssigkeit wurde alsdann mit destillirtem Wasser bis zu 150 ccm verdünnt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats gebrauchten zur Schaumbildung 40,3 ccm Seifelösung (Clark's Methode), welche 10,56° entsprechen.

$$10{,}56^0 \times \frac{3}{2} = 15{,}84^0. \quad 30{,}76^0 - 15{,}84^0 = 14{,}92^0.$$

100000 Theile des Wassers enthalten also:

$$14{,}92 \times \frac{10}{7} \times 2 = 42{,}6 \text{ Theile Schwefelsäure } (SO_3).$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Schwefelsäurebestimmungen.

Die drei beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure beruhen im Wesentlichen auf demselben Princip, nämlich der Ausfällung der Schwefelsäure durch ein lösliches Baryumsalz. Der dabei gebildete Niederschlag ist, wie bereits S. 218 erläutert wurde, nicht immer reines Baryumsulfat, sondern enthält namhafte Mengen fremder Substanzen, wenn er in einer Flüssigkeit entsteht, in welcher gleichzeitig Salze der Alkali- oder Erdalkalimetalle und namentlich Nitrate dieser Metalle gelöst sind.

Aus diesem Grunde ist Baryumnitrat als Fällungsmittel zu verwerfen; aber auch von Baryumchlorid gehen erhebliche Antheile in den Niederschlag über, wenn man dasselbe in zu concentrirter Lösung und in zu grossem Ueberschuss zur Fällung verwendet.

Die gewichtsanalytische Methode giebt bei sorgfältiger Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln absolut genaue Resultate. Auch die Ergebnisse der beiden Titrirmethoden sind befriedigend, wenn man bei Ausführung derselben streng die oben mitgetheilten Vorschriften befolgt. Die Verfahren von Wildenstein und von Boutron und Boudet würden häufiger angewendet werden, wenn man mit Hülfe derselben die Schwefelsäure direct in den sulfathaltigen Wässern bestimmen könnte und nicht

nöthig hätte, daraus zuvor die gelösten Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch ein lästiges längeres Kochen zu entfernen.

Die nachtheilig wirkenden Carbonate können bei der Wildenstein'schen Methode allerdings auch durch Ansäuern des Wassers mit Salzsäure, Aufkochen, Erkaltenlassen und nachheriges Neutralisiren mit Ammoniak zerstört werden; dabei muss man jedoch sehr sorgfältig verfahren, wenn man genaue Resultate erzielen will. Die Abscheidung der Erdalkalimetallcarbonate durch Auskochen des Wassers ist vorzuziehen, weil man dadurch einerseits diese Schwierigkeiten beseitigt und andererseits den Gehalt des Wassers an fremden, unter Umständen bei der Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat störend wirkenden Substanzen vermindert.

Wir stellen hierunter die Ergebnisse zusammen, welche bei der vergleichsweisen Untersuchung mehrerer Wässer mit Hülfe der drei obigen Methoden erhalten worden sind:

	Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100000 Theilen Wasser		
	durch Gewichtsanalyse	nach Wildenstein	nach Boutron und Boudet
Wasser Nr. I . . .	43,14	43,60	42,60
„ „ III . . .	26,20	26,00	25,70
„ „ XVIII . . .	8,40	7,80	6,86
„ „ XIX . . .	5,85	5,80	3,93
„ „ IV . . .	3,20	3,00	0,94

Aus der obigen Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Resultate des gewichtsanalytischen und des Wildenstein'schen Verfahrens nahezu übereinstimmen. Auch bei Anwendung der Methode von Boutron und Boudet findet man annähernd dieselben Zahlen, so lange der Schwefelsäuregehalt des der Prüfung unterworfenen Wassers nicht zu gering ist; bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen dieser Säure erhält man jedoch auf diesem Wege zu niedrige Resultate. Der Grund hiervon ist vornehmlich der, dass sehr kleine Quantitäten Schwefelsäure nur dann vollständig durch Baryumchlorid aus der Lösung abgeschieden werden, wenn man dem entstehenden Niederschlag Zeit lässt, sich abzusetzen, und wenn man einen grösseren Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet, was in diesem Falle durch zu starke Erhöhung der Härte nach einer anderen Richtung hin zu Unzuträglichkeiten führen würde. Bei der Wildenstein'schen Methode befördert das mitgefällte Baryumchromat die schnelle und vollständige Abscheidung selbst sehr geringer Mengen von Baryumsulfat. Es sind

daher nach Wildenstein noch zwei bis drei Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100000 Theilen Wasser zu bestimmen. Will man aber derartig schwefelsäurearme Wässer mit Hülfe des Verfahrens von Boutron und Boudet untersuchen, so ist es angezeigt, dieselben zuvor auf die Hälfte oder ein Drittel ihres ursprünglichen Volums einzudampfen.

XIX. Bestimmung der schwefligen Säure.

Schweflige Säure kommt, von etlichen Schwefelquellen und Schlammvulcanen abgesehen, in natürlichen Wässern nie vor, wird aber durch die Abwässer verschiedener Fabriken bisweilen in nicht unerheblichen Mengen frei oder gebunden den öffentlichen Wasserläufen zugeführt.

Die Titration der schwefligen Säure nach Mohr[1]) mit Jodlösung lässt sich in derartigen Wässern mit Rücksicht auf die in denselben vorkommenden Verunreinigungen mit organischen Substanzen etc. nicht ausführen. Man ist daher genöthigt, die schweflige Säure abzudestilliren und sie im Destillat entweder mit Jod zu messen, oder mit Brom zu oxydiren und als Schwefelsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen. Wir geben der letzteren, obwohl etwas umständlicheren Methode den Vorzug, weil sie Verluste an der so leicht flüchtigen Säure mit grösserer Sicherheit ausschliesst, als die mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpfte maassanalytische[2]).

Ausführung der Bestimmung:

Man bringt in die zuvor mit Kohlensäure gefüllte Retorte des bei der Ammoniakdestillation beschriebenen Apparates (S. 126, Fig. 12) 500 ccm des zu untersuchenden Wassers, giebt einige Platinschnitzel hinzu, um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, säuert mit Salzsäure an und verbindet den Retortenhals luftdicht mit dem Kühler. In die Vorlage giebt man 50 bis 80 ccm verdünnten Bromwassers (1 : 4) und senkt die Zuleitungsröhre so weit in dasselbe ein, dass sie nur um ein Geringes unter dessen Niveau eintaucht. Man erhitzt nun die Retorte mit der starken Flamme eines Doppelbrenners und destillirt etwa $^3/_4$ ihres In-

---

[1]) Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethode, 5. Aufl. 1877, S. 276.
[2] Vgl. Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. 1, S. 388.

haltes ab. Sobald alle Luft bezw. Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt ist, steigt die Flüssigkeit der Vorlage in der Zuleitungsröhre etwas empor. Sorgt man für ein ununterbrochen gleichmässiges Sieden, so kann ein Zurücksteigen des Bromwassers nach dem Kühler oder gar nach der Retorte nicht stattfinden. Da der in den Kautschukröhren enthaltene Schwefel vom Bromwasser ebenfalls zu Schwefelsäure oxydirt wird, so darf das letztere auch nicht bis an die Verbindungsstelle von Kühlrohr und Zuleitungsröhre gelangen. Schiebt man die beiden Röhren in dem sie verbindenden Gummistück hart aneinander und wählt man die letztere nicht zu kurz und zu eng, so wird die erwähnte Gefahr bezw. Fehlerquelle vermieden. Die Destillation führt man am besten unter einem Abzug aus und stellt zum Schutze gegen die giftigen Bromdämpfe neben die Vorlage ein offenes Schälchen mit Ammoniakflüssigkeit. Nach beendigter Destillation löst man die Verbindung von Retortenhals und Kühlrohr und überzeugt sich zunächst durch den Geruch oder besser durch Behandeln des Retortenrückstandes mit Zink und Salzsäure, wobei kein Schwefelwasserstoff entwickelt werden darf, dass alle schweflige Säure abdestillirt ist. Man spült die Zuleitungsröhre mit destillirtem Wasser von aussen und innen ab, vereinigt die Waschwässer mit dem Inhalt der Vorlage, dampft die Flüssigkeit, die nach der Destillation durch überschüssiges Brom noch gelb gefärbt sein muss, auf etwa 100 bis 120 ccm ab und bestimmt die durch die Oxydation der schwefligen Säure durch Brom entstandene Schwefelsäure nach der Seite 216 gegebenen Vorschrift. Im Kolbenrückstande bestimmt man das Gewicht der Schwefelsäure des Wassers.

Berechnung: Durch Multiplication des Gewichts des geglühten Baryumsulfats mit 0,275 ($SO_2 : BaSO_4 = 64 : 233 = 0{,}275$) erfährt man den Gehalt an schwefliger Säure (SO_2) der zu dem Versuch benutzten Wassermenge, welcher auf 100000 Theile Wasser bezogen wird.

Beispiel.

500 ccm eines durch die Abwässer einer Cellulosefabrik verunreinigten Flusswassers Nr. IX gaben nach obiger Behandlung 0,0220 g Baryumsulfat, entsprechend

$$0{,}0220 \times 0{,}275 = 0{,}00605 \text{ g schwefliger Säure;}$$

100000 Theile des Wassers enthielten daher:

$$\frac{0{,}00605 \times 100000}{500} = 1{,}21 \text{ Theile schwefliger Säure } (SO_2).$$

Obwohl freie schweflige Säure und Schwefelwasserstoff auf einander einwirken unter Bildung von Tetra- und Pentathionsäure und freiem Schwefel, so können in starken Verdünnungen doch beide neben einander bestehen und daher in Abwässern Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure angetroffen werden. In solchen Fällen müsste der Schwefelwasserstoff, der hierbei häufig aus der schwefligen Säure durch Reductions- (Fermentations-) Processe entstanden sein kann, vor Ausführung der Destillation durch Zusatz eines Kupfer- oder Cadmiumsalzes gebunden und das entstandene Schwefelmetall abfiltrirt werden, sofern man nicht vorziehen sollte, den Schwefelwasserstoff mit der schwefligen Säure abzudestilliren und als solche mit zu berechnen.

Differenzbestimmung: Als solche kann man in einem Wasser neben Schwefelsäure den Gehalt an schwefliger Säure ermitteln, wenn man dieselbe in einer abgemessenen Menge Wasser mit überschüssigem Bromwasser oxydirt und die Gesammtmenge der Schwefelsäure bestimmt; in einer anderen, mit Salzsäure angesäuerten, gleich grossen Portion des Wassers wird die schweflige Säure durch Abdampfen desselben auf $^1/_3$ seines Volums ausgetrieben und im Rückstande das Gewicht der vorhandenen Schwefelsäure bestimmt. Die Differenz aus beiden Bestimmungen ergiebt das Gewicht des der schwefligen Säure entsprechenden Baryumsulfats.

Beispiel.

500 ccm des mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzten Wassers Nr. IX gaben 0,1300 g Baryumsulfat; weitere 500 ccm des Wassers gaben nach dem Austreiben der schwefligen Säure 0,1040 g Baryumsulfat. Die Differenz von 0,0260 g Baryumsulfat entspricht

$$0{,}0260 \times 0{,}275 = 0{,}00715 \text{ g schwefliger Säure;}$$

100000 Theile des Wassers enthielten daher:

$$\frac{0{,}00715 \times 100000}{500} = 1{,}43 \text{ Theile schwefliger Säure } (SO_2).$$

XX. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff tritt in freiem oder gebundenem Zustande in vielen Schwefelquellen und Grundwässern auf. Man bestimmt denselben nach einem zuerst von Dupasquier angegebenen, von Fresenius[1]) abgeänderten Verfahren mit Jodlösung, oder man

[1]) Quant. chem. Analyse, 6. Aufl. 1, 502.

bringt ihn nach vorausgegangener Oxydation mittelst Brom zu Schwefelsäure als Baryumsulfat zur Wägung.

Beide Methoden geben zuverlässige Resultate, letztere jedoch nur, wenn der Schwefelwasserstoffgehalt nicht weniger als einen Theil in 100000 Theilen Wasser beträgt. In unreineren Wässern ist diesem Verfahren der Vorzug vor der sonst einfacheren Titrirmethode zu geben.

1. Methode von Dupasquier-Fresenius.

Dieselbe beruht auf der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Jod zu Jodwasserstoff und Schwefel:

$$H_2S + 2J = 2JH + S.$$

Die Reaction verläuft nach Bunsen genau quantitativ nur dann, wenn eine Flüssigkeit nicht mehr als 0,04 Proc. Schwefelwasserstoff enthält, ein Verhältniss, welches für natürliche Wässer wohl überhaupt nicht in Frage kommt. Als Indicator für das Ende der Reaction dient Stärkelösung, welche den geringsten Ueberschuss an Jod durch eine bleibend blaue Färbung der Flüssigkeit anzeigt.

Ausführung des Verfahrens:

Man misst oder wägt 250 bis 500 g des schwefelwasserstoffhaltigen, mit etwas Salzsäure angesäuerten Wassers in einen Kolben, versetzt mit dünnem Stärkekleister und lässt unter fortwährendem leichten Umschwenken so viel $^1/_{100}$ normaler Jodlösung zufliessen, bis die blaue Färbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Man kennt jetzt erst annähernd die für die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs erforderliche Jodmenge, weil durch Verdunsten und Oxydation ein Theil des Schwefelwasserstoffs für die Bestimmung verloren ging.

Man wiederholt nun den Versuch in der Weise, dass man in den Kolben zuerst fast die ganze, beim ersten Versuche gefundene Menge der Jodlösung einträgt, mit Stärkelösung versetzt und die genau gleiche Menge des angesäuerten Schwefelwasserstoffwassers, welche für den Vorversuch angewendet wurde, ruhig zufliessen lässt. Nachdem die blaue Färbung nach einigem Umschwenken der Flüssigkeit verschwunden ist, setzt man tropfenweise von der $^1/_{100}$ normalen Jodlösung bis zum Eintritt bleibender Bläuung zu. Da jedoch für das Hervorbringen einer deutlich erkennbaren Endreaction ein Ueberschuss an Jodlösung erforderlich

ist, so hat man auch dafür eine Correctur anzubringen, indem man in einen ähnlichen Kolben die gleich grossen Mengen destillirten Wassers und Stärkekleisters, wie zu dem eigentlichen Versuch, bringt und so viel Jodlösung zusetzt, dass hier dieselbe Farbintensität wie dort erzielt wird.

Berechnung: Ein Molecül Schwefelwasserstoff wird durch ein Molecül (zwei Atome) Jod zersetzt; 1 ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung enthält 0,00127 g Jod, welche 0,00017 g Schwefelwasserstoff entsprechen. Multiplicirt man daher die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$ normaler Jodlösung, nach Abzug des für die beschriebene Correctur erhaltenen Werthes, mit **0,00017**, so erfährt man das Gewicht[1]) des Schwefelwasserstoffs, welcher in der zu dem Versuch angewandten Menge Wassers enthalten war. Dasselbe wird auf 100000 Theile Wasser berechnet.

Beispiel.

250 g eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Wassers erforderten nach einem Vorversuch 19,5 ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung. Beim zweiten Versuch wurden 20,7 ccm, für die Hervorbringung einer bleibenden, deutlichen Bläuung 0,5 ccm (Correctur) der Jodlösung verbraucht. Somit waren für die Zersetzung des in 250 ccm Wasser vorhandenen Schwefelwasserstoffs $20,7 - 0,5 = 20,2$ ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung erforderlich, entsprechend

$$20,2 \times 0,00017 = 0,003434 \text{ g Schwefelwasserstoff.}$$

100000 Theile des Wassers enthielten daher:

$$\frac{0,003434 \times 100000}{250} = 1,37 \text{ Theile Schwefelwasserstoff.}$$

2. Gewichtsanalytische Methode.

Für die Ausführung der gewichtsanalytischen Methode bedient man sich des in Fig. 17 abgebildeten Apparates.

Der Literkolben *a* dient zur Aufnahme des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers und ist durch einen doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung die bis zum Boden des Kolbens reichende, zum Einleiten von Kohlensäure bestimmte Röhre *b*, durch die zweite Bohrung die dicht unter

[1]) In Schwefelwasserstoffwässern pflegt man den Gehalt an Schwefelwasserstoff auch durch das Volum des Gases als Cubikcentimeter im Liter Wasser auszudrücken. Da 1 g Schwefelwasserstoffgas bei 0° und 760 mm Druck ein Volum von 656,7 ccm einnimmt, so hätte man jeden für 100000 Theile Wasser gefundenen Gewichtstheil von Schwefelwasserstoff mit **6,567** zu multipliciren, um die Anzahl der Cubikcentimeter des in 1 Liter gelösten Gases zu erhalten. In obigem Beispiel enthielte somit ein Liter des Wassers $1,37 \times 6,567 = 9,02$ ccm Schwefelwasserstoff von 0° und 760 mm Druck.

dem Stopfen endigende Ableitungsröhre *c* führt. Letztere ist mit der Röhre *d* mittelst eines Stückchen Gummischlauches so ver-

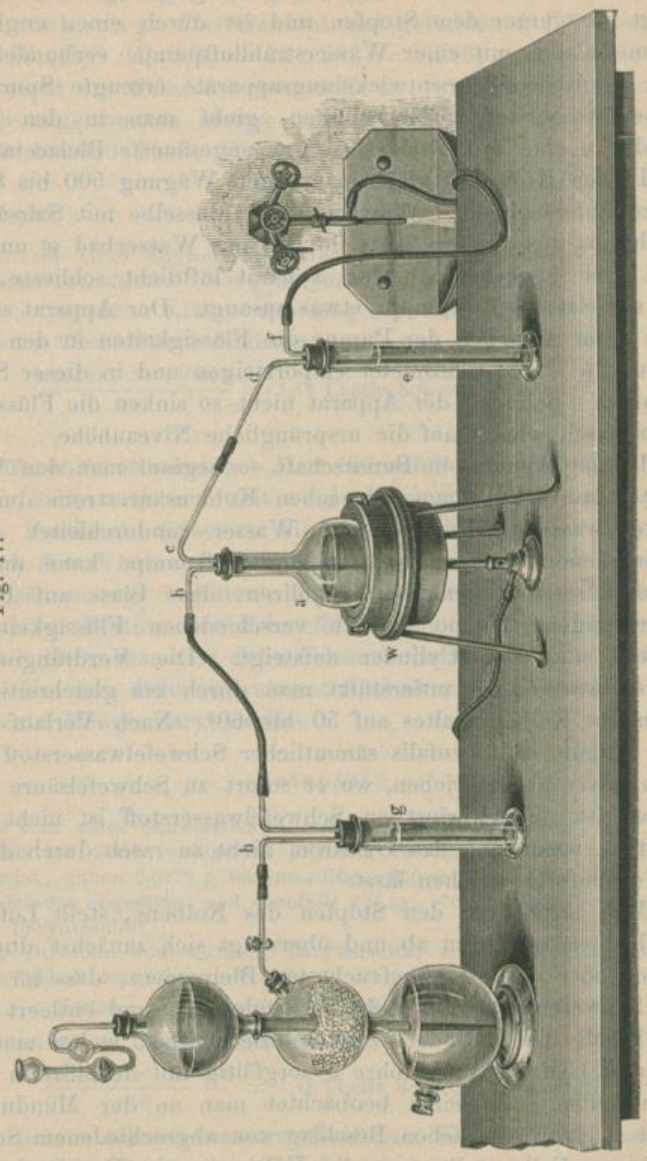


Fig. 17.

bunden, dass ihre Enden hart zusammenstossen. Die Röhre *d* mündet dicht am Boden des mit einem doppelt durchbohrten

Korkstopfen verschliessbaren, etwa 30 bis 35 cm hohen Cylinders *e*, welcher zu etwa $^3/_4$ seines Volums mit verdünntem Bromwasser (1 : 4) beschickt wird. Das rechtwinklig gebogene Röhrchen *f* endigt kurz unter dem Stopfen und ist durch einen englumigen Gummischlauch mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden. Um etwa im Kohlensäureentwickelungsapparate erzeugte Spuren von Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, giebt man in den Waschcylinder *g* eine mit Essigsäure gut angesäuerte Bleiacetatlösung.

In den Kolben *a* giebt man durch Wägung 500 bis 800 ccm des zu untersuchenden Wassers, säuert dasselbe mit Salzsäure an, verschliesst den Kolben, setzt ihn auf das Wasserbad *w* und überzeugt sich zunächst, ob der Apparat luftdicht schliesse, indem man mittelst der Luftpumpe etwas ansaugt. Der Apparat schliesst, wenn beim Abstellen der Pumpe die Flüssigkeiten in den Röhren *d*, *b* und *h* einige Centimeter emporsteigen und in dieser Stellung verharren. Schliesst der Apparat nicht, so sinken die Flüssigkeitssäulen rasch wieder auf die ursprüngliche Niveauhöhe.

Ist der Apparat in Bereitschaft, so beginnt man den Versuch damit, dass man einen schwachen Kohlensäurestrom durch das Schwefelwasserstoff enthaltende Wasser hindurchleitet. Durch entsprechendes Saugen mittelst der Luftpumpe kann man den Kohlensäurestrom genau so reguliren, dass Blase auf Blase in regelmässigem Tempo in den verschiedenen Flüssigkeiten des Kolbens und der Cylinder aufsteigt. Die Verdrängung des Schwefelwasserstoffs unterstützt man durch ein gleichzeitiges Erhitzen des Kolbeninhaltes auf 50 bis 60°. Nach Verlauf von $^3/_4$ bis 1 Stunde ist jedenfalls sämmtlicher Schwefelwasserstoff in das Bromwasser übergetrieben, wo er sofort zu Schwefelsäure oxydirt worden ist. Ein Verlust an Schwefelwasserstoff ist nicht zu befürchten, wenn man den Gasstrom nicht zu rasch durch die Vorlage *e* hindurchstreichen lässt.

Man lüftet nun den Stopfen des Kolbens, stellt Luftpumpe und Kohlensäurestrom ab und überzeugt sich zunächst durch den Geruch oder mittelst angefeuchteten Bleipapiers, dass im Kolben kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden ist, und entleert hierauf den Inhalt des Cylinders *e* in ein Becherglas, wobei man nicht versäumt, Cylinder und Röhre *d* sorgfältig mit destillirtem Wasser nachzuspülen. Zuweilen beobachtet man an der Mündung der Röhre *d* einen schwachen Beschlag von abgeschiedenem Schwefel. In diesem Falle stellt man die Röhre in ein Reagirrohr, giebt etwas Bromwasser hinzu, erwärmt, bis der Schwefel gelöst bezw. oxydirt ist und vereinigt hierauf das Bromwasser mit dem Inhalt

der Vorlage *e*. Durch Erhitzen im Wasserbade vertreibt man das überschüssige Brom und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nach der Seite 216 gegebenen Vorschrift.

Berechnung: Das Gewicht des gefundenen Baryumsulfats, mit **0,146** ($H_2S : BaSO_4 = 34 : 233 = 0{,}146$) multiplicirt, giebt das Gewicht des Schwefelwasserstoffs an, welches in der zu dem Versuch angewandten Menge Wassers enthalten war. Dasselbe wird für 100000 Theile Wasser berechnet.

Beispiel.

500 ccm eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Wassers, in obiger Weise behandelt, lieferte 0,0492 g Baryumsulfat, entsprechend

$$0{,}0492 \times 0{,}146 = 0{,}007183 \text{ g Schwefelwasserstoff;}$$

100000 Theile Wasser enthielten daher:

$$\frac{0{,}007183 \times 100000}{500} = 1{,}44 \text{ Theile Schwefelwasserstoff.}$$

Differenzbestimmung: Der Schwefelwasserstoffgehalt eines Wassers kann auch ermittelt werden, wenn man von zwei gleich grossen Portionen desselben die eine mit Bromwasser behandelt und nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms die Gesammtschwefelsäuremenge bestimmt, in der anderen, mit etwas Salzsäure angesäuerten Portion den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt und die vorhandene Schwefelsäure bestimmt. Die Differenz ergiebt die dem Schwefelwasserstoffgehalt einer Portion Wassers äquivalente Menge Baryumsulfat.

Beispiel.

250 ccm eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Wassers, mit Bromwasser bis zur stark weingelben Färbung versetzt und auf ca. 100 ccm eingedampft, gaben 0,0977 g Baryumsulfat. 250 ccm desselben Wassers, mit etwas Salzsäure angesäuert und ebenfalls auf ca. 100 ccm eingedampft, gaben 0,0723 g Baryumsulfat.

Die Differenz von 0,0254 g Baryumsulfat entspricht dem Schwefelwasserstoffgehalt von 250 ccm Wasser, d. i.:

$$0{,}0254 \times 0{,}146 = 0{,}003698 \text{ g Schwefelwasserstoff;}$$

100000 Theile Wasser enthielten somit:

$$\frac{0{,}003698 \times 100000}{250} = 1{,}48 \text{ Theile Schwefelwasserstoff.}$$

In einem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser haben wir den Gehalt an Schwefelwasserstoff titrimetrisch, gewichtsanalytisch und durch Differenzbestimmung ermittelt und folgende, auf 100000 Theile Wasser bezogenen Werthe erhalten:

	Durch Titration:	Gewichtsanalytisch:	Durch Differenzbest.:
	1,41	1,44	1,48
	1,37	1,32	—
Im Mittel	1,39	1,38	1,48

XXI. Bestimmung der Phosphorsäure.

Phosphorsäure, welche sich mit den in den natürlichen Wässern und dem Boden fast nie fehlenden Calcium- und Eisensalzen leicht zu schwer- oder unlöslichen Verbindungen umsetzt, findet sich aus diesem Grunde nur selten und, wenn überhaupt, immer nur in sehr geringen, kaum nachweisbaren Mengen in den reineren natürlichen Wässern. Erheblichere, bezw. bestimmbare Mengen davon treten in manchen verunreinigten Wässern, z. B. den Abflusswässern aus Zuckerfabriken, auf.

Zum Zweck der quantitativen Bestimmung scheidet man die Phosphorsäure nach Sonnenschein[1]) aus dem in geeigneter Weise concentrirten, mit Salpetersäure versetzten Wasser als phosphormolybdänsaures Ammoniak ab und wägt dieses entweder nach R. Finkener[2]) direct, oder aber man löst dasselbe in überschüssigem Ammoniak, um die Phosphorsäure aus dieser Lösung als Ammonium-Magnesiumphosphat zu fällen. Dieser Niederschlag wird entweder in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und als solcher gewogen, oder in noch feuchtem Zustande in Essigsäure gelöst, in welcher Lösung die Phosphorsäure mittelst Uranlösung titrimetrisch bestimmt werden kann.

Die Abscheidung des Ammoniumphosphomolybdats wird durch Chloride bezw. freie Salzsäure, Sulfate bezw. freie Schwefelsäure, sowie manche Nitrate, auch zuweilen durch organische Substanzen, zumal durch organische Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure etc., verzögert oder, wenn es sich um minimale Mengen von Phosphorsäure handelt, ganz verhindert. Da die Phosphorsäure durchaus nicht flüchtig ist, kann man, ohne Verluste befürchten zu müssen, in saurer Lösung stark eindampfen. Man fügt bei dem Eindampfen starke Salpetersäure hinzu, um die Salzsäure zu verjagen und vorhandene organische Substanzen möglichst zu zerstören.

Wenn grosse Mengen organischer Stoffe zugegen sind, empfiehlt es sich, behufs Mineralisirung derselben zunächst mit Salz-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 343.
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1878) 11, 1638.

säure unter Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat einzudampfen und die eingeführte Salzsäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Salpetersäure auszutreiben. Dem störenden Einfluss vorhandener Sulfate und Nitrate wirkt hinzugefügtes Ammoniumnitrat entgegen.

Die Nichtbeachtung der die Ausfällung des Ammoniumphosphomolybdats verlangsamenden oder verhindernden Wirkung von Chloriden und organischen Substanzen hat zur Folge, dass kleine Mengen von Phosphorsäure bei der Analyse übersehen werden.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure befolgt man, je nachdem man den einen oder anderen der oben angegebenen Wege wählt, eine der im Folgenden gegebenen Vorschriften; in jedem Falle aber verfährt man zunächst wie folgt:

1000 bis 2000 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Salpetersäure stark angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man behufs völliger Verjagung der Chloride und Zerstörung der vorhandenen organischen Stoffe mindestens zweimal in 50 bis 60 ccm Salpetersäure von 1,4 Vol.-Gew. auf, dampft jedesmal bis nahezu zur Trockne ein und löst schliesslich den Rückstand in ca. 10 ccm verdünnter Salpetersäure.

Zu der klaren, bezw. zu der durch sorgfältiges Filtriren geklärten Flüssigkeit bringt man 40 ccm einer Auflösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure (siehe Reagentien), löst in dem Gemisch 12,5 g krystallisirten Ammoniumnitrats und überlässt dasselbe 10 bis 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst.

Die Ausfällung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak ist nur dann vollständig, wenn Molybdänsäure im grossen Ueberschuss vorhanden ist, d. h. wenn auf ein Theil Phosphorsäure etwa 40 Theile Molybdänsäure kommen. Bei der Wasseranalyse hat man einen sich aus diesem Verhalten ergebenden Uebelstand aus früher erläuterten Gründen kaum zu befürchten.

Um gleichwohl mit Sicherheit festzustellen, ob man eine hinreichende Menge Molybdänsäurelösung angewendet hat, vermischt man 5 bis 6 ccm der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit dem gleichen Volum des Fällungsmittels und erwärmt einige Zeit auf 40 bis 50°; es darf dabei keine gelbe Fällung mehr entstehen.

Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit einer kalten, 20procentigen Ammoniumnitratlösung ausgewaschen,

deren ersten Antheilen man etwa $^1/_{30}$ Volum concentrirter, reiner Salpetersäure hinzufügt, um mit Sicherheit die Abscheidung eines in feinen Nadeln krystallisirenden, bei dem Zusammentreffen der Molybdänsäurelösung mit überschüssigem Ammoniumnitrat sich bildenden sauren Ammoniummolybdats:

$$(H_4N)_2MoO_4 + 8MoO_3 + 3H_2O,$$

zu verhindern. Man setzt das Auswaschen fort, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrats, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen nennenswerthen Rückstand mehr hinterlässt. Bei dem Auswaschen muss man selbst bei Abwesenheit von Sulfaten oder anderen störenden Salzen dem Waschwasser Ammoniumnitrat hinzusetzen, da phosphormolybdänsaures Ammoniak in reinem Wasser oder verdünnter Salpetersäure merklich löslich ist.

a) Wägen der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat nach Finkener.

Um das phosphormolybdänsaure Ammoniak zur Wägung zu bringen, übergiesst man behufs Entfernung des grössten Theiles des in den Poren des Niederschlages vorhandenen Ammoniumnitrats den Niederschlag einmal mit destillirtem Wasser und spritzt nach dem Ablaufen desselben den Inhalt des Filters in einen gewogenen Porcellantiegel. Die an den Wandungen des Filters haften bleibenden Partikelchen löst man in etwas warmem, verdünntem Ammoniak, concentrirt diese Lösung durch Eindampfen, setzt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, bringt die Lösung schnell in den Porcellantiegel und entfernt die Flüssigkeit durch vorsichtiges Abdampfen. Um die noch vorhandenen Antheile des Ammoniumnitrats zu verjagen, wird der Porcellantiegel schliesslich über einer durch zwei Drahtnetze gekühlten Flamme gelinde geglüht. Die vollständige Verflüchtigung des Ammoniumnitrats ist leicht daran zu erkennen, dass ein dicht über den Porcellantiegel gehaltenes kaltes Uhrglas sich nicht mehr beschlägt.

Berechnung: Die Zusammensetzung des so behandelten Niederschlages entspricht der Formel:

$$3P_2O_5\ 72MoO_3\ 16H_3N + 9H_2O$$

oder

$$2[(H_4N)_3PO_4] + (H_4N)_2HPO_4 + 36MoO_3.$$

Der Niederschlag enthält demnach 3,794 oder abgerundet 3,8 Proc. Phosphorsäure (P_2O_5). Derselbe ist hygroskopisch und muss nach dem Erkalten im Exsiccator über Schwefelsäure schnell gewogen werden.

Durch Multipliciren des Gewichts des Ammoniumphosphomolybdats mit 0,038 erhält man das Gewicht der Phosphorsäure, welche in der zum Versuch verwendeten Wassermenge enthalten war, und berechnet dasselbe für 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

1500 ccm Wasser Nr. XXXV lieferten, auf die soeben erläuterte Weise behandelt, 0,0145 g Ammoniumphosphomolybdat, entsprechend

$$0{,}0145 \times 0{,}038 = 0{,}000551 \text{ g Phosphorsäure } (P_2O_5);$$

100000 Theile Wasser enthielten demnach:

$$\frac{0{,}000551 \times 100000}{1500} = 0{,}036 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

Da der Gehalt des phosphormolybdänsauren Ammoniaks an Phosphorsäure nur verhältnissmässig klein ist, kann man in dieser Form noch sehr geringe Mengen von Phosphorsäure mit Sicherheit zur Wägung bringen. Bei dem Glühen des Niederschlages sind allerdings grosse Sorgfalt und einige Uebung unerlässlich, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will.

b) Wägen der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Man löst den auf die oben erläuterte Weise erhaltenen, mit Ammoniumnitrat ausgewaschenen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak noch feucht in verdünntem, warmem Ammoniak auf und setzt darauf durch Zutröpfeln und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, ohne dabei die Wand des Becherglases zu berühren, Magnesiamischung (siehe Reagentien) im mässigen Ueberschusse hinzu. Wenn dadurch nach einigen Minuten der grösste Theil der Phosphorsäure gefällt worden ist, setzt man zur vollständigen Abscheidung derselben noch etwa $^1/_4$ Volum Ammoniakflüssigkeit hinzu und lässt das Ganze ungefähr 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erwärmt es zwei Stunden lang bis auf etwa 40° C., bevor man filtrirt. Der Niederschlag, Ammonium-Magnesiumphosphat, wird mit der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, auf ein Filter gespült und, nachdem die Flüssigkeit vollständig abgelaufen ist, mit einem Gemisch aus drei Theilen Wasser und einem Theil 10 procentigen Ammoniaks ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats, mit Salpetersäure und Silbernitrat vermischt, keine weisse Fällung mehr giebt. Man trocknet darauf, glüht unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur und wägt.

Berechnung: Multiplicirt man das Gewicht des aus Magnesiumpyrophosphat bestehenden Glührückstandes mit 0,64 ($P_2O_5 : Mg_2P_2O_7 = 142 : 222 = 0,6396$), so erfährt man das Gewicht der Phosphorsäure (P_2O_5), welche in der zum Versuche angewandten Wassermenge enthalten war. Man berechnet dasselbe für 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

2000 ccm Wasser Nr. XXXVI lieferten, nach obiger Vorschrift behandelt, 0,004 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend

$$0,004 \times 0,64 = 0,00256 \text{ g Phosphorsäure } (P_2O_5);$$

100000 Theile des Wassers enthielten demnach:

$$\frac{0,00256 \times 100000}{2000} = 0,128 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

c) Titriren der Phosphorsäure in der essigsauren Auflösung des Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlages mittelst Uranylacetats.

Die Phosphorsäure wird dabei aus der essigsauren Auflösung des Ammonium-Magnesiumphosphats durch Uranylacetatlösung als Uranylphosphat, bezw. Ammonium-Uranylphosphat, gefällt. Das Ende der Reaction wird durch eine Tüpfelprobe ermittelt, nämlich an dem braunen Niederschlage erkannt, welchen der geringste Ueberschuss von Uranylacetat erzeugt, wenn man einen Tropfen der über dem ausgeschiedenen Uranylphosphat stehenden klaren Flüssigkeit mit Ferrocyankalium zusammenbringt. Da Uranylphosphat von Ferrocyankalium ebenfalls gefärbt wird, hat man besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, dass der für die Tüpfelprobe entnommene Tropfen Flüssigkeit nicht Antheile des Niederschlages enthält.

Ausführung des Versuches:

Man löst den noch feuchten Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat in 6 bis 8 ccm ca. 30 procentiger Essigsäure, verdünnt mit destillirtem Wasser auf ca. 30 ccm, erhitzt die Flüssigkeit in einem Becherglase auf 60 bis 80° und lässt darauf aus einer Bürette von einer Uranlösung hinzufliessen, von welcher jeder Cubikcentimeter 2 mg Phosphorsäure (P_2O_5) anzeigt, bis ein Tropfen der über dem gut abgesetzten Niederschlage stehenden, klaren Flüssigkeit, mit einem Tropfen stark verdünnter Kalium-

ferrocyanidlösung zusammengebracht, soeben eine schwache Bräunung hervorruft.

Man muss die angegebenen Concentrationsverhältnisse innehalten und darf in Sonderheit keine verdünntere Uranlösung, als angegeben, anwenden, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will.

Berechnung: Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter, mit 0,002 multiplicirt, zeigt das Gewicht der Phosphorsäure (P_2O_5) an, welche in der zum Versuche angewandten Wassermenge enthalten war. Man berechnet dasselbe für 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

5000 ccm Wasser Nr. XXXVI lieferten, nach obiger Vorschrift behandelt, einen Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlag, dessen Auflösung in Essigsäure zur Ausfällung der darin vorhandenen Phosphorsäure 2,4 ccm Uranlösung erforderte, entsprechend

$$2{,}4 \times 0{,}002 = 0{,}0048\,\text{g Phosphorsäure } (P_2O_5);$$

100000 Theile des Wassers enthielten somit:

$$\frac{0{,}0048 \times 100000}{5000} = 0{,}096 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

In 100000 Theilen desselben Wassers wurden durch Wägen als Magnesiumpyrophosphat 0,127 Theile Phosphorsäure gefunden.

Wir haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass Phosphorsäure in den natürlichen Wässern, wenn überhaupt, in nur sehr geringen Mengen auftritt.

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dass man von phosphathaltigen Wässern sehr erhebliche Mengen eindampfen muss, wenn man darin die Phosphorsäure durch Wägen als Magnesiumpyrophosphat oder durch Titriren mit Uranlösung mit einiger Sicherheit bestimmen will. Aus diesem Grunde ist bei der Wasseranalyse den zuletzt erläuterten beiden Methoden das zuerst angeführte Verfahren, nach welchem der Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat direct gewogen wird, in der Regel vorzuziehen.

XXII. Bestimmung der gesammten Kohlensäure[1]).

Dieselbe geschieht, indem man die Kohlensäure als Calciumcarbonat abscheidet, dieses durch Salzsäure zersetzt und das dabei entwickelte Kohlensäureanhydrid von einem gewogenen Liebig'schen Kaliapparat absorbiren lässt. Die vollständige Ausfällung

[1]) Siehe auch R. Fresenius, Quantitative chemische Analyse, VI. Auflage, 1, 449 und 2, 191 und 211.

der Kohlensäure als Calciumcarbonat gelingt durch Calciumhydrat, wenn in dem Wasser die Kohlensäure ausschliesslich an Calcium, Magnesium, bezw. Eisen gebunden oder in freiem Zustande vorkommt. Wenn ein Wasser auch Alkalimetallcarbonate enthält, muss man dasselbe behufs vollständiger Abscheidung der Kohlensäure, ausser mit Calciumhydrat, mit einer zur Umsetzung der Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride ausreichenden Menge von Calciumchlorid versetzen.

Ausführung des Versuches:

Man markirt am Halse einer etwas mehr als 300 ccm fassenden Kochflasche mittelst eines aufgeklebten Papierstreifens oder durch einen mit dem Schreibdiamanten eingeritzten Strich die Stelle, bis zu welcher die Flasche von 300 ccm Wasser angefüllt wird, bringt alsdann bei kohlensäureärmeren Wässern 0,5 bis 1, bei kohlensäurereicheren Wässern bis zu 3 g aus gebranntem Marmor bereitetes Calciumhydrat (siehe Reagentien) in die Kochflasche und tarirt genau. Da das Calciumhydrat fast immer kohlensäurehaltig ist, muss man darin vor Anstellung des Versuches die Kohlensäure nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren bestimmen und von allen kohlensäurehaltig befundenen Präparaten eine genau abgewogene Menge anwenden. Da der Kohlensäuregehalt derartiger Präparate nicht immer gleichartig ist, kann derselbe, selbst wenn man darin mehrfach Durchschnittsbestimmungen der Kohlensäure vorgenommen hat, bei der Ermittelung der Kohlensäure in kohlensäurearmen Wässern zu einer Fehlerquelle werden. Es empfiehlt sich daher, zumal bei solchen Wässern, einen unnöthigen Ueberschuss von Calciumhydrat zu vermeiden. Die wohlverschlossene Sammelflasche, in welcher das zu untersuchende Wasser sich befindet, wird durch Einstellen in kaltes Wasser oder in eine Kältemischung abgekühlt, um beim Umfüllen des Wassers jedem Verlust durch entweichendes, gasförmiges Kohlensäureanhydrid vorzubeugen. Sobald das Wasser in der Sammelflasche genügend, d. h. auf 4 bis 5°, abgekühlt ist, entfernt man den Stopfen der letzteren, führt einen Heber ein, saugt denselben an und lässt die für die Kohlensäurebestimmung hergerichtete Flasche bis etwa zur Marke volllaufen. Man wägt alsdann, um die genaue Menge des eingefüllten Wassers zu erfahren, fügt behufs Umwandlung etwa vorhandener Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride ca. 1 ccm Calciumchloridlösung (1 : 10) hinzu, setzt einen gut schliessenden Kautschukstopfen auf, schwenkt wiederholt um und überlässt das

Ganze auf dem Wasserbade unter zeitweisem Lüften des Stopfens 30 bis 40 Minuten sich selbst, damit das zunächst gebildete, amorphe Calciumcarbonat krystallinisch werde und sich rascher absetze.

Wenn immer möglich, füllt man die für die Kohlensäurebestimmung hergerichtete Kochflasche alsbald bei der Probeentnahme mit dem zu untersuchenden Wasser. Zu dem Ende setzt man bei dem Füllen auf die mit ca. 3 g Calciumhydrat beschickte, genau tarirte Kochflasche einen Stopfen, welcher zwei Glasröhren trägt, wie dies aus der nebenstehenden Skizze ersichtlich ist. Man taucht die Flasche in das zu untersuchende Wasser, indem man zunächst die obere Oeffnung des Glasrohres *cd* mit dem Finger verschliesst, später das Wasser durch *ab* eintreten und die in der Kochflasche vorhandene Luft durch *cd* entweichen lässt. Man ermittelt durch Wägen die Menge des eingeflossenen Wassers und verfährt im Uebrigen genau, wie oben angegeben.

Fig. 18.

Sobald das gebildete Calciumcarbonat sich abgesetzt hat, filtrirt man, ohne den Niederschlag aufzurütteln, die klare, darüber stehende Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest durch ein kleines Filter, bringt, ohne auszuwaschen, das Filter in die den Niederschlag und den Rest der Flüssigkeit enthaltende Kochflasche und schaltet dieselbe in den Apparat ein, in welchem die Kohlensäure aus dem Calciumcarbonat ausgetrieben und durch Auffangen in Kalilauge bestimmt wird.

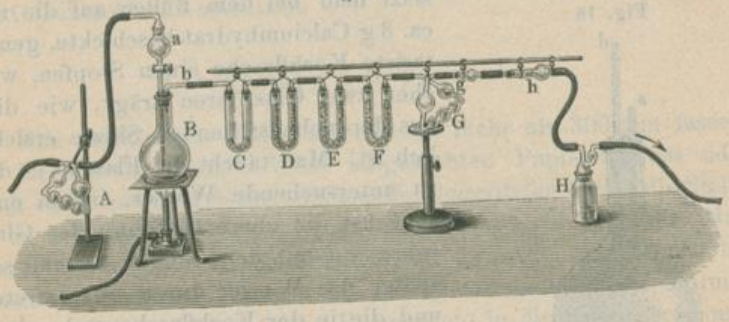
Die Einrichtung des betreffenden Apparates ist aus der umstehenden Skizze (Fig. 19) ersichtlich.

Die mehrfach erwähnte Kochflasche mit dem Calciumcarbonatniederschlage, welche wir in der Skizze mit *B* bezeichnet haben, wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen.

In der einen Durchbohrung steckt der mit Glashahn versehene, zur Aufnahme von verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure von 1,10 Vol.-Gew. und 1 Vol. Wasser) bestimmte Kugeltrichter *a*, und in der zweiten Durchbohrung befindet sich ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *b*, welches dazu dient, die Verbindung der Kochflasche *B* mit dem U-Rohr *C* herzustellen. Der Kugel-

trichter *a* ist mit einem Stopfen verschlossen, der ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr trägt. Dieses wird durch einen Kautschukschlauch mit dem Kaliapparat *A* verbunden, welcher vorgelegt wird, um die im Verlaufe des Versuches durch den Apparat gesaugte Luft von Kohlensäure zu befreien. *C, D, E, F* sind 16 cm hohe und 16 bis 18 mm weite U-röhren. *C* wird im Bug mit

Fig. 19.



einer kleinen Menge entwässerten Chlorcalciums beschickt und dient zur Aufnahme der während des Versuches entwickelten, sich alsbald wieder verdichtenden Wasserdämpfe. *D* enthält Chlorcalcium, *E* Kupfervitriolbimsstein (siehe Reagentien) und *F* wiederum Chlorcalcium. In *D* und *F* werden die letzten Reste der entwickelten Wasserdämpfe und in *E* etwa entbundenes Salzsäuregas zurückgehalten. Durch die zur Anwendung kommenden Chlorcalciumröhren leitet man vor dem Versuche Kohlensäure, um damit etwa vorhandenes basisches Calciumchlorid zu sättigen. Die Kohlensäure ist durch einen Strom durchgeleiteter trockener Luft vollständig zu verdrängen, bevor man die Chlorcalciumröhren in den Apparat einschaltet.

Das wasserfreie Calciumchlorid erhält man beim Glühen am leichtesten neutral, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak hinzufügt.

G ist ein mit 30procentiger Kalilauge beschickter Kaliapparat und *g* ein damit verbundenes, mit Stücken trockenen Kaliumhydrats gefülltes Röhrchen, welches zusammen mit dem Kaliapparat gewogen wird. *h* ist ein hinten mit Chlorcalcium und vorn mit Kalistückchen gefülltes Rohr, welches den Apparat abschliesst, so lange dadurch nicht Luft gesogen wird, und dazu bestimmt ist, unter allen Umständen zu verhüten, dass während des Versuches von aussen feuchte Kohlensäure in den gewogenen Kaliapparat eintreten kann. *H* ist eine mit concentrirter Schwefel-

säure beschickte, mit der Wasserstrahlluftpumpe, bezw. einem anderen geeigneten Aspirator verbundene Waschflasche, welche ihrerseits durch einen Kautschukschlauch mit dem Rohre *h* verbunden wird, sobald Luft durch den Apparat gesaugt werden soll.

Man überzeugt sich durch Ansaugen der Kalilauge in *G*, ob der Apparat vollständig schliesst, und durch einen blinden, ohne Einbringen eines Carbonats in die Kochflasche *B* angestellten Versuch, ob dabei der Kaliapparat *G* keinerlei Gewichtszunahme erfährt, ob also die vorgelegten Absorptionsröhren *C*, *D*, *E* und *F* den an sie gestellten Anforderungen Genüge leisten.

Behufs Ausführung der Kohlensäurebestimmung öffnet man den Glashahn am Kugeltrichter *a* und lässt die Salzsäure allmählich zu dem in dem Kolben *B* befindlichen Calciumcarbonat treten, so dass sich ein langsamer Strom von Kohlensäure entwickelt. Wenn nach dem Einfliessen aller Salzsäure die Gasentbindung nachlässt, erwärmt man die Kochflasche *B* etwa fünf Minuten mit einem Bunsen'schen Brenner gelinde, jedoch ohne dass die darin befindliche Flüssigkeit zum Sieden kommt, setzt alsdann die Röhre *h* mit dem Aspirator bezw. der Waschflasche *H* in Verbindung, saugt noch etwa zehn Minuten einen Strom kohlensäurefreier Luft durch den Apparat, unterbricht alsdann die Operation und ermittelt nach etwa fünfzehn Minuten die Gewichtszunahme des Kaliapparates *G* und des damit verbundenen Kalirohrchens *g*, woraus sich unmittelbar die Menge der in der abgewogenen Menge Wassers enthaltenen gesammten Kohlensäure ergiebt. Man berechnet daraus die in 100 g Wasser enthaltenen Milligramme, d. h. die auf 100000 Theile Wasser kommenden Theile der gesammten Kohlensäure.

Das Calciumcarbonat ist in verdünnten Lösungen von Calciumhydrat nicht ganz unlöslich. Die Methode liefert daher unbedeutend zu niedrige, im Uebrigen aber bei sorgfältiger Ausführung genau übereinstimmende Werthe. Gewöhnlich übersteigt, auf 100000 Theile berechnet, der thatsächliche Gehalt der Wässer an gesammter Kohlensäure um 1 bis 1,5 Einheiten die nach der obigen Methode ermittelten Werthe.

Beispiel.

302 g Wasser Nr. XXXII lieferten bei der Einwirkung auf 0,6988 g eines Calciumhydrats, welches 0,2 Proc. Kohlensäure (CO_2) enthielt, einen Niederschlag, aus welchem durch Salzsäure 0,1008 g Kohlensäure (CO_2) ausgetrieben und vom Kaliapparat absorbirt wurden.

Dem angewandten Calciumhydrat entsprechen

$$100 : 0{,}2 = 0{,}6988 : x = 0{,}0014 \text{ g Kohlensäure } (CO_2).$$

In den 302 g zu dem Versuche benutzten Wasser befinden sich daher
$0{,}1008 - 0{,}0014 = 0{,}0994$ g $= 99{,}4$ mg Kohlensäure (CO_2).
100000 Theile Wasser enthalten also:
$302 : 99{,}4 = 100 : x = 32{,}91$ Theile gesammte Kohlensäure (CO_2).

Bestimmung der gesammten Kohlensäure in Wässern, welche mit Kohlensäure übersättigt sind.

Zuweilen liegt die Aufgabe vor, in Wässern, welche sich in Flaschen oder Krügen befinden und unter stärkerem als dem herrschenden Atmosphärendruck mit Kohlensäure gesättigt sind, die Kohlensäure zu bestimmen.

Fig. 20.

Bevor man auf solche Wässer das soeben beschriebene Verfahren anwenden kann, hat man die Kohlensäuremenge zu ermitteln, welche entweicht, wenn der Druck innerhalb der Flaschen auf den herrschenden Atmosphärendruck erniedrigt wird. Es geschieht das zweckmässig, indem man nach Rochleder's Vorschlag[1]) den Stopfen der zu prüfenden Flasche, wie aus der nebenstehenden Fig. 20 ersichtlich ist, an der einen Seite mit einem Korkbohrer (*a*) durchsticht, den man wenig oberhalb des mit dem ausgestemmten Korkstück erfüllten Endes mit einer seitlichen Oeffnung (*b*) versehen hat und dessen obere Oeffnung mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist, welcher eine rechtwinkelig gebogene, mit Kautschukschlauch und Klemmschraube versehene Glasröhre (*c*) trägt. Wenn man den Korkbohrer vorsichtig so weit in die Flasche schiebt, dass die seitliche Oeffnung desselben mit dem im oberen Theil der Flasche vorhandenen Kohlensäuregase communicirt, den am Korkbohrer befindlichen Kautschukschlauch mit dem U-rohr *C* des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Apparates zum Trocknen und Auffangen der Kohlensäure (Fig. 19) verbindet und die auf dem Kautschukschlauch sitzende Klemmschraube sorgfältig regulirt, so wird die bei Erniedrigung des Druckes entweichende Kohlensäure in einem langsamen Strome in den soeben erwähnten Apparat übergeführt.

Nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, bohrt man in den Kork der zu prüfenden Flasche mittelst eines dünnen

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1, 20.

Korkbohrers eine zweite Oeffnung, steckt durch dieselbe ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, bis dessen in die Flasche hineinragendes Ende sich nur wenig oberhalb der Flüssigkeit befindet, verbindet das andere Ende des Glasrohres mittelst eines Kautschukschlauches mit einem Kaliapparat, sowie das Rohr *h* des obigen Apparates in der früher beschriebenen Weise mit dem Aspirator bezw. der Waschflasche *H*, und saugt etwa zehn Minuten Luft durch den Apparat. Es gelingt so, die bei Aufhebung des Druckes entbundene Kohlensäure vollständig von der in dem gewogenen Kaliapparat *G* vorhandenen Kalilauge absorbiren zu lassen und durch erneutes Wägen dieses Apparates genau zu bestimmen.

Nach Ermittelung der unter Druck in dem Wasser gelösten Kohlensäure entfernt man aus dem Stopfen der Flasche den Korkbohrer, führt an dessen Stelle einen Heber ein, lässt mittelst desselben ca. 300 ccm Wasser ausfliessen und bestimmt nach der oben erläuterten Methode die darin im freien, halb gebundenen und gebundenen Zustande noch vorhandene Kohlensäure.

XXIII. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Diese Bestimmung wird zweckmässig nach einer von Pettenkofer angegebenen Methode ausgeführt. Das Princip derselben besteht darin, dass man die im Wasser vorhandene freie und halbgebundene Kohlensäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte, titrirte Lösung von Calciumhydrat ausfällt und in einem aliquoten Theile der von dem Niederschlage klar decantirten Flüssigkeit den Ueberschuss des alkalischen Fällungsmittels durch Titriren mit verdünnter Oxalsäure bestimmt. Empfindliche Lackmustinctur dient hierbei als Indicator.

Der anfangs gebildete Niederschlag von amorphem Calciumcarbonat ist merklich in Wasser löslich und ertheilt demselben alkalische Reaction; man muss daher warten, bis die Fällung krystallinisch geworden und sich vollständig abgeschieden hat, bevor man weiter operirt.

Enthält ein Wasser Alkalimetallcarbonate oder andere Salze der Alkalien, deren Säuren unlösliche oder schwer lösliche Calciumsalze bilden, so muss man zu deren Zersetzung vor Ausführung des Titrirens eine neutrale Lösung von Calciumchlorid hinzusetzen.

Etwa vorhandenes Magnesiumcarbonat scheidet sich auf Zusatz von Calciumhydrat aus dem Wasser nur schwierig vollständig ab. Um die Fällung dieses Salzes ganz zu verhüten, setzt man Wässern, welche namhafte Mengen von Magnesiumsalzen enthalten, ausser Calciumchlorid noch Salmiak hinzu. An Stelle von Magnesiumcarbonat wird in diesem Falle die äquivalente Menge Calciumcarbonat gefällt; die Reaction der Lösung wird dadurch nicht beeinflusst. Der Zusatz von Calciumchlorid beseitigt auch den aus der Anwesenheit von freiem Alkali im Kalkwasser entstehenden Uebelstand, welcher darin besteht, dass bei dem Titriren gebildetes Alkalimetalloxalat mit suspendirtem Calciumcarbonat, von welchem geringe Antheile stets in die zu titrirende Flüssigkeit übergehen, sich zu Calciumoxalat und Alkalimetallcarbonat umsetzt und dass das zuletzt genannte Salz neue Mengen von Oxalsäure zur Neutralisation bedarf, ohne dass dieselben, wie erforderlich, auf Rechnung der Alkalinität des Kalkwassers zu setzen sind.

Hat man Salmiak hinzugesetzt, so darf man das Krystallinischwerden des Calciumcarbonats nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil Ammoniak sich dabei verflüchtigen kann.

Ausführung des Versuchs:

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine wohl gereinigte, trockene Glasflasche gebracht und darin mit 3 ccm einer Lösung von Calciumchlorid (1 Theil $CaCl_2 + 6\ H_2O$ auf 5 Theile Wasser) und eventuell — wenn beachtenswerthe Mengen von Magnesiumsalzen zugegen sind — mit 2 ccm Salmiaklösung (1 : 8) versetzt. Man lässt 45 ccm titrirtes Kalkwasser[1]) hinzufliessen, verschliesst die Flasche mit einem Kautschukstopfen, schüttelt um und lässt 12 Stunden stehen.

Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt, wenn man 2 ccm Salmiaklösung hinzugesetzt hat, genau 150 ccm und wird im anderen Falle mit destillirtem Wasser auf 150 ccm aufgefüllt.

Man misst mit einer Pipette 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit ab, versetzt mit empfindlicher Lackmustinctur bis zur deutlichen Blaufärbung (wenige Tropfen genügen dazu) und lässt aus einer Bürette mit dem Kalkwasser titrirte Oxalsäurelösung hinzufliessen, bis ein Tropfen dieser Lösung die blaue Farbe der Versuchsflüssigkeit in eine weinrothe verwan-

---

[1]) Man titrirt 45 ccm Kalkwasser mit der umstehend beschriebenen Oxalsäurelösung unter Zugabe einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung.

delt. Es empfiehlt sich, diesen Versuch durch eine gleiche Behandlung von weiteren 50 ccm der obigen Flüssigkeit zu controliren.

Die Farbenveränderung kann man trotz dem in der Flüssigkeit entstehenden Niederschlage scharf erkennen; die blaue Farbe wird plötzlich hell und der zuerst bläulich gefärbt erscheinende Niederschlag zeigt sich mit fast weisser Farbe.

Die über dem ursprünglichen Calciumcarbonatniederschlage stehende, klare Lösung muss man, wie angegeben, abheben und darf sie unter keinen Umständen filtriren, weil es nicht zu vermeiden ist, dass dabei die calciumhydrathaltige Flüssigkeit aus der Luft Kohlensäure anzieht und in Folge dessen fälschlich einen Theil ihrer Alkalinität einbüsst.

Die Concentration der Oxalsäurelösung[1]) wählt man so, dass 1 ccm derselben die gleiche Menge Kalk wie 1 mg Kohlensäure aus dem Kalkwasser abscheidet.

Berechnung: Multiplicirt man die bei dem soeben erwähnten Versuche verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäurelösung mit 3 und zieht man das Product von den zur Neutralisation von 45 ccm Kalkwasser erforderlichen Cubikcentimetern dieser Lösung ab, so ergiebt sich aus der Differenz diejenige Menge Oxalsäure, welche der durch Calciumhydrat gefällten Kohlensäure äquivalent ist.

Die so festgestellten Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung zeigen direct Theile freier und halbgebundener Kohlensäure (CO_2) in 100000 Theilen Wasser an, da 100 ccm Wasser zu dem Versuch gebraucht worden sind und, wie schon bemerkt, jeder Cubikcentimeter der angewandten Oxalsäurelösung 1 mg Kohlensäure (CO_2) entspricht.

Beispiel.

45 ccm des bei dem folgenden Versuch benutzten Kalkwassers entsprachen 44,4 ccm der oben erwähnten Oxalsäurelösung.

100 ccm Wasser Nr. I wurden mit 45 ccm dieses Kalkwassers, 3 ccm Calciumchlorid- und 2 ccm Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 6,7 ccm der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100000 Theile Wasser enthielten daher:

$6{,}7 \times 3 = 20{,}1$. $44{,}4 - 20{,}1 = 24{,}3$ Theile freie und halbgebundene Kohlensäure (CO_2).

An Stelle von Calciumhydrat kann man auch Baryumhydrat und anstatt Caliumchlorid lässt sich Baryumchlorid bei der Petten-

[1]) Man löst 2,864 g reine, trockene, krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$) in 1 Liter destillirten Wassers. 1 ccm dieser Lösung fällt dieselbe Menge Kalk, wie 1 mg Kohlensäure.

kofer'schen Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure anwenden.

Das gefällte Baryumcarbonat reagirt nicht wie das amorphe Calciumcarbonat alkalisch und wird von verdünnter Oxalsäurelösung nicht angegriffen; es verhält sich also wie das krystallinisch gewordene Calciumcarbonat.

Bei der Anwendung des Pettenkofer'schen Verfahrens auf die natürlichen Wässer kann man leider aus diesem Verhalten des Baryumcarbonats keinen Nutzen ziehen, da aus den Wässern immer zugleich auch amorphes Calciumcarbonat gefällt wird, gleichgültig, ob man Kalk- oder Barytwasser hinzufügt. Man muss daher in beiden Fällen warten, bis der entstandene Niederschlag krystallinisch geworden ist, bevor man weiter operiren kann[1]). Bei der Wasseranalyse hat man daher keine Veranlassung, Baryumhydrat und Baryumchlorid den entsprechenden Calciumverbindungen vorzuziehen.

Bei dem oben als Beispiel angeführten, bereits vor längerer Zeit ausgeführten Versuch hat der ursprünglichen Pettenkofer'schen Vorschrift gemäss auch ein Zusatz von Salmiak stattgefunden. Das Hinzufügen von Salmiak ist nothwendig, wenn in dem zu prüfenden Wasser wesentliche Mengen von Magnesiumsalzen vorkommen. Andererseits ist aber auch hervorzuheben, dass man des Zusatzes von Salmiak nicht bedarf, wenn das zu prüfende Wasser Magnesia entweder gar nicht, oder nur in geringer Menge, z. B. zu wenigen Theilen in 100000 Theilen, enthält.

Wenn man Salmiak nicht anzuwenden braucht, so hat man den Vortheil, dass man das Krystallinischwerden des Niederschlages durch Erwärmen, d. h. durch directes Erhitzen des mit Calcium bezw. Baryumhydrat versetzten Wassers beschleunigen und auf diese Weise Zeit ersparen kann.

Wenn Ammoniak ausgeschlossen ist, so kann man ferner bei der alkalimetrischen Probe als Indicator Phenolphtaleïn, zweckmässig 3 bis 4 Tropfen einer Auflösung von 1 Theil Phenolphtaleïn in 1000 Theilen 60procentigen Alkohols, anwenden. Die rothviolette, alkalische Lösung wird dabei plötzlich entfärbt, wenn die Base vollständig neutralisirt ist, und im vorliegenden Falle tritt gleichzeitig die weisse Farbe des in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlages von Calcium- bezw. Baryumoxalat scharf hervor. Bei dem Titriren ammoniakhaltiger Flüssigkeiten ist dagegen das Phenolphtaleïn nicht brauchbar[2]).

---

[1]) Siehe: K. Knapp, Ann. Chem. Pharm. 158, 112.

[2]) Siehe: R. Blochmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884) 17, 1017.

Als Indicatoren bei der Alkalimetrie sind ausserdem noch viele andere, organische Verbindungen, bezw. Farbstoffe, in Vorschlag gebracht worden, worauf wir schon Seite 128 aufmerksam gemacht haben.

XXIV. Bestimmung der freien Kohlensäure.

Verfahren a)

Wenn man von dem Resultate der Bestimmung der gesammten Kohlensäure die bei der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure erhaltene Zahl abzieht, so ergiebt sich die Menge der in dem Wasser vorhandenen gebundenen Kohlensäure, welcher eine gleiche Menge halbgebundener Kohlensäure entspricht. Wenn man daher von der durch die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure ermittelten Zahl die soeben erwähnte Differenz abzieht, so erhält man die Menge der in dem Wasser vorhandenen freien Kohlensäure. Dabei ist indessen zu berücksichtigen, dass, wie bereits erläutert wurde, die Bestimmung der gesammten Kohlensäure, auf 100000 Theile Wasser berechnet, in der Regel um 1 bis 1,5 Einheiten zu niedrig ausfällt. Dem entsprechend wird auf dem soeben angegebenen Wege die gebundene bezw. die halbgebundene Kohlensäure um ebenso viel zu niedrig und die freie Kohlensäure um ebenso viel zu hoch gefunden. Aus diesem Grunde pflegt man von den nach dem obigen Verfahren in 100000 Theilen Wasser gefundenen Theilen freier Kohlensäure mindestens einen Theil in Abzug zu bringen.

Beispiel.

In 100000 Theilen des Wassers Nr. XXXIV wurden 32,91 Theile gesammte Kohlensäure, und nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode 20,8 freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden. Die in 100000 Theilen des obigen Wassers vorhandenen Theile gebundener und daher auch halbgebundener Kohlensäure betragen danach:

$$32{,}91 - 20{,}8 = 12{,}11 \text{ Theile.}$$

In 100000 Theilen befinden sich daher:

$$20{,}8 - 12{,}11 = 8{,}69 - 1 = 7{,}69 \text{ Theile}$$

freier Kohlensäure (CO_2).

In der Regel enthalten die natürlichen Wässer nur geringe Mengen freier Kohlensäure. Wenn freie Kohlensäure in einem carbonathaltigen Wasser überhaupt nicht vorkommt, so sollte die nach

dem beschriebenen Verfahren von Pettenkofer festgestellte Zahl genau die Hälfte von dem durch die Bestimmung der gesammten Kohlensäure ermittelten Werth betragen. Da der letztere in Folge der mehrfach betonten geringen Löslichkeit des Calciumcarbonats immer etwas zu niedrig ausfällt, wird auch in solchen Fällen die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure ein unbedeutend höheres Resultat geben. Befindet sich in dem untersuchten Wasser auch freie Kohlensäure, so muss die Pettenkofer'sche Methode ein entsprechend noch höheres Ergebniss liefern.

Wenn man daher in einem Wasser die Bestimmungen sowohl der gesammten, als auch der freien und halbgebundenen Kohlensäure ausführt, so lässt sich aus dem Zutreffen der soeben erläuterten Verhältnisse ersehen, ob die erhaltenen Zahlen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen dürfen, beziehungsweise aus dem Nichtzutreffen, ob eine Controle der angestellten Versuche nothwendig ist.

Ein allzu grosses Gewicht darf allerdings auf geringe dabei hervortretende Abweichungen nicht gelegt werden, da auch die Pettenkofer'sche Methode, auf ein und dasselbe Wasser angewandt, bei verschiedenen Versuchen Resultate liefert, welche, auf 100000 Theile Wasser berechnet, trotz sorgfältigster Ausführung um 0,5 bis 1 Theil Kohlensäure (CO_2) von einander verschieden sind.

Verfahren b)

Die vorübergehende Härte eines Wassers wird durch Carbonate des Calciums und Magnesiums bedingt, welche durch Kohlensäure in Lösung gehalten werden und sich beim Kochen abscheiden. Diese Abscheidung der Carbonate des Calciums und Magnesiums ist jedoch nicht ganz vollständig, sondern es bleibt davon eine 2 Theilen Kalk, CaO, bezw. 1,57 Theilen Kohlensäure, CO_2, entsprechende Menge erfahrungsmässig trotz längeren Kochens des Wassers in Lösung.

Wenn man daher die deutschen Grade der vorübergehenden Härte, das sind Theile Kalk in 100000 Theilen Wasser, um zwei vermehrt und die sich so ergebende Zahl mit **0,786** ($CO_2 : CaO = 44 : 56 = 0{,}786$) multiplicirt, so erhält man ebenfalls die Menge der im Wasser vorhandenen, gebundenen Kohlensäure, welcher eine gleiche Menge halbgebundener Kohlensäure entspricht. Zieht man daher das Product dieser Multiplication von dem durch Pettenkofer's Methode ermittelten Werthe ab, so ergiebt sich daraus die Menge der im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure.

Beispiele.

1) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. I beträgt 25,23 deutsche Grade; es wurden darin 24,3 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$25{,}23 + 2 = 27{,}23 \times 0{,}786 = 21{,}4,$$
$$24{,}3 - 21{,}4 = 2{,}9 \text{ Theile freier Kohlensäure } (CO_2).$$

2) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. II beträgt 4,3 deutsche Grade; es wurden darin 4,8 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

Die Berechnung gestaltet sich in diesem Falle wie folgt:

$$4{,}8 + 2 = 6{,}8 \times 0{,}786 = 5{,}34.$$

Die Zahl 5,34 fällt mit der bei der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure erhaltenen Zahl 4,8 nahezu zusammen und der Unterschied zwischen beiden Zahlen liegt jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen der zu der Ermittelung der betreffenden Werthe angewandten Methoden. Es ergiebt sich daraus, dass freie Kohlensäure in dem Wasser Nr. II nicht vorhanden ist.

Die Zuverlässigkeit der Methoden der Härtebestimmung haben wir bereits früher beleuchtet. Wenn dieselben in der Hand darauf eingeübter Analytiker auch genaue Werthe liefern, so dürfen die von weniger geübten Analytikern damit ermittelten Zahlen doch nur auf ungefähre Genauigkeit Anspruch machen. Dasselbe gilt natürlich von dem mit Hülfe der vorübergehenden Härte ermittelten Gehalt der Wässer an freier Kohlensäure.

Verfahren c)

Die beiden, auf Differenzrechnung begründeten Verfahren a) und b) der Bestimmung der freien Kohlensäure des Wassers sind mit einiger Umständlichkeit verbunden und geben ausserdem nur in der Hand etwas geübterer Analytiker zuverlässige Resultate. Da für manche Zwecke eine rasche, wenn auch weniger exacte Bestimmung der freien Kohlensäure praktisch grösseren Werth besitzt, als die genaue Ermittelung des thatsächlich vorhandenen Gehaltes, so dürfte der von Reichardt[1]) zuerst angewandten, leicht und in kurzer Zeit ausführbaren directen Titration der freien Kohlensäure mit Normalalkali oder Kalkwasser unter Zugabe von Rosolsäure als Indicator in manchen Fällen vor den oben beschriebenen indirecten Bestimmungsmethoden der Vorzug zu geben sein.

Rosolsäure färbt Wasser, welches keine, oder nur als Carbonat oder Bicarbonat gebundene Kohlensäure enthält, schön rothviolett;

[1]) Archiv der Pharm., 66. Jahrgang (1887), S. 869.

durch freie Kohlensäure wird die Farbe in Gelb umgewandelt. Der Uebergang ist aber nicht scharf, man braucht vielmehr stets einen kleinen Ueberschuss an Säure bezw. Alkali oder Kalkwasser zur deutlichen Hervorbringung des Farbenumschlages. Die Resultate sind daher nur als approximative Werthangaben aufzufassen. Für die Titration verwenden wir Kalkwasser, dessen Alkalinität durch Titriren mit $^1/_{20}$ normaler Oxalsäurelösung unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung zuerst festgestellt wird.

Ausführung der Bestimmung:

Durch einen Vorversuch orientirt man sich zunächst über die annähernde Menge Kalkwasser, welche für die Bindung der freien Kohlensäure eines bestimmten Wasserquantums erforderlich ist, indem man 500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers in einen doppelt so grossen Kolben misst oder wägt, mit $^1/_2$ bis 1 ccm Rosolsäurelösung (siehe Reagentien) versetzt und unter leichtem Umschwenken aus einer Bürette in kleineren Portionen so viel von dem titrirten Kalkwasser zufliessen lässt, bis die jeweils entstehende, rothviolette Farbe sich mindestens 5 Minuten lang erhält. Man wiederholt nun den Versuch in der Art, dass man fast die ganze, für den Vorversuch erforderliche Menge Kalkwasser nebst etwas Rosolsäurelösung zuerst in den Kolben bringt und hierauf eine gleich grosse Menge Wasser wie das erste Mal hinzufliessen lässt. Ist die violette Farbe verschwunden, so giebt man cubikcentimeterweise so lange Kalkwasser hinzu, bis die Endreaction erreicht ist. Es ist angezeigt, den Versuch einige Male auszuführen und das Mittel aus den verschiedenen Bestimmungen zu nehmen. Unterschiede zwischen den auf einander folgenden Bestimmungen bis zu 3 ccm an verbrauchtem Kalkwasser sind bei dem Verfahren nicht zu vermeiden.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{20}$ normaler Calciumhydratlösung enthält 0,0014 g Calciumoxyd, welche zur Umwandlung in Bicarbonat 0,0022 g Kohlensäure erfordern. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalkwasser, auf $^1/_{20}$ normale Calciumhydratlösung umgerechnet und mit **0,0022** multiplicirt, giebt daher unmittelbar den Gehalt an freier Kohlensäure der zum Versuch verwandten Wassermenge an. Derselbe wird auf 100000 Theile Wasser umgerechnet.

Beispiel.

10 ccm $^1/_{20}$ normaler Oxalsäurelösung brauchten zur Neutralisation 12,1 ccm des zu dem folgenden Versuch benutzten Kalkwassers.

500 ccm eines freie Kohlensäure enthaltenden, mit $^1/_2$ ccm Rosolsäurelösung versetzten Wassers erforderten im Mittel von drei Bestimmungen 18 ccm

obigen Kalkwassers zur Hervorrufung einer dauernden violetten Färbung des Wassers. Nach Proportion $10 : 12{,}1 = x : 18$ ($x = 15$) entsprechen die 18 ccm Kalkwasser 15 ccm $^1/_{20}$ normaler Calciumhydratlösung oder

$$15 \times 0{,}0022 = 0{,}033 \text{ g Kohlensäure } (CO_2);$$

100 000 Theile des Wassers enthielten daher approximativ:

$$\frac{0{,}033 \times 100\,000}{500} = 6{,}6 \text{ Theile freier Kohlensäure } (CO_2).$$

XXV. Bestimmung der organischen Substanzen.

Die reinen, bezw. die reineren natürlichen Wässer enthalten gewöhnlich nur sehr geringe Mengen organischer Stoffe, welche aus schwer völlig zu oxydirenden Verbindungen, den sogenannten Huminsubstanzen, bestehen. Man hat versucht, darunter einzelne Körper von einander zu unterscheiden und hat den sich etwas verschieden verhaltenden Stoffen auch Namen, wie Quellsäure, Quellsatzsäure, Huminsäure, Geïnsäure u. s. f., gegeben. Alle diese Körper sind indessen chemisch noch durchaus ungenügend charakterisirt und die darüber vorliegenden Angaben können auch in analytischer Beziehung Interesse nicht beanspruchen.

In einem früheren Capitel (S. 20 u. ff.) haben wir bereits dargethan, dass organische Verbindungen in grosser Anzahl in diejenigen Wässer übergehen können, welche einem mit organischen Abfällen durchsetzten Boden entstammen. Die dabei in Betracht kommenden organischen Verbindungen haben sehr verschiedene Eigenschaften. Einige sind ungemein leicht zersetzlich, andere beständig, manche verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen, viele bleiben beim Abdampfen des Wassers zurück, ein Theil dieser Körper ist basischer, ein anderer Theil saurer Natur und wieder ein anderer Theil verhält sich wesentlich indifferent. Bei dieser Verschiedenheit der Eigenschaften ist es ohne Weiteres verständlich, dass es ein einheitliches Verfahren zur Bestimmung der Gesammtmenge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe nicht geben kann.

Die quantitative Bestimmung einzelner organischer Verbindungen bietet bei der Wasseranalyse um deswegen grosse Schwierigkeiten dar, weil gewöhnlich selbst in stark verunreinigten Wässern nur äusserst geringe Mengen von diesen Stoffen vorkommen. Gleichwohl unterliegt es keinem Zweifel, dass die Aufgabe, einzelne wohl charakterisirte organische Verbindungen in einem Wasser quantitativ zu bestimmen, gelöst werden wird, sobald die Lösung dieser Aufgabe erhebliches Interesse bietet. Das ist aber noch nicht der Fall.

Zur Zeit wird vielmehr von dem Analytiker wesentlich nur die Beantwortung der Fragen verlangt, ob ein Wasser beachtenswerthe Mengen organischer Verunreinigungen enthält und ob sich darunter viel stickstoffhaltige organische Verbindungen befinden.

Wir haben S. 76 erläutert, dass die Menge der in einem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Stoffe sich annähernd ermitteln lässt, indem man die Menge der in den Abdampfrückstand des Wassers übergegangenen Mineralsalze bestimmt und das Gesammtgewicht derselben von dem Gewicht des Abdampfrückstandes abzieht.

Will man diese allerdings recht langwierige Methode, die mit den unvermeidlichen Fehlern der Differenzbestimmungen behaftet ist und bei welcher die in dem Wasser vorhandenen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, organischen Stoffe keine Berücksichtigung finden, nicht befolgen, so muss man sich damit begnügen, zu ermitteln, ob in dem Wasser grössere oder geringere Mengen organischer Substanzen durch gewisse, unschwer bestimmbare, allgemeine oder allgemeinere Eigenschaften der organischen Stoffe, bezw. der stickstoffhaltigen organischen Stoffe, angezeigt werden.

Die für analytische Zwecke in dieser Beziehung wichtigen allgemeinen, bezw. allgemeineren Eigenschaften der organischen Verbindungen sind die folgenden:

1) Die in Wasser löslichen organischen Verbindungen wirken mit wenigen Ausnahmen reducirend auf Kaliumpermanganat ein und entfärben in Folge dessen die rothen Lösungen dieses Salzes.

Zwar werden dabei die organischen Verbindungen nur zum Theil mineralisirt, d. h. soweit ihr Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Betracht kommt, nur zum Theil zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff oxydirt.

Da gleiche Gewichsmengen der verschiedenen organischen Verbindungen zur vollständigen Mineralisirung verschiedene Mengen von Sauerstoff oder von dem den Sauerstoff übertragenden Salze Kaliumpermanganat bedürfen, und da ausserdem, gleiche Bedingungen vorausgesetzt, die Mineralisirung der organischen Körper durch Kaliumpermanganat durchaus nicht gleichartig verläuft und nicht immer vollständig erfolgt, so lässt sich aus der leicht bestimmbaren Menge Kaliumpermanganat, welche von den organischen Substanzen eines bestimmten Wasserquantums reducirt wird, nur im Allgemeinen schliessen, ob das betreffende Wasser viel oder wenig organische Stoffe enthält. Es kann nach den vorstehenden Erläuterungen nicht davon die Rede sein, dass einer bestimmten Menge Kaliumpermanganat unter allen Umständen ein bestimmter Gehalt des Wassers

an organischen Stoffen entspricht. Durch ein und dieselbe Menge reducirten Kaliumpermanganats werden in verschiedenen Wässern nur dann gleiche Mengen organischer Stoffe angezeigt, wenn die in den verschiedenen Wässern vorhandenen Gemische organischer Verbindungen gleichartige sind.

Wichtig ist, dass sowohl die mit Wasserdämpfen flüchtigen, als auch die in den Abdampfrückstand des Wassers übergehenden organischen Stoffe des Wassers reducirend auf Kaliumpermanganat einwirken.

2) Der Kohlenstoff derjenigen schwer flüchtigen, oder mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen, welche bei dem Abdampfen eines grösseren Wasserquantums auf ein geringes Volum zurückbleiben, lässt sich nahezu vollständig in leicht bestimmbare Kohlensäure überführen, wenn man die in der concentrirten Lösung vorhandenen organischen Stoffe einige Zeit mit einem Gemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt. Auf diesem Wege lässt sich der Kohlenstoffgehalt der in einem bestimmten Wasserquantum vorhandenen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Stoffe annähernd genau bestimmen. Da gleiche Gewichtsmengen verschiedener organischer Verbindungen wechselnde Mengen von Kohlenstoff enthalten, gestatten auch die Ergebnisse dieser Bestimmung nur einen allgemeineren Rückschluss auf die Menge der in dem untersuchten Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Stoffe.

3) Aus den in Wasser löslichen, stickstoffhaltigen, organischen Stoffen wird je nach ihrer Natur bei der Einwirkung einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung der Stickstoff mehr oder weniger vollständig als Ammoniak abgespalten. Da die verschiedenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen wechselnde Mengen von Stickstoff enthalten und die Abspaltung desselben als Ammoniak bei verschiedenen stickstoffhaltigen Körpern ungleichartig erfolgt, gestatten die leicht bestimmbaren Mengen von Ammoniak, welche bei Einwirkung einer alkalischen Kaliummanganatlösung aus den stickstoffhaltigen organischen Stoffen eines bestimmten Wasserquantums erhalten werden, ebenfalls nur einen bedingten Rückschluss, ob in dem untersuchten Wasser viel oder wenig stickstoffhaltige organische Stoffe vorkommen.

4) Der Kohlenstoff und Stickstoff der in dem Abdampfrückstande eines Wassers befindlichen organischen Stoffe lässt sich nach

bekannten Methoden der Elementar- und Gasanalyse bestimmen, wenn man Sorge getragen hat, dass in den Abdampfrückstand Kohlensäure, Salpetersäure und salpetrige Säure nicht übergehen können, und dass auch Ammoniak darin entweder gar nicht, oder in vorher genau ermittelter Menge enthalten ist.

Bei dem Einschlagen dieses Weges finden die mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen organischen Stoffe keine Berücksichtigung, und über die Menge der in den Abdampfrückstand übergehenden organischen, bezw. stickstoffhaltigen organischen Stoffe erhält man wiederum in dem im Vorstehenden mehrfach erläuterten Sinne nur einen allgemeineren und keineswegs bestimmten Aufschluss, da gleiche Gewichtsmengen verschiedener organischer, bezw. stickstoffhaltiger organischer Stoffe wechselnde Mengen von Kohlenstoff, bezw. von Kohlenstoff und Stickstoff, enthalten.

Aus den angestellten Betrachtungen erhellt, dass man unter Zuhülfenahme der sub 1, 2, 3 und 4 erläuterten allgemeinen oder allgemeineren Eigenschaften thatsächlich niemals dazu gelangt, die Gesammtmenge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe, bezw. die Menge der darin befindlichen stickstoffhaltigen organischen Substanzen, in demselben Sinne quantitativ zu bestimmen, wie sich in dem Wasser eine einzelne Mineralverbindung, z. B. Schwefelsäure, quantitativ bestimmen lässt, dass sich aber aus der quantitativen Bestimmung der obigen allgemeinen Eigenschaften doch wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Fragen ergeben, ob ein Wasser viel oder wenig organische Stoffe enthält und ob sich darunter viel stickstoffhaltige organische Körper befinden.

Da es sich bei der Wasseranalyse, wie wir bereits hervorgehoben haben, besonders um die Beantwortung dieser allgemeinen Fragen handelt, so ist die quantitative Bestimmung der sub 1, 2, 3 und 4 erläuterten, allgemeineren Eigenschaften von wesentlicher Bedeutung.

Wir beschreiben von den dazu in Vorschlag gebrachten Methoden im Folgenden diejenigen eingehend, welche sich nach unseren Erfahrungen bei der Wasseranalyse bewährt haben.

Wir werden in einem folgenden Capitel die Tragweite dieser Verfahren weiter beleuchten und im Anschluss daran erörtern, warum wir dieselben anderen, für die Zwecke der Wasseranalyse ebenfalls empfohlenen Methoden vorziehen.

1. Bestimmung der reducirenden Einwirkung der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat. (Bestimmung der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers.)

a) Methode von Kubel.

Man bestimmt dabei die Menge Kaliumpermanganat, welche durch die organischen Stoffe in einem abgemessenen Volum mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers bei zehn Minuten langem Sieden reducirt werden, oder die der verbrauchten Menge Kaliumpermanganat entsprechende, zur Oxydation der organischen Substanzen verwandte Menge Sauerstoff.

Ausführung des Versuches:

100 ccm des zu prüfenden Wassers, welche man mit einer Pipette oder besser, um das Einfliessen von Speichel zu verhüten, mit einer Maassflasche abgemessen hat, werden in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. zu 3 Vol.) und mit verdünnter, auf $^1/_{100}$ normale Oxalsäure eingestellter Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint und die Färbung auch bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem man zehn Minuten lang hat sieden lassen, setzt man 10 ccm (nöthigenfalls auch 20 ccm oder mehr) $^1/_{100}$ normaler Oxalsäure hinzu und titrirt die dadurch farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung.

Bei Wässern, welche stark mit organischen Substanzen verunreinigt sind, wie Sielwässern, Fabrikabwässern etc., verwendet man für den Versuch zweckmässiger eine geringere Menge Wassers und verdünnt mit destillirtem Wasser auf 100 ccm. Hat man — etwa bei der Untersuchung über die Wirkung von Klärungsverfahren auf den Gehalt an oxydirbaren, organischen Substanzen in Schmutzwässern — vergleichende Bestimmungen auszuführen, so muss man für die Proben der gereinigten wie der ungereinigten Wässer stets den gleichen Verdünnungsgrad anwenden, weil nur unter gleichartigen Verhältnissen gleichartige Resultate erzielt werden.

Die Oxydation der organischen Stoffe der meisten Wässer mittelst Kaliumpermanganat verläuft nicht glatt unter Bildung von

Mangansulfat und Kaliumsulfat, sondern in Folge mehr oder weniger unvollkommener Reduction des Chamäleons unter Abscheidung braunrother, aus Manganoxyden bestehender Niederschläge, besonders dann auch, wenn zu wenig Schwefelsäure vorhanden oder die Temperatur zu niedrig ist. Desshalb setzt man in jedem Falle nach der Oxydation einen solchen Ueberschuss an Oxalsäure hinzu, dass nicht nur die überschüssige Chamäleonlösung entfärbt, sondern auch jene Niederschläge wieder vollkommen in Lösung übergeführt werden.

Ueber den störenden Einfluss von Eisenoxydulverbindungen, Nitriten, Chloriden etc. vergleiche man die „Bemerkungen" zu diesem Capitel.

Berechnung: Die Grösse der Oxydirbarkeit eines Wassers wird entweder durch die zur Oxydation erforderliche Menge Kaliumpermanganat, oder die derselben entsprechende Menge (activen) Sauerstoffs ausgedrückt.

Zieht man von der Summe der bei einem Versuch hinzugesetzten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zur Oxydation der hinzugesetzten Menge Oxalsäurelösung erforderlichen Cubikcentimeter der Chamäleonlösung ab, so entspricht die Differenz den für die Oxydation der organischen Stoffe verbrauchten Cubikcentimetern dieser Lösung. Diese Differenz, auf $^1/_{100}$ normale Kaliumpermanganatlösung umgerechnet und mit **0,000316** bezw. **0,00008** multiplicirt, drückt den Oxydationswerth der zum Versuch benutzten Wassermenge als Kaliumpermanganat oder Sauerstoff in Grammen aus (da 1 ccm $^1/_{100}$ normaler Kaliumpermanganatlösung 0,000316 g $KMnO_4$ oder 0,00008 g verfügbaren Sauerstoffs enthält und $2\,KMnO_4 : 5\,O$ sich verhalten wie 316 : 80).

Beispiele:

9,9 ccm der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

1) 100 ccm Wasser Nr. I wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 15 ccm der obigen Chamäleonlösung versetzt und zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung vollständig entfärbt und gebrauchte bis zur schwachen Röthung noch 4,4 ccm Chamäleonlösung.

$$15 + 4{,}4 = 19{,}4;\ 19{,}4 - 9{,}9 = 9{,}5.$$

9,5 ccm obiger Chamäleonlösung entsprechen nach Gleichung $9{,}9 : 10 = 9{,}5 : x = 9{,}6$ ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäure- bezw. $^1/_{100}$ normaler Kaliumpermanganatlösung.

Für die Oxydation von 100 ccm des Wassers wurden daher verbraucht:

$$9{,}6 \times 0{,}000316 = 0{,}00303 \text{ g Kaliumpermanganat,}$$

oder:

$$9{,}6 \times 0{,}00008 = 0{,}000786 \text{ g Sauerstoff.}$$

Der Oxydationswerth von 100 000 Theilen Wasser entspricht somit:

3,03 Theilen Kaliumpermanganat,

oder:

0,77 Theilen Sauerstoff.

2) 20 ccm eines Schmutzwassers, auf 100 ccm mit destillirtem Wasser verdünnt, wurden nach dem Ansäuern mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zehn Minuten lang mit 50 ccm obiger Chamäleonlösung auf Siedetemperatur erhitzt. Nachdem durch einen Zusatz von 20 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung die Flüssigkeit wieder vollkommen farblos geworden war, wurden noch 17,5 ccm der Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung erfordert.

$$50 + 17{,}5 = 67{,}5;\ 67{,}5 - (2 \times 9{,}9) = 47{,}7.$$

47,7 ccm obiger Chamäleonlösung entsprechen nach Gleichung: $9{,}9 : 10 = 47{,}7 : x = 48{,}2$ ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäure- bezw. $^1/_{100}$ normaler Kaliumpermanganatlösung.

Für die Oxydation von 20 ccm des Schmutzwassers wurden daher verbraucht:

$$48{,}2 \times 0{,}000316 = 0{,}015231 \text{ g Kaliumpermanganat,}$$

oder:

$$48{,}2 \times 0{,}00008 = 0{,}003696 \text{ g Sauerstoff.}$$

Der Oxydationswerth von 100 000 Theilen des Schmutzwassers entspricht somit:

$$\frac{0{,}015231 \times 100\,000}{20} = 76{,}15 \text{ Theilen Kaliumpermanganat,}$$

oder:

$$\frac{0{,}003696 \times 100\,000}{20} = 18{,}48 \text{ Theilen Sauerstoff.}$$

b) Methode von Schulze.

Dieses Verfahren ermittelt ebenfalls die Menge Kaliumpermanganat, welche durch die in einem abgemessenen Wasservolum vorhandenen organischen Stoffe bei kurzem Erhitzen reducirt wird; nur bewirkt man dabei die Oxydation der organischen Substanzen zuerst in alkalischer Lösung und führt den Process in saurer Lösung zu Ende.

Ausführung der Bestimmung:

Man misst 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit einer Pipette oder besser, um das Einfliessen von Speichel vollständig auszuschliessen, mit einer Maassflasche ab, lässt dieselben in einen circa 300 ccm fassenden, wohl gereinigten Kolben fliessen und setzt $^1/_2$ ccm Natronlauge (1:2) und 10 ccm, bei stark verunreinigten Wässern 15 ccm, verdünnter, mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titrirter Chamäleonlösung hinzu. Man erhitzt und hält die Flüssigkeit etwa zehn Minuten lang im Sieden, lässt sodann auf 50 bis 60° erkalten und fügt 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 3 Vol.)

und 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung hinzu. Den Zusatz der Chamäleonlösung bei Beginn des Versuches regulirt man so, dass die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure noch deutlich roth gefärbt erscheint. Die Färbung wird durch die hinzugesetzte Oxalsäure nach kurzer Zeit zerstört; Umschütteln und gelindes Erwärmen beschleunigen die Entfärbung. Erst wenn die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, lässt man neue Mengen der Chamäleonlösung hinzufliessen und fährt damit fort, bis ein Tropfen dieser Lösung eine mindestens fünf Minuten andauernde schwache Röthung der Flüssigkeit hervorruft.

Bei der Aehnlichkeit der Verfahren von Kubel und von Schulze gestaltet sich auch die Deutung der analytischen Befunde ganz analog. Daher gelten die zu der ersteren Methode bezüglich der Berechnung der Versuchsresultate gemachten Ausführungen, sowie die daselbst mitgetheilten Beispiele mutatis mutandis auch für die Methode von Schulze.

2. Bestimmung des Kohlenstoffs in den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen des Wassers.

Nach Wolff, Degener und Herzfeld.

Der Kohlenstoff der in Wasser gelösten nicht flüchtigen organischen Substanzen lässt sich vollständig in leicht bestimmbare Kohlensäure überführen, wenn man die concentrirte Lösung der organischen Verbindungen nach Zusatz von einem Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure längere Zeit erhitzt.

Wolff[1]) hat dieses Verhalten zur Bestimmung des Kohlenstoffs der Humussubstanzen benutzt, und Degener[2]) hat darauf ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs der in verunreinigten Wässern vorhandenen organischen Substanzen begründet, welches Degener und Maercker[3]) bei einer ausgedehnten amtlichen Untersuchung von Fabrikwässern mit Erfolg in Anwendung gebracht haben. Die Degener'sche Methode ist von A. Herzfeld[4])

[1]) Siehe Paul Degener, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1882, S. 64.

[2]) loc. cit.

[3]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1884. Beilage zum Augustheft.

[4]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1886, Septemberheft, S. 754 und Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (1886) **19**, 2618.

durch Beseitigung des nachtheiligen Einflusses, welchen Chloride dabei ausübten, wesentlich verbessert und dadurch zu einem praktischen, bei der Wasseranalyse allgemein anwendbaren Verfahren umgestaltet worden.

Ausführung der Bestimmung:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine wohl gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus durch einen Glasstöpsel verschliessbar ist und welche von dem angewandten Wasserquantum bis zu zwei Dritttheilen angefüllt wird. Der ausgezogene und an der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden (vergl. Fig. 12, Seite 126).

Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler. Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen beim Destilliren vermieden. Man erhitzt die Retorte in der S. 123 beschriebenen Weise direct mit einem Dreibrenner und destillirt je nach der angewandten Wassermenge 250 bis 700 ccm ab.

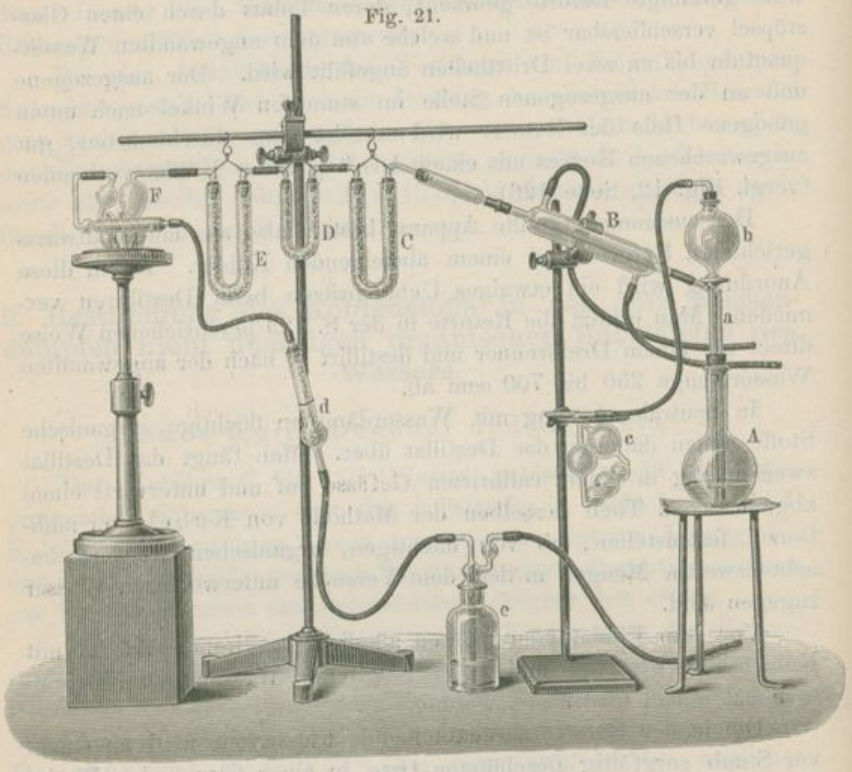
In neutraler Lösung mit Wasserdämpfen flüchtige, organische Stoffe gehen dabei in das Destillat über. Man fängt das Destillat zweckmässig in einem calibrirten Gefässe auf und unterwirft einen abgemessenen Theil desselben der Methode von Kubel, um additionell festzustellen, ob von flüchtigen, organischen Körpern beachtenswerthe Mengen in dem dem Versuche unterworfenen Wasser zugegen sind.

Vor dem Eindampfen müssen alkalisch reagirende Wässer mit Kohlensäure gesättigt und sauer reagirende Wässer mit Natriumcarbonat genau neutralisirt werden.

Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird an einem vor Staub sorgfältig geschützten Orte in einer Glas- oder Platinschale auf dem Dampfbade auf ca. 15 ccm eingedampft. Die concentrirte Lösung bringt man in den ca. 250 bis 300 ccm fassenden Kolben *A* des umstehend abgebildeten Apparates. Die inzwischen wohl verschlossen bei Seite gestellte Retorte, sowie die Abdampfschale spült man zusammen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure auf 3 Vol. Wasser) sorgfältig aus und vereinigt die Waschflüssigkeit mit der in dem Kolben *A* befindlichen Lösung. Die durch die hinzugefügte Schwefelsäure aus den Carbonaten des Wassers in Freiheit gesetzte Kohlensäure

wird durch Erwärmen der Flüssigkeit auf ca. 50°, Umschwenken des Kolbens und mehrfaches Aussaugen der darin befindlichen Luft ausgetrieben und vollständig entfernt. Unter den angegebenen Bedingungen ist das Entweichen leicht flüchtiger, organischer Säuren nicht zu befürchten. Man lässt den Kolben *A* nebst Inhalt erkalten, fügt 10 g fein gepulvertes Kaliumbichromat hinzu und schaltet den Kolben *A* alsbald in den Apparat ein. Die Einrichtung desselben ist aus der Zeichnung leicht ersichtlich. Der Kolben *A* wird mit

Fig. 21.



einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung steckt das in die Flüssigkeit des Kolbens *A* eintauchende Thermometer *a*. In der zweiten Durchbohrung befindet sich der Kugeltrichter *b*, dessen Abflussrohr ebenfalls bis nahe an den Boden des Kolbens *A* reicht und dessen obere Oeffnung mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen ist.

In der Durchbohrung dieses Stopfens steckt ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches durch einen Kautschukschlauch mit dem Kaliapparate *c* verbunden ist. Dieser Apparat hat den Zweck, Luft,

welche im Verlaufe des Versuches durch den Hauptapparat gezogen wird, von Kohlensäure zu befreien.

In die dritte Durchbohrung des auf dem Kolben *A* sitzenden Stopfens ist das unter einem stumpfen Winkel gebogene Kühlrohr des Kühlers *B*, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, eingefügt. Der aufsteigende Kühler *B* ist mit dem U-Rohr *C*, dieses mit dem U-Rohr *D*, dieses mit dem U-Rohr *E* und dieses mit dem Kaliapparate *F* verbunden. Die U-Rohre *C* und *E* sind 16 cm hoch und ca. 14 mm weit, *D* ist ca 9 cm hoch und 10 mm weit. *C* und *E* sind mit Chlorcalcium gefüllt. Man leitet durch die U-Rohre *C* und *E* vor dem Einschalten in den Apparat abwechselnd einen Strom von Kohlensäure und trockener Luft, um etwa vorhandenes basisches Calciumchlorid mit Kohlensäure zu sättigen und die überschüssige Kohlensäure daraus wieder zu verdrängen. Das U-Rohr *D* ist mit grobkörnig gepulvertem, metallischem Antimon gefüllt.

C und *E* dienen dazu, das in dem Kühler *B* nicht condensirte Wasser zurückzuhalten, und das gepulverte Antimon in *D* hat den Zweck, freies Chlor zu binden, welches sich bei Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf vorhandene Chloride entwickelt. Es empfiehlt sich, das Antimon in *D* nach wiederholtem Gebrauch mit Königswasser [1]) kurze Zeit anzuätzen, mit Salzsäure zu waschen und schliesslich rasch zu trocknen, damit das Absorptionsvermögen des Antimons für freies Chlor nicht abgeschwächt werde.

Der mit dem üblichen Kalirohr versehene, mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1,3 beschickte Kaliapparat *F* ist gewogen und dient zur Aufnahme der während des Versuches entwickelten Kohlensäure. Das damit verbundene Glasrohr *d* ist im oberen Theile mit Chlorcalcium und im unteren Theile mit Kalistücken gefüllt; es soll verhindern, dass von aussen Kohlensäure und Wasserdämpfe rückwärts in den gewogenen Kaliapparat gelangen.

Mit dem Glasrohr *d* schliesst der Apparat ab, so lange dadurch nicht Luft gezogen wird. Soll das geschehen, so verbindet man *d* mit der Waschflasche *e*, welche concentrirte Schwefelsäure enthält und durch einen Kautschukschlauch mit einem Aspirator, bezw. der Wasserluftpumpe, in Verbindung steht.

Nachdem man in der beschriebenen Weise den Kolben *A* beschickt hat, bringt man 50 bis 60 ccm eines Gemisches aus 3 Vol.

---

[1]) 1 Theil reine Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht, gemischt mit 4 Theilen reiner Salzsäure von 1,10 Volumgewicht.

reiner, concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser in den Kugeltrichter *b*, setzt den Stopfen auf denselben, öffnet den Glashahn und lässt die Schwefelsäure allmählich in den Kolben *A* fliessen. Man hält die Temperatur der darin befindlichen Flüssigkeit während einer halben Stunde auf 50 bis 55° und steigert das Erhitzen während der zweiten halben Stunde allmählich bis zum Sieden der Flüssigkeit, was man 5 bis 10 Minuten andauern lässt. Alsdann verbindet man *d* mit *e*, saugt zehn Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, schaltet den Kaliapparat *F* aus und bestimmt nach 20 Minuten die Gewichtszunahme desselben, woraus sich unmittelbar die Menge Kohlensäure ergiebt, welche aus den mit Wasserdämpfen in neutraler Lösung nicht flüchtigen, organischen Substanzen des untersuchten Wassers entstanden ist.

Berechnung: Multiplicirt man das so festgestellte Gewicht der Kohlensäure mit 0,273 ($C:CO_2 = 12:44 = 0,273$), so erhält man das Gewicht des Kohlenstoffs, welcher in den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, organischen Substanzen der zum Versuche verwandten Wassermenge enthalten war.

Beispiele.

1) 1000 ccm Wasser Nr. XL lieferten bei dem Concentriren durch Destillation ein Destillat, von welchem die zuerst übergegangenen 100 ccm 0,24 Theile Kaliumpermanganat reducirten oder 0,06 Theile Sauerstoff aufnahmen. Die späteren Antheile des Destillats wirkten auf Kaliumpermanganat nicht mehr ein.

Das Wasser Nr. XL enthält demnach kleine Mengen von in neutraler Lösung flüchtigen, organischen Verbindungen.

Die obige Wasserprobe lieferte nach dem in vorgeschriebener Weise ausgeführten Eindampfen auf ca. 15 ccm bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 0,087 g Kohlensäure.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in 100000 Theilen des Wassers befindlichen organischen Substanzen enthalten demnach

$$\frac{0,087 \times 0,273 \times 100000}{1000} = 2,37 \text{ Theile Kohlenstoff.}$$

Für die Zwecke eines später anzustellenden Vergleiches bemerken wir weiter, dass die organischen Substanzen in 100000 Theilen des Wassers Nr. XL in saurer Lösung (nach Kubel geprüft) direct 2,62 Theile Kaliumpermanganat reducirten oder 0,66 Theile Sauerstoff zur Oxydation bedurften.

2) 1000 ccm Wasser Nr. XLI lieferten bei dem Concentriren durch Destillation ein Destillat, welches auf Kaliumpermanganat nicht reducirend wirkte.

Das Wasser Nr. LXI enthält daher, soweit die Chamäleonprobe darüber Auskunft giebt, keine in neutraler Lösung flüchtigen, organischen Verbindungen.

Die obige Wasserprobe lieferte nach dem in vorgeschriebener Weise ausgeführten Eindampfen auf ca. 15 ccm bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 0,025 g Kohlensäure.

Die mit Wasserdämpfen in neutraler Lösung nicht flüchtigen, in 100000 Theilen des Wassers Nr. XLI befindlichen organischen Substanzen enthalten demnach

$$\frac{0{,}025 \times 0{,}273 \times 100000}{1000} = 0{,}68 \text{ Theile Kohlenstoff.}$$

Für die Zwecke eines später anzustellenden Vergleiches bemerken wir weiter, dass die organischen Substanzen in 100000 Theilen des Wassers Nr. XLI 1,70 Theile Kaliumpermanganat reducirten, bezw. 0,43 Theile Sauerstoff zur Oxydation erforderten.

3. Bestimmung des durch eine alkalische Kaliummanganatlösung aus den stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers abspaltbaren Ammoniaks. (Bestimmung des Albuminoidammoniaks.)

Nach Wanklyn, Chapman und Smith[1]).

Dieses Verfahren ist auf die in der Einleitung zu den „Bestimmungen der organischen Substanzen" bereits erwähnte Eigenschaft der stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen begründet, unter der Einwirkung einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung je nach ihrer Natur den darin vorhandenen Stickstoff mehr oder weniger vollständig in der Form von Ammoniak abzugeben.

Man verbindet die Bestimmung des Albuminoidammoniaks zweckmässig mit der Bestimmung des im Wasser vorhandenen, fertig gebildeten Ammoniaks durch Destillation nach Miller.

Ausführung des Versuches:

500 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine mit grösster Sorgfalt gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus mit einem Glasstöpsel verschliessbar ist und welche bis zu zwei Dritttheilen von dem obigen Wasservolum angefüllt wird. Der ausgezogene und an der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler (vergl. Fig. 12, Seite 126). Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen der Flüssigkeit beim Destilliren vermieden. Man setzt 3 ccm ammoniakfreie

[1]) Journ. Chem. Soc. N. S. 5, 591. Siehe auch J. Alfred Wanklyn, Water-Analysis, London, Trübner & Co., Ludgate Hill.

Natriumcarbonatlösung hinzu und destillirt so schnell wie möglich, indem man die Retorte direct mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Um ein Zerspringen der Retorte zu verhüten, darf die Flamme nur den mit Wasser erfüllten Theil der Retorte berühren; auch empfiehlt es sich, die Flamme anfangs hin und her zu bewegen und von Zeit zu Zeit das an den kalten Aussenflächen der Retorte condensirte Wasser mit einem Tuche zu entfernen. Das Destillat wird in zwei engen Cylindern aus farblosem Glase aufgefangen, welche durch 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe (16 bis 18 cm) angefüllt werden und an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind. Sobald der zweite Cylinder vollgelaufen ist, unterbricht man für einige Augenblicke die Destillation. Die beiden Cylinder enthalten die gesammte Menge fertig gebildeten Ammoniaks, welches in den zum Versuche angewandten 500 ccm Wasser vorhanden ist und nach der S. 123 abgedruckten Anleitung bestimmt werden kann.

Man entfernt von der Retorte den Glasstöpsel, steckt durch den Tubus einen sorgfälltig gesäuberten Glastrichter, giesst unter gelindem Umschütteln der Retorte 50 ccm der stark alkalischen Kaliummanganatlösung, deren Bereitung unter „Reagentien und titrirte Lösungen“ genau beschrieben ist, ein, setzt den Glasstöpsel auf und destillirt schnell von Neuem 150 ccm über. Man fängt dieselben in einem Cylinder, welcher bei 100 ccm, und in einem zweiten Cylinder, welcher bei 50 ccm mit einer Marke versehen ist, auf. Gewöhnlich gehen in den zweiten Cylinder bestimmbare Mengen von Ammoniak nicht mehr über. Ist das der Fall, so müssen weitere 50 ccm Flüssigkeit übergetrieben werden, welche man verwendet, um zu constatiren, dass die angestrebte Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu Ende gekommen ist.

Das Ammoniak wird auch in diesem Destillat colorimetrisch mittelst Nessler'scher Lösung nach der Seite 123 abgedruckten Vorschrift bestimmt.

Beispiel.

Von 500 ccm Wasser Nr. XXXVIII wurden nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung 200 ccm und später, nach dem Hinzufügen der alkalischen Kaliummanganatlösung, 150 ccm abdestillirt.

In den zuerst erwähnten 200 ccm des Destillates wurden auf colorimetrischem Wege 0,09 mg Ammoniak gefunden.

100 000 Theile Wasser Nr. XXXVIII enthalten daher

$$\frac{0{,}00009 \times 100\,000}{500} = 0{,}018 \text{ Theile fertig gebildeten Ammoniaks.}$$

In den später übergegangenen 150 ccm des Destillates wurden 0,13 mg Ammoniak gefunden.

Die in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XXXVIII enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe liefern danach

$$\frac{0{,}00013 \times 100000}{500} = 0{,}026 \text{ Theile Albuminoidammoniak.}$$

4. Bestimmung des Stickstoffs in den in dem Abdampfrückstande des Wassers vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen, nach Varrentrapp und Will[1]).

Für die Wasseranalyse modificirt von Dittmar und Robinson[2]).

Der Stickstoff der in dem Abdampfrückstande vorhandenen stickstoffhaltigen, organischen Substanzen lässt sich durch Glühen mit Natronkalk in leicht bestimmbares Ammoniak überführen; nur hat man Sorge zu tragen, dass bei diesem Process nicht Ammoniak entwickelt wird, welches anderen Quellen entstammt. Man hat daher mit grösster Peinlichkeit darauf zu achten, dass die bei der nachstehenden Methode in Anwendung kommenden Reagentien selbst nicht Spuren von Ammoniak enthalten, und muss ausserdem Vorkehrungen treffen, welche verhindern, dass fertig gebildetes Ammoniak, sowie Salpetersäure und salpetrige Säure in den Abdampfrückstand übergehen. Etwa vorhandenes, fertig gebildetes Ammoniak wird, indem man aus der zu untersuchenden Wasserprobe nach Zusatz von wenig Natriumcarbonat einen Theil abdestillirt, entfernt und kann im Destillat (siehe Methode von Miller, S. 122) alsbald colorimetrisch bestimmt werden. In der durch Abdestilliren concentrirten Flüssigkeit werden etwa vorhandene Nitrate und Nitrite durch Erwärmen mit schwefliger Säure und Eisenchlorid zerstört, und dabei wird gleichzeitig die Kohlensäure aus den Carbonaten des Wassers ausgetrieben.

Ausführung der Bestimmung:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers (für Schmutzwässer genügen meist 100 bis 300 ccm) werden in eine wohl gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus durch einen Glasstöpsel verschliessbar ist und welche von dem angewandten Wasserquantum bis zu zwei Dritttheilen angefüllt wird. Der ausgezogene und an

[1]) Ann. Chem. Pharm. 39, 257.
[2]) Chem. News 1877, 36, 26.

der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden.

Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler (vergl. Fig. 12, Seite 126). Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen beim Destilliren vermieden. Man fügt 3 ccm ammoniakfreie Natriumcarbonatlösung hinzu und erhitzt die Retorte auf die Seite 261 beschriebene Weise direct mit einem Dreibrenner. Man destillirt je nach der angewandten Wassermenge 250 bis 700 ccm über und verwerthet, wie schon bemerkt, das Destillat zweckmässig zur colorimetrischen Bestimmung des in dem Wasser vorhandenen fertig gebildeten Ammoniaks.

Zu der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit setzt man 30 ccm einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure und nach fünf Minuten einige Tropfen Eisenchlorid. Man erhitzt 20 Minuten lang gelinde, so dass ein Ueberdestilliren nicht stattfindet, fügt eine kleine Menge reinen, käuflichen Natriumsulfits hinzu, um etwa erzeugte Schwefelsäure zu binden, bringt den Retorteninhalt unter sorgfältigem Ausschwenken der Retorte mit der sauren Flüssigkeit, sowie mehrfachem Nachspülen mit destillirtem Wasser in eine Glas- oder Platinschale und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne. Sollten die Resultate anderweitiger, mit dem betreffenden Wasser angestellter Versuche voraussehen lassen, dass sich dabei ein nur geringer Rückstand ergiebt, so setzt man, noch ehe das Eindampfen ganz zu Ende gekommen ist, eine kleine Menge eines von jeder Spur Ammoniak freien Salzes, Kaliumsulfat, geschmolzenes Natriumcetat u. s. f. hinzu, um den Abdampfrückstand zu vergrössern[1]).

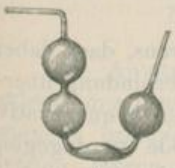
Man zieht alsdann ein 40 bis 44 cm langes, enges Verbrennungsrohr an der einen Seite zu einer nach aufwärts gebogenen Spitze aus, füllt das hintere Ende auf eine Strecke von 8 cm mit frisch ausgeglühtem, von Stickstoffverbindungen, namentlich Salpetersäure, völlig freiem Natronkalk, löst den Abdampfrückstand mittelst eines

---

[1]) Nach C. Arnold eignet sich für die Stickstoffbestimmung im Varrentrapp-Will'schen Apparate besonders ein aus gleichen Gewichtstheilen bestehendes Gemisch von wasserfreiem, essigsaurem (besser ameisensaurem) Natron, Natriumthiosulfat und Natronkalk, welches zumal bei der Analyse von Nitraten, Nitriten, Nitritverbindungen, organischen Basen, Hydrazin- und Azoverbindungen befriedigende Resultate ergab. Zeitschrift für analytische Chemie **22**, 437; **24**, 451; siehe auch Vortmann, Anl. zur chem. Analyse organischer Stoffe, Leipzig und Wien 1891, S. 40.

sauberen Spatels möglichst von den Wandungen des Gefässes los, mischt denselben mit Natronkalk[1]), bringt das Gemisch in das Verbrennungsrohr, spült die Abdampfschale wiederholt mit Natronkalk aus, füllt das Verbrennungsrohr schliesslich mit letzterem an und legt einen Pfropfen von frisch ausgeglühtem Asbest vor. Man stellt durch vorsichtiges Klopfen eine freie Rinne her und verbindet das Rohr sodann mit dem bei den Stickstoffbestimmungen nach Varrentrapp und Will gewöhnlich gebrauchten Absorptionsapparate von der Form A (Fig. 22), oder einer Peligot'schen Kugelröhre von der Form B (Fig. 23).

Fig. 22.



A.

Fig. 23.

B.

Der eine oder andere Apparat wird mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser gefüllt, welches man mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert hat. Das ausgezogene, hintere Ende des Verbrennungsrohres wird durch einen Kautschukschlauch mit der mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Waschflasche eines constanten Wasserstoffentwickelungsapparates verbunden, worauf man die Luft aus dem Apparate vollständig durch Wasserstoff verdrängt. Sobald dies geschehen ist, erhitzt man das Verbrennungsrohr in einem schwachen Wasserstoffstrome, von vorn nach hinten fortschreitend, zum Glühen.

Nach Beendigung dieser Operation entleert man den Inhalt des vorgelegten Absorptionsgefässes in einen Cylinder, welcher bei 100 ccm eine Marke trägt, spült wiederholt mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser nach, neutralisirt mit ammoniakfreier Natronlauge, füllt bis zur Marke mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf und bestimmt den Ammoniakgehalt der in dem Cylinder enthaltenen Flüssigkeit colorimetrisch nach der Seite 123 abgedruckten Anleitung.

Es bedarf wohl kaum eines besonderen Hinweises darauf, dass bei der Untersuchung stickstoffreicher (Schmutz-) Wässer, welche erhebliche Mengen von Ammoniak liefern können, letzteres auch als Platinsalmiak gewichtsanalytisch, oder unter Vorlegen einer abgemessenen Menge titrirter Säure maassanalytisch nach den Seite 128 gegebenen Vorschriften bestimmt werden kann.

Der Stickstoffgehalt der meisten stickstoffhaltigen, organischen Substanzen ist nicht sehr bedeutend und tritt gewöhnlich hinter den

[1]) Der Natronkalk darf, mit überschüssigem Zucker gemischt, selbst nicht Spuren von Ammoniak entwickeln.

Kohlenstoffgehalt dieser Körper weit zurück. Aus diesem Grunde liefert bei der Wasseranalyse die Bestimmung des organischen Stickstoffs in der Regel viel niedrigere Werthe, als die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs. Selbst wenn man in Wässern, welche reichliche Mengen organischer Verunreinigungen enthalten, den organischen Stickstoff bestimmt, handelt es sich in der Mehrzahl der Fälle um sehr kleine analytische Zahlen.

Es ist ein Vorzug des soeben erläuterten Verfahrens, dass dabei der organische Stickstoff in Ammoniak, also eine Verbindung übergeführt wird, von welcher man minimale Mengen genau quantitativ bestimmen kann. Ein Nachtheil der obigen Methode ist dagegen der Umstand, dass die dabei in Anwendung kommenden Reagentien nur schwierig völlig frei von jeder Spur von Ammoniak zu erhalten sind; auch gelingt es nur bei sorgfältigstem Arbeiten, zu verhüten, dass von aussen auf andere Weise, z. B. von den benutzten Apparaten her, Spuren von Ammoniak in das zum Versuche benutzte Wasser gelangen. Es ist daher unumgänglich nothwendig, durch einige blind durchgeführte Bestimmungen das Nichtvorhandensein dieser Fehlerquellen zu constatiren, bevor man die erhaltenen Resultate als zuverlässige ansprechen darf.

Berechnung: Multiplicirt man das auf die angegebene Weise ermittelte Gewicht des Ammoniaks mit 0,823 ($N : NH_3 = 14 : 17 = 0{,}823$), so ergiebt sich der Stickstoffgehalt der in der benutzten Wasserprobe enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe. Denselben berechnet man für 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

500 ccm Wasser Nr. XLII lieferten 250 ccm eines Destillates, in welchem 0,105 mg Ammoniak gefunden wurden.

100000 Theile des betreffenden Wassers enthalten daher

$$\frac{0{,}000105 \times 100000}{500} = 0{,}021 \text{ Theile fertig gebildeten Ammoniaks.}$$

Aus dem Abdampfrückstande der obigen 500 ccm Wasser wurden bei der Verarbeitung der soeben erläuterten Verfahren 0,185 mg Ammoniak gewonnen.

Die in 100000 Theilen des Wassers Nr. XLII vorhandenen nicht flüchtigen, stickstoffhaltigen, organischen Stoffe enthalten daher

$$\frac{0{,}000185 \times 0{,}823 \times 100000}{500} = 0{,}03 \text{ Theile Stickstoff.}$$

5. Bestimmung des Gesammtstickstoffs der in Schmutzwässern enthaltenen organischen, stickstoffhaltigen Substanzen und des Ammoniaks.

Nach Kjeldahl's Methode[1]).

Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des in einzelnen organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen, oder in Gemengen organischer Substanzen enthaltenen Stickstoffs ist in den letzten Jahren eine ganz allgemeine geworden und auch für die Wasseranalyse empfohlen worden. Da es jedoch fast unmöglich ist, die zur Ausführung erforderlichen Reagentien dauernd völlig frei von Spuren von Ammoniak zu erhalten, so eignet sich das Verfahren nur für die Analyse von Wässern mit relativ hohem Stickstoffgehalt, bei welchen das Hinzutreten geringer, den Reagentien entstammender Ammoniakmengen für das Resultat der Bestimmungen ohne Bedeutung ist, also hauptsächlich für stickstoffreiche Schmutzwässer, wie städtische Canalwässer u. dergl.

Die Methode beruht im Wesentlichen darauf, dass beim längeren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur, zumal unter Zugabe die Oxydation beschleunigender und vervollständigender Mittel, wie Kaliumpermanganat, Kupferoxyd, Quecksilber etc., der Stickstoff der meisten organischen Verbindungen mehr oder minder vollkommen als Ammoniak abgespalten wird, welches, nach Uebersättigen der schwefelsauren Lösung mit Alkali, abdestillirt und in titrirter Säure aufgefangen wird.

Die für die Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungen entnommenen Wasserproben werden zweckmässig, womöglich gleich am Orte der Entnahme, mit einer kleinen, abgemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dadurch wird einerseits, wenn die Wässer nicht alsbald zur Untersuchung gelangen können, das Eintreten von Fermentationsprocessen wirksam verhindert[2]), andererseits werden freies Ammoniak, sowie mit Wasserdämpfen flüchtige, organische, stickstoffhaltige Basen gebunden, welche beim Eindampfen der Wässer sich verflüchtigen und somit der Stickstoffbestimmung sich entziehen würden.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 366.

[2]) Siehe: Proskauer und Zülzer, Zeitschrift für Hygiene 7 (1889), 216.

Durch den bei dem Kjeldahl'schen Verfahren stattfindenden Oxydationsprocess wird unter der Mitwirkung von organischen Substanzen auch Salpetersäure mehr oder weniger vollständig in Ammoniak übergeführt. Wenn es sich daher um die Untersuchung von Wässern handelt, welche mehr als Spuren von Nitraten und Nitriten enthalten, so müssen diese entfernt werden, bevor man zur eigentlichen Ausführung der Kjeldahl'schen Methode schreitet.

Ausführung der Methode:

300 bis 500 ccm des mit 5 bis 10 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wassers werden in einem Kolben von ungefähr doppelt so grossem Rauminhalte durch lebhaftes Kochen auf circa 100 ccm eingeengt und hierauf in einen etwa 300 ccm fassenden Rundkolben aus starkem Kaliglas, mit nicht zu langem Halse und mit möglichst kreisrunder Oeffnung, quantitativ übergeführt. Sind in dem Wasser mehr als Spuren von Nitraten zugegen, so setzt man jetzt 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von schwefliger Säure und nach fünf Minuten einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und erwärmt etwa 20 Minuten lang im Dampfbade. Man erhitzt alsdann wieder zum Sieden und dampft weiter bis zur Syrupsconsistenz der Flüssigkeit ein. Man giebt nun 20 ccm eines aus reiner, concentrirter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd bestehenden „Säuregemisches" (siehe Reagentien), 0,05 g Kupferoxyd (oder 0,12 g wasserfreies Kupfersulfat) und 5 Tropfen einer vierprocentigen Platinchloridlösung[1]) hinzu, stellt den Kolben etwas schräg auf ein Drahtnetz, verschliesst die Oeffnung mittelst einer gestielten Glaskugel oder eines unten zugeschmolzenen Glastrichterchens und erhitzt ganz allmählich zum Sieden. Zuerst entweichen noch Wasserdämpfe nebst schwefliger Säure und Schwefelsäure, später, an den schweren Dämpfen erkennbar, zum grössten Theil nur noch Schwefelsäure. Man regelt das Erhitzen nun derart, dass die Säuredämpfe sich an den kühleren, oberen Theilen des Kolbenhalses condensiren und wieder zurückfliessen, wobei die beim Schäumen der Flüssigkeit gehobenen Kohletheilchen und Krusten wieder heruntergespült werden. Gleichzeitig achtet man darauf, dass der Kolben mit der Flamme nie direct in Berührung kommt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit rein grün geworden ist; beim

---

[1]) Nach Vorschlag von Ulsch, Zeitschrift für analyt. Chemie 25, 579. Man nehme nicht mehr Platinchloridlösung, als vorgeschrieben und steigere die Temperatur nicht zu rasch, weil bei einer zu stürmischen Oxydation Verluste an Stickstoff eintreten könnten.

Erkalten scheiden sich die in der heissen Säure gelösten Salze wieder aus und die Flüssigkeit erscheint dann farblos. Durchschnittlich ist der Oxydationsprocess in ein bis zwei Stunden beendigt. Nach dem Erkalten lässt man in dünnem Strahl 80 ccm destillirten, ausgekochten Wassers hinzufliessen, giebt einige Zinkschnitzel in den Kolben, um beim Kochen ein Stossen der Flüssigkeit zu verhindern, und übersättigt mit 100 ccm einer durch Auskochen von Ammoniak befreiten Natronlauge vom spec. Gewicht 1,36. Man verbindet den Kolbenhals ohne Verzug mit der Seite 165 beschriebenen Destillirvorrichtung (Fig. 15) und destillirt nach der daselbst gegebenen Vorschrift die Hälfte der Flüssigkeit ab. Das Destillat wird in einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ (oder $^1/_{20}$) normaler Schwefelsäure unter Zusatz eines für die Ammoniaktitration geeigneten Indicators, wie Lackmus, Cochenille, Methylorange, Congoroth, mit $^1/_{10}$ ($^1/_{20}$) normaler Kalilauge zurücktitrirt.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure entspricht 0,0017 g Ammoniak oder 0,0014 g Stickstoff.

Zieht man von der Anzahl der vorgelegten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure die Zahl der für die Zurücktitration der überschüssigen Säure erforderlichen Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Kalilauge ab und multiplicirt die Differenz mit **0,0014**, so erfährt man den Stickstoffgehalt der zu dem Versuch benutzten Wassermenge. Denselben berechnet man für 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

500 ccm eines städtischen Canalwassers, in obiger Weise behandelt, lieferten so viel Ammoniak, dass von den vorgelegten 30 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure noch 17,7 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zur Neutralisation erforderlich waren. Die 500 ccm des Canalwassers enthielten somit:

$$30 - 17{,}7 = 12{,}3;\ 12{,}3 \times 0{,}0014 = 0{,}01722 \text{ g Stickstoff.}$$

100000 Theile Canalwassers enthielten demnach

$$\frac{0{,}01722 \times 100\,000}{500} = 3{,}44 \text{ Theile Stickstoff.}$$

Die Titration geringer Mengen von Ammoniak ist mit einiger Unsicherheit verbunden, die sich aber durch einige Uebung beseitigen lässt. Denjenigen, welche hierbei auf Schwierigkeiten stossen, empfehlen wir den ursprünglich von Kjeldahl[1]) eingeschlagenen, allerdings umständlicheren Weg, welcher die alkalimetrische Bestimmung in eine jodometrische verwandelt. Nach dem Ueberdestilliren und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Säure bestimmt Kjeldahl die durch Ammoniak nicht neutralisirten An-

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 22, 366.

theile der Säure, indem er die Flüssigkeit mit einem Gemisch aus Jodkalium und jodsaurem Kalium versetzt, aus welchem durch freie Säure, HR, nach der Formelgleichung:

$$6\,HR + 5\,KaJ + KaJO_3 = 6\,KaR + 3\,H_2O + 6\,J$$

genau die äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.

Zu dem noch sauren, erkalteten Destillat giebt man 0,4 g Jodkalium und 0,1 g Kaliumjodat. Nach ein bis zwei Stunden[1]) titrirt man unter Zusatz von Stärkelösung das ausgeschiedene Jod mit einer auf $^1/_{10}$ normale Jodlösung eingestellten Natriumthiosulfatlösung.

Berechnung: Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung zeigt die nach Beendigung der Destillation noch vorhandenen Cubikcentimeter freier Säure an. Zieht man diese von der Anzahl der vorgelegten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ab und multiplicirt die Differenz mit **0,0014**, so erhält man den Stickstoffgehalt der zum Versuch verwandten Wassermenge.

Beispiel.

500 ccm eines Schmutzwassers wurden in obiger Weise behandelt und das Ammoniak in 30 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure aufgefangen. Nach Zusatz von 0,4 g Kaliumjodid und 0,1 g Kaliumjodat wurde nach Ablauf von zwei Stunden unter Zusatz von Stärkelösung das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung gemessen und 25,9 ccm der letzteren bis zum Verschwinden der blauen Färbung verbraucht. Da diese ebenso vielen Cubikcentimetern freier Säure äquivalent sind, so wurden von dem überdestillirten Ammoniak $30 - 25{,}9 = 4{,}1$ ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure gebunden, entsprechend

$$4{,}1 \times 0{,}0014 = 0{,}00574 \text{ g Stickstoff.}$$

100 000 Theile des Schmutzwassers enthielten sonach

$$\frac{0{,}00574 \times 100\,000}{500} = 1{,}15 \text{ Theile Stickstoff.}$$

Bemerkungen zu den Bestimmungen der organischen Substanzen.

Bei der weiteren Erörterung der Tragweite und Zuverlässigkeit der Methoden, deren man sich zum Nachweis der organischen Substanzen im Wasser bedient, folgen wir der in der Einleitung zum vorigen Capitel getroffenen Eintheilung und beginnen mit

[1]) Pflüger und Bohland, Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 636.

1) den Methoden, welche auf der reducirenden Einwirkung der organischen Stoffe auf Kaliumpermanganat beruhen.

Dieselben sind dadurch ausgezeichnet, dass durch das dabei in Anwendung kommende Reagens Kaliumpermanganat mit wenigen Ausnahmen sowohl flüchtige, als auch nicht flüchtige, organische Körper im Wasser angezeigt werden.

Die Mineralisirung der organischen Stoffe erfolgt gewöhnlich etwas vollständiger, wenn man die Oxydation nicht ausschliesslich in saurer, sondern zuerst in alkalischer und dann erst in saurer Lösung vornimmt.

Das Verfahren von Schulze giebt daher in der Regel etwas höhere Werthe, als die Methode von Kubel; die Unterschiede sind allerdings nur gering, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100000 Theilen Wasser waren erforderlich[1]):

	nach Kubel	nach Schulze
bei Wasser Nr. I	3,03	3,22
„ „ „ II	1,43	1,47
„ „ „ III	1,48	1,48
„ „ „ IV	1,96	2,04
oder Theile Sauerstoff		
bei Wasser Nr. I	0,77	0,81
„ „ „ II	0,36	0,37
„ „ „ III	0,37	0,37
„ „ „ IV	0,49	0,51

Der Nachweis der organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat lässt sich um so schärfer führen, je vollständiger dabei die Mineralisirung der organischen Substanzen erfolgt, d. h. je grösser innerhalb der sich hieraus ergebenden Grenzen die zur Oxydation bestimmter Mengen organischer Stoffe verbrauchte Menge Kaliumpermanganat ist. Wir haben das Verfahren von Schulze aufgenommen, weil es dieser Bedingung thatsächlich am meisten Genüge leistet. Da aber die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden obigen Methoden nur sehr unerhebliche sind, ziehen wir

[1]) Anmerkung. Die in diesem Capitel angeführten experimentellen Ergebnisse sind einerseits ad hoc neuerdings festgestellt worden und entstammen andererseits zum Theil den früheren Auflagen dieses Werkes, zum Theil einer Arbeit über den Nachweis der organischen Substanzen im Wasser, welche C. Preusse und Tiemann im Jahre 1879 in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft (Jahrgang XII, S. 1906) veröffentlicht haben.

selbst das einfachere Kubel'sche Verfahren der Methode von Schulze vor.

Die auf die Reduction von Kaliumpermanganat durch organische Substanzen bezüglichen, in diesem Capitel weiter angeführten experimentellen Daten sind nach Kubel ermittelt worden.

Sowohl das Verfahren von Kubel, als auch die Methode von Schulze geben constante Zahlen, wenn man bei Ausführung derselben die vorgeschriebenen Bedingungen sorgfältig innehält. Das ist indessen unbedingt erforderlich, da veränderte Bedingungen zu abweichenden Werthen führen.

Es ist selbstverständlich, dass die nach Kubel oder Schulze ermittelten Mengen reducirten Kaliumpermanganats nur dann auf Rechnung der organischen Substanzen gesetzt werden dürfen, wenn andere Verbindungen, welche, wie Ferrosalze, Nitrite, Sulfite, Schwefelwasserstoff und grössere Mengen von Ammoniaksalzen, Chamäleonlösung ebenfalls entfärben, in dem untersuchten Wasser nicht zugegen sind.

Die Eisenoxydulsalze reduciren in saurer Lösung Kaliumpermanganat sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur, während die meisten organischen Verbindungen auf Chamäleonlösung erst bei etwas erhöhter Temperatur einwirken.

Man kann sich bei der Analyse eisenhaltiger Wässer durch Anstellung dieser Probe vergewissern, ob und inwieweit eine Correctur der nach Schulze oder Kubel ermittelten Zahlen erforderlich ist. Zu beachten ist jedoch, dass die meisten eisenhaltigen Wässer, welche durch Kohlensäure gelöstes Ferrocarbonat enthalten, nach kurzer Zeit einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat liefern, in welchen fast alles vorhandene Eisen übergeht. Diese Erscheinung tritt zumal rasch ein, wenn man solche Wässer in theilweise mit Luft gefüllten Flaschen unter zeitweiligem Umschütteln einige Zeit stehen lässt; der Eisengehalt geht hierbei auf 0,05 bis 0,005 Theile (FeO) in 100000 Theilen Wasser zurück.

Abgesehen von den eigentlichen Stahlquellen enthält auch das Grundwasser mancher Gegenden Eisenverbindungen in beachtenswerthen Mengen. Die Grundwässer der norddeutschen Ebene verhalten sich durchgehends wie schwache Stahlwässer. Wenn man solche Wässer erst nachdem das Eisen abgeschieden ist nach Kubel oder Schulze prüft, so bedürfen die Resultate wohl keiner Correctur mehr für die noch in Spuren gelöst bleibenden Eisensalze. Man müsste eine solche jedoch anbringen, wenn man die Oxydirbarkeit eines stark eisenhaltigen Wassers in einer noch sämmtliches Eisen gelöst enthaltenden Probe ermittelte, indem in der bereits

angedeuteten Weise das Eisenoxydul zunächst mit Chamäleon in der Kälte gemessen und der gefundene Werth von dem Gesammtverbrauch an Kaliumpermanganatlösung abgezogen würde.

Für jeden gefundenen Theil salpetriger Säure hat man 1,66 Theile Kaliumpermanganat von den Resultaten der Methoden von Kubel und Schulze in Abzug zu bringen.

Salpetrige Säure findet sich häufig nur in stark verunreinigten Wässern und tritt auch darin in so geringer Menge auf, dass man von der obigen Correctur gewöhnlich Abstand nehmen kann.

Um den Einfluss festzustellen, welchen Ammoniak auf verdünnte Chamäleonlösung ausübt, haben C. Preusse und Tiemann[1]) eine Anzahl reiner Ammoniaksalzlösungen mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten:

1) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 10 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,11 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,03 mg Sauerstoff auf.

2) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 20 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,21 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,05 mg Sauerstoff auf.

3) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 50 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,47 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,12 Theile Sauerstoff auf.

4) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 100 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,91 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,23 mg Sauerstoff auf.

5) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 1 mg Ammoniak enthielten, übten auf Chamäleonlösung keine reducirende Wirkung mehr aus.

Aus den angeführten Zahlen erhellt, dass erst verhältnissmässig grössere Ammoniakmengen einen störenden Einfluss auf die Chamäleonprobe ausüben. Da der Ammoniakgehalt sehr stark verunreinigter Wässer nur äusserst selten bis auf 1 Theil Ammoniak in 100000 Theilen Wasser steigt und, wie sub 5) gezeigt wurde, selbst ein so aussergewöhnlich hoher Ammoniakgehalt nicht störend wirkt, kann man bei den Verfahren von Kubel und Schulze in der Regel vorhandene Ammoniakverbindungen vernachlässigen.

L. van Itallie[2]) und Siedler[3]) haben einen störenden Einfluss von Chloriden auf die Resultate der Methode von Kubel be-

---

[1]) loc. cit.
[2]) Archiv der Pharm. [3] 27, 1009.
[3]) Apoth.-Zeitg. 7, 185.

obachtet. Nach Versuchen, welche der eine von uns mit entsprechend verdünnten Chamäleonlösungen gemacht hat, konnte bis zu 0,4 Proc. Chlornatrium zugesetzt werden, ohne dass sich die Ergebnisse der Oxydationsversuche änderten, und erst bei höherem Kochsalzgehalte machten sich störende Nebenwirkungen geltend, also unter Bedingungen, die für natürliche Wässer, von Soolquellen abgesehen, überhaupt nicht zutreffen. Wo sich gleichwohl aus der Gegenwart von Chlor auf die nach Kubel ermittelten Versuchswerthe — vielleicht durch die Gegenwart besonderer organischer Substanzen im Wasser veranlasst — ein störender Einfluss geltend machen sollte, würde man die Oxydirbarkeit des Wassers nach Schulze in alkalischer Flüssigkeit prüfen.

Verschiedene organische Verbindungen bedürfen zur vollständigen Umwandlung des darin vorhandenen Kohlenstoffs in Kohlensäure, des darin befindlichen Wasserstoffs in Wasser und ihres Stickstoffs in freien Stickstoff verschiedene Mengen Sauerstoff und demnach auch von Kaliumpermanganat. Eine in dem soeben erläuterten Sinne vollständige Mineralisirung aller organischen Stoffe findet allerdings weder bei dem Verfahren von Kubel noch bei der Methode von Schulze statt; thatsächlich aber werden durch gleiche Mengen verschiedener organischer Verbindungen unter den nämlichen Bedingungen sehr wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reducirt.

Um dem Leser einen weiteren Einblick in diese Verhältnisse zu gestatten und um namentlich das Ungereimte und völlig Unbegründete des in der Fachlitteratur von Zeit zu Zeit immer wieder auftauchenden Vorschlages, bei der Wasseranalyse für eine bestimmte Menge zur Oxydation der organischen Stoffe verbrauchten Kaliumpermanganats eine bestimmte Menge organischer Materie in Anrechnung zu bringen, klar hervortreten zu lassen, stellen wir in der folgenden Tabelle die weit von einander abweichenden Mengen Kaliumpermanganat zusammen, welche von einer Anzahl bekannter, organischer Verbindungen bei fünf Minuten andauernder Oxydation verbraucht worden sind, und stellen diesen Werthen die davon und unter einander sehr verschiedenen Mengen von Kaliumpermanganat gegenüber, welche zur vollständigen Mineralisirung der betreffenden organischen Verbindungen verbraucht werden sollten:

1 Theil der folgenden organischen Verbindungen, stets in 100000 Theilen Wasser gelöst (1 mg in 100 ccm)	sollte zur vollständigen Mineralisirung gebrauchen Theile Kaliumpermanganat	verbraucht bei fünf Minuten langem Kochen thatsächlich Theile Kaliumpermanganat	= Procente der theoretischen Menge
Weinsäure $C_4H_6O_6$	2,105	1,58	75,06
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	4,21	1,80	42,75
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	4,44	2,39	53,83
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	7,77	0,17	2,19
Phenol C_6H_6O	9,41	3,87	41,13
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	7,96	0,86	10,8

Aus den obigen Zahlen ist ersichtlich, dass die angeführten sechs organischen Verbindungen, welche 2,105 bis 9,41 Theile Kaliumpermanganat, immer auf 1 Theil organischer Materie berechnet, reduciren sollten, thatsächlich noch weit mehr von einander abweichende Mengen Kaliumpermanganat (0,17 bis 3,87 Theile auf 1 Theil organischer Materie) reducirt haben, dass bei den betreffenden Versuchen 2,19 bis 75,06 Proc. des zur vollständigen Mineralisirung erforderlichen Kaliumpermanganats verbraucht worden sind, dass die Mineralisirung durch Kaliumpermanganat bei verschiedenen organischen Substanzen also durchaus ungleichartig erfolgt und in keinem der untersuchten Fälle ganz zu Ende gekommen ist.

Um weiter darzuthun, dass die auf dieselben organischen Verbindungen angewandte Chamäleonprobe nur dann constante Zahlen liefert, wenn man bei der Ausführung der Versuche immer die gleichen Bedingungen innehält, fügen wir zu der obigen Tabelle eine zweite, welche die bei zehn Minuten andauerndem Kochen von den nämlichen organischen Körpern reducirten Kaliumpermanganatmengen verzeichnet:

1 Theil der folgenden organischen Verbindungen, stets in 100 000 Theilen Wasser gelöst (1 mg in 100 ccm)	sollte zur vollständigen Mineralisirung gebrauchen Theile Kaliumpermanganat	verbraucht bei zehn Minuten langem Kochen thatsächlich Theile Kaliumpermanganat	= Procente der theoretischen Menge
Weinsäure $C_4H_6O_6$	2,105	1,797	95,58
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	4,21	2,569	61,02
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	4,44	2,446	55,12
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	7,77	0,291	3,74
Phenol C_6H_6O	9,41	6,927	73,50
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	7,96	0,91	11,43

Diese Tabelle führt zu denselben Schlussfolgerungen, wie die vorige; gleichzeitig aber ist daraus zu ersehen, dass die durch gleiche Mengen der verschiedenen organischen Verbindungen reducirten Mengen Kaliumpermanganat überall gewachsen sind und dass mithin die organischen Substanzen durch dieses Reagens bei zehn Minuten langem Kochen deutlicher, als bei fünf Minuten langem Kochen angezeigt werden. Eine erhebliche Zunahme der reducirten Mengen Kaliumpermanganats haben wir bei weiterer Steigerung der Siededauer nicht constatiren können und aus diesem Grunde zehn Minuten langes Sieden bei dem Verfahren von Kubel vorgeschrieben.

Die angeführten Versuchsergebnisse zeigen nochmals in deutlicher Weise, dass von der Feststellung eines bestimmten einheitlichen Verhältnisses zwischen der bei der Chamäleonprobe reducirten Menge Kaliumpermanganat und der Menge der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen unter keinen Umständen die Rede sein kann und dass aus dem Ausfall der Chamäleonprobe nur in bedingter Weise allgemeine Schlüsse auf die Menge der in dem Wasser vorhandenen organischen Stoffe gezogen werden können. Trotzdem ist diese Probe bei der Wasseranalyse von Werth.

Wir haben bei den obigen Versuchen absichtlich organische Verbindungen von sehr verschiedener chemischer Natur in Anwendung gebracht.

Es ist ohne Weiteres verständlich, dass die von verschiedenen Wässern reducirten Mengen von Kaliumpermanganat sich wie die Mengen der dadurch angezeigten organischen Verbindungen verhalten werden, wenn in den betreffenden Wässern gleichartige Gemische von organischen Verbindungen vorkommen.

Nun sind in gewissen abgegrenzten Bezirken des Erdbodens (z. B. dem Untergrunde bebauten Landes, dem Untergrunde von Städten etc.) in der That häufig dieselben Bedingungen zur Verunreinigung des Wassers gegeben, und in einem solchen Falle werden die einem und demselben Bezirke entstammenden Wässer aus dem Erdboden desselben im Grossen und Ganzen auch gleichartige Gemische organischer Verbindungen aufnehmen. Die aufgenommene Menge des Gemisches wird immer etwas schwanken, da die organischen Ueberreste im Erdboden meist ungleich vertheilt sind. Diesen Schwankungen werden kleinere Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Chamäleonprobe entsprechen. Zu den mehr gewöhnlichen organischen Verunreinigungen können sich aussergewöhnliche gesellen, indem das Wasser z. B. directe Zuflüsse aus Latrinen etc. erhält. Es wird dadurch die Gleichartigkeit der in verschiedenen Wässern desselben Bezirks vorhandenen Gemische von organischen Substanzen sofort gestört werden und eine aussergewöhnliche Verunreinigung sich in der Regel dadurch zu erkennen geben, dass die davon betroffenen Wässer erheblich stärker reducirend auf Kaliumpermanganat wirken.

Die Reduction einer erheblichen Menge Kaliumpermanganats kann allerdings bei zwei verschiedenen Wässern in dem einen durch eine grössere Menge schwierig oxydirbarer organischer Verbindungen, in dem zweiten durch eine kleinere Menge leicht zersetzbarer organischer Körper veranlasst sein.

Es fragt sich nun, ob in beiden Fällen eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers angezeigt wird. Das ist unzweifelhaft der Fall, denn die Anwesenheit grösserer Mengen schwierig oxydirbarer organischer Substanzen verdient Berücksichtigung, weil dieselben nur in Oberflächenwässer aus einem an organischen Ueberresten reichen Erdboden gelangen, und die Anwesenheit kleinerer Mengen stark reducirender organischer Stoffe ist zu beachten, weil dieselben ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nur in frisch verunreinigten Wässern auftreten.

Bei der Beurtheilung der Bedeutung der Chamäleonprobe für die Wasseranalyse verdient ferner auch der Umstand Beachtung, dass allem Anschein nach die organischen Producte der Fäulniss

Kaliumpermanganat stärker reduciren, als die Körper, aus welchen sie entstanden sind.

Um der letzteren Frage näher zu treten, haben Preusse und Tiemann eine verdünnte Eiweisslösung, in frischem Zustande und nachdem dieselbe in Fäulniss übergegangen war, mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Von der Chamäleonlösung wurden abgegeben:

an 100 ccm	Sauerstoff
1. frischer Eiweisslösung am 17. Mai 1877 . . .	0,329 mg
2. derselben in Fäulniss übergegangenen Lösung am 29. Mai 1877	0,335 „
3. derselben gefaulten Lösung am 26. Juni 1877 .	0,409 „
4. derselben gefaulten Lösung am 13. Juli 1877 .	0,391 „

Das verdampfte Wasser wurde bei den obigen Versuchen sorgfältig durch reines, destillirtes Wasser ergänzt. Wie ersichtlich ist, reagiren die gefaulten Lösungen in der That etwas stärker, als die frische Lösung mit Kaliumpermanganat.

Einige von O. Schottler[1]) gemachte Beobachtungen scheinen mit diesem Ergebniss im Einklang zu stehen. Derselbe hat gefunden, das verunreinigte Trinkwässer nach längerem Stehen zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen mehr Kaliumpermanganat als im frischen Zustande bedürfen.

Wir haben als einen Vortheil der Chamäleonprobe wiederholt hervorgehoben, dass dabei auch die flüchtigen organischen Substanzen berücksichtigt werden. Von verschiedenen Seiten ist dagegen betont worden, dass flüchtige organische Verbindungen weder in reinen, noch in verunreinigten natürlichen Wässern in beachtenswerther Menge vorkommen.

Um zur Entscheidung auch dieser Frage beizutragen, haben Preusse und Tiemann mehrere natürliche Wässer der Destillation unterworfen. Wir benutzten dazu eine ca. 600 ccm fassende, mit Glastubus versehene Retorte, deren Hals unter einem stumpfen Winkel gebogen und an dem einen Ende ausgezogen war. Dieselbe wurde mit einem Kühler verbunden. Die beschriebene Einrichtung gestattet, das Wasser aus einer zunächst aufwärts gerichteten Retorte rasch zu destilliren, ohne dass dabei Antheile desselben überspritzen. Zum Versuche wurden stets 500 ccm filtrirtes Wasser angewandt. Eine erste Probe des zu untersuchenden Wassers wurde für sich allein, eine zweite nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 16 (1877), 360.

(1 : 5) und eine dritte nach Hinzufügen von 5 ccm Sodalösung (1 : 10) der Destillation unterworfen.

Wir ermittelten zunächst, wie viel Kaliumpermanganat von 100 ccm des betreffenden Wassers reducirt wird, und untersuchten dann in gleicher Weise die zu erst, zu zweit, zu dritt und zu viert übergegangenen 100 ccm des Destillates.

Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

I. Pankewasser[1]).

100 ccm des Wassers reducirten 41,98 mg Kaliumpermanganat oder bedurften zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 10,62 mg Sauerstoff.

a) Destillation des neutralen Wassers.

Die 1.	100 ccm	d.	Dest.	red.	5,05	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,28	mg	O	auf.
„ 2.	„	„	„	„	2,59	„	„	„	„	0,65	„	„	„
„ 3.	„	„	„	„	1,56	„	„	„	„	0,39	„	„	„
„ 4.	„	„	„	„	1,06	„	„	„	„	0,27	„	„	„

b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die 1.	100 ccm	d.	Dest.	red.	4,51	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,14	mg	O	auf.
„ 2.	„	„	„	„	2,73	„	„	„	„	0,69	„	„	„
„ 3.	„	„	„	„	1,78	„	„	„	„	0,45	„	„	„
„ 4.	„	„	„	„	1,61	„	„	„	„	0,40	„	„	„

c) Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die 1.	100 ccm	d.	Dest.	red.	4,28	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,08	mg	O	auf.
„ 2.	„	„	„	„	1,92	„	„	„	„	0,48	„	„	„
„ 3.	„	„	„	„	1,07	„	„	„	„	0,27	„	„	„
„ 4.	„	„	„	„	1,04	„	„	„	„	0,26	„	„	„

II. Spreewasser, am Kupfergraben in Berlin geschöpft.

100 ccm des Wassers reducirten 5,13 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 1,29 mg Sauerstoff.

---

[1]) Die Panke ist ein Bach, welcher den nordwestlichen Theil Berlins durchströmt und dabei stark verunreinigt wird.

a) Destillation des neutralen Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 0,39 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,10 ccm O auf.

Die danach überdestillirenden 300 ccm wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0,16 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,04 mg O auf.

b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 1,20 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,30 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 ccm des Destillates wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0,43 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,11 mg O auf.

c) Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 0,60 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,15 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 cm des Destillates wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0,30 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,07 mg O auf.

III. Brunnenwasser aus der Georgenstrasse.

100 ccm des Wassers reducirten 1,96 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Verbindungen 0,49 mg Sauerstoff.

In diesem Falle wurde nur das Destillat des neutralen Wassers untersucht.

Die zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillates reducirten 0,13 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,03 mg Sauerstoff auf.

Die danach übergehenden Antheile des Destillates übten auf Chamäleonlösung eine reducirende Wirkung nicht mehr aus.

Wir haben die Destillation in neutraler, saurer und alkalischer Lösung vorgenommen, um dem Einwande zu begegnen, dass die reducirende Einwirkung der Destillate ausschliesslich auf einem Gehalt derselben an salpetriger Säure oder Ammoniak beruhe.

In den untersuchten Fällen war ausserdem besonders festgestellt worden, dass Eisenoxydulverbindungen, Ammoniaksalze und salpetrige Säure entweder gar nicht oder in zu geringer Menge in den betreffenden Wässern vorhanden waren, um einen störenden Einfluss auf die Chamäleonprobe ausüben zu können.

Die obigen Zahlen zeigen mithin deutlich, dass man bei der Untersuchung der natürlichen Wässer auf organische Substanzen auch darin vorhandene flüchtige, organische Verbindungen zu berücksichtigen hat.

Das Auftreten flüchtiger, organischer Verbindungen in einem Wasser deutet nach unseren Erfahrungen darauf hin, dass dasselbe Zuflüsse aus Fäulnissherden erhalten hat, und das Constatiren flüchtiger, organischer Bestandtheile des Wassers ist von Bedeutung, wenn es sich um die Entscheidung der soeben berührten Frage handelt.

Die reducirende Einwirkung der organischen Stoffe auf Kaliumpermanganat wird von manchen Analytikern auch auf folgendem Wege festgestellt:

Methode von Tidy[1]).

Man versetzt ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Wassers nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger, verdünnter Kaliumpermanganatlösung von bestimmtem Gehalt und überlässt das Gemisch zwei resp. drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Das nach Ablauf obiger Zeiten unzersetzt gebliebene Kaliumpermanganat wird bestimmt, indem man Jodkalium in die Lösung bringt und das durch das überschüssige Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jod mit thioschwefelsaurem Natrium austitrirt. Wenn man von der Gesammtmenge des angewandten Kaliumpermanganats diejenige Menge dieses Salzes abzieht, welche dem in Freiheit gesetzten Jod entspricht, so ergiebt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers zersetzte Menge Kaliumpermanganat, woraus sich wiederum die auf die organischen Stoffe übertragene Sauerstoffmenge leicht berechnen lässt.

Die reducirende Einwirkung der organischen Bestandtheile der Wässer auf Kaliumpermanganat erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und unsicher; die gleiche Menge derselben organischen Verbindung wird bei dem obigen Verfahren in gleichen Zeiten bei verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reduciren, je nachdem die herrschende Zimmertemperatur höher oder niedriger ist. Die Bestimmung des überschüssigen Kaliumpermanganats durch Hinzufügen von Jodkaliumlösung und Austitriren des in Freiheit gesetzten Jods mit thioschwefelsaurem Natrium ist complicirt; das Verfahren wird dadurch mit einer Reihe von Fehlerquellen behaftet.

Aus den erörterten Gründen sind die Methoden von Kubel und Schulze dem Verfahren von Tidy entschieden vorzuziehen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1879, S. 66.

Da manche organische Verbindungen Kaliumpermanganat nur langsam und schwierig reduciren, hat man auch Versuche gemacht, dieses Reagens bei der Prüfung des Wassers auf organische Substanzen durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen.

Fleck[1]) hat zu dem Ende eine alkalische Silberlösung in Vorschlag gebracht.

Das Fleck'sche Verfahren ist in der zweiten Auflage dieses Werkes ausführlich beschrieben. Wir haben dasselbe in ausführlicherer Beschreibung nicht wieder aufgenommen, weil wir die von dem Verfasser hervorgehobenen, in der zweiten Auflage dieses Werkes erwähnten Vorzüge, leicht veränderliche organische Verbindungen besonders scharf anzuzeigen, bei später angestellten vergleichenden Versuchen nicht in ausreichendem Maasse bestätigt gefunden haben.

Methode von Fleck.

Ein bestimmtes Quantum des zu untersuchenden Wassers wird 10 Minuten lang mit einer überschüssigen, mit Natriumhydrat versetzten Lösung von Silbernitrat in thioschwefelsaurem Natrium gekocht, welche man zuvor auf eine $^1/_{20}$ normale Jodkaliumlösung gestellt hat. Mit Hülfe der letzteren bestimmt man nach beendigter Reaction die Menge des in Lösung gebliebenen Silbers. Aus dem Unterschiede zwischen der dabei gefundenen und der zum Versuche angewandten Silbermenge ergiebt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers reducirte Silbermenge, aus welcher die auf die organischen Stoffe übertragene Menge Sauerstoff sich leicht berechnen lässt. Die Endreaction bei dem Titriren der alkalischen Silberlösung mit der $^1/_{20}$ normalen Jodkaliumlösung wird durch Tüpfeln mit einer Lösung aus gleichen Theilen concentrirter Salzsäure, Kaliumbichromat- und Stärkelösung erkannt; sobald man den geringsten Ueberschuss von Jodkaliumlösung hinzugesetzt hat, zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden beim Tüpfeln zusammengebrachten Tropfen eine blaue Färbung.

Die bei diesem Verfahren in Anwendung kommenden titrirten Lösungen sind sehr veränderlich; die Endreaction wird dabei, wie bei allen Tüpfenanalysen, leicht überschritten, wodurch häufig Wiederholungen des Versuches nothwendig werden.

Um festzustellen, ob organische Substanzen im Allgemeinen besser durch Chamäleonlösung oder eine alkalische Silberlösung angezeigt werden, haben C. Preusse und Tiemann wässerige Auflösungen einer grösseren Anzahl von organischen Verbindungen im Verhältniss von 1:100000 (1 mg in 100 ccm) bereitet und bestimmt, wie viel Sauerstoff unter den bei dem Kubel'schen und dem Fleck'schen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen auf 1 mg des betreffenden organischen Körpers übertragen wird. Wir

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 4, 364.

stellen in der folgenden Tabelle den gefundenen Werthen diejenigen Mengen Sauerstoff gegenüber, welche zur vollständigen Oxydation der angewandten organischen Substanzen zu Kohlensäure und Wasser, resp. zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff erforderlich sein würden:

1 mg Substanz	Milligramme Sauerstoff		
	abgegeben von der		zur vollständigen Oxydation erforderlich
	Chamäleonlösung	alkalischen Silberlösung	
Weinsäure $C_4H_6O_6$	0,40	0,24	0,533
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	0,457	0,44	1,066
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	0,605	0,28	1,123
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	0,043	0,28	1,967
Phenol C_6H_6O	0,980	—	2,383
Schwefelsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4 + 8H_2O$	0,719	0,20	1,798
Salzsaures Dimethylamin C_2H_7N, HCl	0,228	0,00	1,472
Aethenyldiphenylamidin $C_{14}H_{14}N_2$	1,852	0,20	2,666
Salzsaures Anilin C_6H_7N, HCl	1,302	0,08	1,915
Asparagin $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$	0,112	0,00	0,96
Harnstoff CH_4N_2O	0,00	0,00	0,800
Allantoin $C_4H_6N_4O_3$	0,023	0,00	0,810
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	0,217	0,12	2,015
Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$	0,510	0,12	1,812

Wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, wirkt die gleiche Menge derselben organischen Substanz im Allgemeinen stärker reducirend auf die Kaliumpermanganatlösung, als auf die

alkalische Silberlösung ein und ist daher durch das erstere Reagens besser als durch das letztere nachzuweisen.

Fleck hat als weiteren Vortheil seiner Methode hervorgehoben, dass durch dieselbe auch flüchtige organische Verbindungen deutlich angezeigt werden. Um nach dieser Richtung ebenfalls das Fleck'sche Verfahren mit dem von Kubel angegebenen zu vergleichen, haben wir mittelst beider Methoden ein bei gewöhnlicher Temperatur mit Leuchtgas gesättigtes Wasser untersucht und dabei die folgenden Resultate erhalten. Es wurden an 100 ccm des betreffenden Wassers abgegeben:

	von der Chamäleonlösung	von der alkalischen Silberlösung
Sauerstoff . . .	1,25 mg	1,12 mg.

Die Chamäleonlösung zeigt mithin noch etwas schärfer als die alkalische Silberlösung die Verunreinigung des Wassers mit Leuchtgas an.

Aus den im Vorstehenden erörterten Gründen ziehen wir die Verfahren von Kubel und von Schulze der Fleck'schen Methode entschieden vor.

2) Oxydation des Kohlenstoffs der nicht oder schwer flüchtigen organischen Bestandtheile des Wassers zu Kohlensäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Das auf diese Reaction begründete Verfahren von Wolff-Degener-Herzfeld liefert, wie bereits A. Herzfeld[1]) dargethan hat, ziemlich unabhängig von der chemischen Natur der demselben unterworfenen organischen Verbindungen, nahezu theoretische Ausbeuten an Kohlensäure und dem entsprechend richtige Resultate, wenn man das Erhitzen genügend lange fortsetzt und den von vorhandenen Chloriden ausgeübten störenden Einfluss durch eingeschaltetes metallisches Antimon beseitigt.

Abgesehen davon, dass eine sehr lange Versuchsdauer das Verfahren unhandlich macht, hat vielstündiges starkes Erhitzen ein rasches Abnutzen der bei dem Verfahren in Anwendung kommenden Absorptionsapparate zur Folge und führt dadurch zu Unzuträglichkeiten. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man die im vorigen Capitel von uns vorgeschriebenen Bedingungen inne-

[1]) loc. cit.

hält. Unter denselben werden immer über 90 Proc. des Kohlenstoffs von Verbindungen wie Rohrzucker, Traubenzucker, Weinsäure und den meisten in Wasser löslichen aromatischen Körpern, z. B. Phenol, in Kohlensäure umgewandelt, und nur die gesättigten einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe, sowie auffallender Weise manche Amidoderivate derselben geben wesentlich zu niedrige Resultate. Diese Substanzen ausgenommen, gestattet das Verfahren von Wolff-Degener-Herzfeld unter leicht innezuhaltenden Bedingungen eine annähernd richtige Bestimmung des Kohlenstoffs der in neutraler Lösung nicht flüchtigen organischen Bestandtheile eines Wassers.

Es war von Interesse, in weiterem Umfange zu prüfen, als das schon A. Herzfeld[1]) gethan hat, ob die Resultate der obigen Methode durch die in verunreinigten Wässern gewöhnlich befindlichen, flüchtigen Mineralsäuren, Salzsäure und Salpetersäure, nicht beeinflusst werden. Wir haben zu dem Ende eine Anzahl von Versuchen mit Lösungen verschiedener organischer Verbindungen angestellt, welche in 100000 Theilen 10 Theile der betreffenden organischen Verbindung und entweder 10 Theile Kochsalz oder 10 Theile Kaliumnitrat oder endlich 10 Theile Kochsalz und 10 Theile Kaliumnitrat enthielten. Bei Verarbeitung von je 1 Liter dieser Lösungen, entsprechend 100 mg organischer Substanz, 100 mg Kochsalz u. s. f., haben wir die umstehenden Resultate erhalten.

Die umstehenden Zahlen bestätigen die von uns bezüglich der Genauigkeit des Verfahrens von Wolff-Degener-Herzfeld gemachten Angaben und zeigen gleichzeitig, dass dabei Chloride und Nitrate nicht störend wirken.

Da verschiedene organische Verbindungen wechselnde Mengen von Kohlenstoff enthalten, so gestatten die Resultate des Verfahrens keinen bestimmten, sondern nur einen allgemeineren Rückschluss auf die Menge der in dem untersuchten Wasser vorhandenen organischen Substanzen.

Um den Werth der Methode von Wolff-Degener-Herzfeld noch weiter zu beleuchten, wollen wir versuchen, diesen allgemeineren Rückschluss thunlichst zu begrenzen, und damit alsdann die bereits erläuterte Tragweite des allgemeinen Schlusses vergleichen, welchen man aus dem Ergebniss der Chamäleonprobe auf die vorhandene Menge organischer Substanzen ziehen kann.

Von den stark mit Sauerstoff beladenen, also nahezu mineralisirten organischen Körpern enthalten z. B. Ameisensäure 28,26,

[1]) loc. cit.

100 mg Substanz von:	sollten liefern Milligramme Kohlensäure	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kochsalz Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kaliumnitrat Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kochsalz und 100 mg Kaliumnitrat Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge
Traubenzucker	146,7	135	92,02	134	91,34	135	92,02
Rohrzucker	154,4	—	—	—	—	145	93,91
Invertirter Rohrzucker	154,4	—	—	—	—	147	95,2
Phenol	280,9	256	91,14	254	90,42	253,5	90,24
Benzoësäure	252,5	203,8	80,71	242	95,84*)	227,5	90,09*)
Weinsäure	117,3	106	90,37	117,3	95,9	111,5	95,05
Buttersaures Natrium	160	86	53,75	80,0	50,00	81,0	50,62
Leucin	201,5	102	50,62	94	46,65	98,5	48,8

*) Die Oxydation wurde in diesen Fällen so geleitet, dass die Flüssigkeit im Oxydationskolben nur etwa 10 Minuten auf 50°, während 35 Minuten auf 90° und während der letzten 15 Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass die Ausbeute an Kohlensäure sich durch stärkeres Erhitzen etwas steigern lässt, was aber, wie schon oben bemerkt, in anderer Beziehung zu Unzuträglichkeiten führt.

wasserfreie Oxalsäure 26,66 und Harnstoff 20 Proc. Kohlenstoff. Die sehr kohlenstoffreichen organischen Verbindungen sind in Wasser meist unlöslich. Es erscheint daher die Annahme berechtigt, dass der Kohlenstoffgehalt der in die natürlichen Wässer übergehenden organischen Substanzen nur zwischen circa 30 und circa 80 Proc. schwanke, und dass demnach einem Theile gefundenen organischen Kohlenstoffs höchstens 3,3 Theile und mindestens 1,2 Theile organischer Substanz entsprechen.

Man braucht nur einen Blick auf die Seite 278 abgedruckte Tabelle zu werfen, um einzusehen, dass die Mengen organischer Substanzen, welche einem Theile Kaliumpermanganat entsprechen, zwischen viel weiteren Grenzen schwanken. Aus den daselbst angeführten Beispielen ist z. B. ersichtlich, dass ein Theil Kaliumpermanganat in einem Falle 3,43 Theile organische Substanz (Benzoësäure) und in einem anderen Falle 0,14 Theile organischer Substanz (Phenol) angezeigt hat.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld über die absolute Menge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe, soweit dieselben in neutraler Lösung nicht flüchtig sind, besseren Aufschluss giebt, als die Chamäleonprobe.

Wir haben bereits erläutert, dass die starke Oxydirbarkeit eines Wassers sowohl durch grössere Mengen schwierig oxydirbarer organischer Verbindungen, als auch durch kleinere Mengen leicht zersetzlicher, organischer Substanzen veranlasst sein kann. Die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld gestattet zu entscheiden, ob der eine oder andere Fall zutrifft.

Wir wollen versuchen, dies an einigen Beispielen zu erläutern.

1. 100 000 Theile Wasser Nr. XL ergaben 2,37 Theile organischen Kohlenstoff und reducirten 2,62 Theile Kaliumpermanganat.
2. 100 000 Theile Wasser Nr. XLI ergaben 0,68 Theile organischen Kohlenstoff und reducirten 1,7 Theile Kaliumpermanganat.

Bei dem zuerst angeführten Beispiele wird sowohl durch das Ergebniss der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs, als auch durch den Ausfall der Chamäleonprobe eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers (Nr. XL) mit organischen Substanzen angezeigt.

Bei dem zu zweit mitgetheilten Beispiele hat die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in dem Wasser (Nr. XLI) ein auffallendes Resultat nicht geliefert, während dasselbe Wasser durch

die Chamäleonprobe als ein verhältnissmässig stark oxydirbares gekennzeichnet wird.

Die in dem Wasser Nr. XLI in weit geringerer Menge als in dem Wasser Nr. XL vorkommenden organischen Substanzen müssen demnach relativ leicht zersetzlich sein.

3) Nachweis der stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers durch Abspaltung von Ammoniak aus denselben mittelst einer alkalischen Kaliummanganatlösung.

Die bisher erörterten Methoden zeigen die Anwesenheit von organischen Substanzen im Wasser entweder im Allgemeinen durch ihre Oxydirbarkeit, oder durch die Bestimmung ihres Kohlenstoffgehaltes als Kohlensäure an. Das weiter oben beschriebene Verfahren von Wanklyn, Chapman und Smith, welches auf die in der Ueberschrift dieses Abschnittes erwähnte Reaction begründet ist, ergänzt die auf den allgemeinen Nachweis organischer Stoffe abzielenden Methoden, indem es die Frage zu entscheiden gestattet, ob sich stickstoffhaltige Verbindungen unter den organischen Substanzen des Wassers befinden.

Das Verfahren ist einfach und leicht auszuführen; es giebt gleichmässige Resultate, wenn man streng die dabei vorgeschriebenen Bedingungen inne hält. Da vor dem Zusatz der Kaliummanganatlösung ein Theil des zu prüfenden Wassers überdestillirt werden muss, so können kleine Antheile sehr flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen sich der Reaction entziehen.

Es ist nicht ganz leicht, eine von Ammoniak völlig freie Kaliummanganatlösung zu bereiten, ein Umstand, welcher zuweilen zu einer beachtenswerthen Fehlerquelle der obigen Methode wird und Controlversuche mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser nothwendig macht.

Preusse und Tiemann[1]) haben mittelst dieses Verfahrens die im Verhältniss von 1:100000 hergestellten Lösungen einer Anzahl stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen geprüft. Wir stellen in der folgenden Uebersicht den damals gefundenen Ammoniakmengen diejenigen gegenüber, welche man finden müsste, wenn der gesammte Stickstoff der betreffenden Verbindungen in der Form von Ammoniak austräte:

---

[1]) loc. cit.

Aus 1 mg der nachstehenden organischen Verbindungen	sollten entwickelt werden Milligramme Ammoniak	sind entwickelt worden Milligramme Ammoniak	= Procente der theoretischen Menge
Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4 + 8H_2O$	0,08	0,04	50,00
Salzsaures Aethylamin C_2H_7N, HCl	0,21	0,08	38,09
Salzsaures Dimethylamin C_2H_7N, HCl	0,26	0,08	30,77
Aethenyldiphenylamidin $C_{14}H_{14}N_2$	0,16	0,12	75,00
Salzsaures Anilin C_6H_7N, HCl	0,13	0,08	61,54
Asparaginsäure $C_4H_7NO_4$	0,13	0,12	92,31
Harnstoff CH_4N_2O	0,60	0,57	95,00
Allantoin $C_4H_6N_4O_3$	0,43	0,20	46,51
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	0,13	0,13	100,00
Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$	0,11	0,09	81,82

Wie aus der vorstehenden Tabelle erhellt, wird durchaus nicht immer die Gesammtmenge des in den betreffenden organischen Verbindungen vorhandenen Stickstoffs in der Form von Ammoniak entwickelt; es ist jedoch bemerkenswerth, dass dies bei einigen Körpern, wie Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin, welche häufig als Zersetzungsproducte von Proteïnsubstanzen auftreten, ziemlich vollständig geschieht.

Eine möglichst vollständige Entwickelung des Stickstoffs der im Wasser vorhandenen organischen Verbindungen in der Form von Ammoniak ist natürlich nur insofern von Interesse, als dadurch ein deutlicherer Nachweis der stickstoffhaltigen organischen Bestandtheile des Wassers ermöglicht wird.

Da der Stickstoffgehalt der stickstoffhaltigen organischen Stoffe innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt, gestatten die Resultate der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith keinen Rückschluss auf die im Wasser vorhandene absolute Menge stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, und die bei vergleichenden Untersuchun-

gen verschiedener Wässer mittelst dieses Verfahrens gefundenen Ammoniakmengen werden sich nur dann wie die Mengen der dadurch angezeigten stickstoffhaltigen organischen Körper verhalten, wenn in den verschiedenen Wässern gleichartige Gemische organischer Substanzen zugegen sind.

4) Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den organischen Bestandtheilen des von Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure befreiten Abdampfrückstandes des Wassers nach Methoden der Elementar- und Gasanalyse.

Den durch die vorstehende Ueberschrift bezeichneten Weg haben nach dem Vorgange von Frankland und Armstrong zumal die englischen Chemiker eingeschlagen, um Aufschluss über die Menge der im Wasser vorhandenen organischen und stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu erhalten.

Methode von Frankland und Armstrong[1]).

Nach dem von diesen Autoren angegebenen Verfahren wird eine abgemessene Quantität des zu untersuchenden Wassers (0,5 bis 1 Liter) zur Zerstörung der darin vorhandenen Carbonate, Nitrate und Nitrite mit etwa 30 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure und einigen Tropfen einer Lösung von Eisenchlorid einige Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man fügt eine kleine Menge Natriumsulfit hinzu, um etwa erzeugte freie Schwefelsäure zu binden, und verdampft danach die Flüssigkeit unter sorgfältiger Abhaltung des in der Luft vorhandenen Staubes zur Trockne. Man mischt den Rückstand mit gepulvertem Kupferoxyd, bringt die Mischung in eine Verbrennungsröhre, beschickt dieselbe ausserdem mit granulirtem Kupferoxyd und Kupferdrehspänen, pumpt die Röhre mit Hülfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe luftleer und bewirkt die Verbrennung der vorhandenen organischen Substanzen in gewöhnlicher Weise. Die gasförmigen Verbrennungsproducte (Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoff und in seltenen Fällen auch Kohlenoxyd) werden mittelst der Luftpumpe in ein Eudiometer übergeführt. In dem Gasgemisch bestimmt man die Bestandtheile nach gasvolumetrischen Methoden und berechnet aus den gefundenen Mengen von Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der in der untersuchten Wasserprobe anwesenden nicht flüchtigen organischen Stoffe, indem man im letzteren Falle den Stickstoff des in dem Wasser vorhandenen fertig gebildeten Ammoniaks in Abzug bringt.

Die Methode ist in Sutton's Volumetric Analysis ausführlich beschrieben. Sie erfordert grosse Sorgfalt bei der Ausführung und bedingt einen beträchtlichen Zeitaufwand. Man bedarf dazu eines

[1]) Journ. chem. Soc. 6, 77. Zeitschrift f. analyt. Chem. 8, 488.

etwas complicirten, leicht zerbrechlichen Apparates, dessen Beschaffung erhebliche Unkosten veranlasst. Die Methode giebt bei wiederholten Versuchen scharf übereinstimmende Resultate, wenn man die dabei vorgeschriebenen Bedingungen genau innehält.

Wie ersichtlich, berücksichtigen die Autoren dieses Verfahrens die in Wasser vorhandenen, in saurer Lösung flüchtigen organischen Substanzen nicht; auch sehen sie von den Zersetzungen ab, welche die nicht flüchtigen organischen Körper unter der Einwirkung der schwefligen Säure und des gebildeten Eisenchlorürs bei dem Eindampfen des Wassers erleiden können.

Was die aus den Ergebnissen dieser Methode zu ziehenden Schlüsse anlangt, so sind es, soweit dabei der organische Kohlenstoff in Betracht kommt, genau dieselben, welche wir im vorigen Abschnitt bei Besprechung der Methode von Wolff-Degener-Herzfeld bereits ausführlich erörtert haben. Allerdings gestattet das Verfahren von Frankland und Armstrong im Allgemeinen eine noch etwas genauere Bestimmung des Kohlenstoffs der in saurer Lösung nicht flüchtigen organischen Substanzen als die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld, welche, wie erläutert, gewöhnlich etwas zu niedrige Resultate giebt. Nach unserer Ansicht vermögen jedoch die geringen Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden keinen Einfluss auf das Urtheil über die Beschaffenheit eines nach dem einen oder anderen Verfahren untersuchten Wassers auszuüben. Aus den angeführten Gründen ziehen wir die handlichere, mit einfacheren, leicht zu beschaffenden Hülfsmitteln und in kürzerer Zeit ausführbare Methode von Wolff-Degener-Herzfeld dem Verfahren von Frankland und Armstrong entschieden vor.

Was die nach Frankland und Armstrong ermittelte Menge organischen Stickstoffs anbetrifft, so ist dieselbe, eine sorgfältige Ausführung der Methode vorausgesetzt, zwar genau, allein bei dem innerhalb weiter Grenzen schwankenden Gehalt verschiedener stickstoffhaltiger organischer Verbindungen an Stickstoff sind aus den gefundenen Mengen organischen Stickstoffs immer nur sehr allgemeine und keineswegs bestimmte oder näher zu begrenzende Rückschlüsse auf die Menge der vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanz zu ziehen. Da sich eine genaue Bestimmung des Stickstoffs in den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Abdampfrückstandes auch nach Dittmar und Robinson, und zwar mit etwas einfacheren Hülfsmitteln erzielen lässt, haben wir von einer eingehenden Beschreibung der Methode von Frankland und Armstrong Abstand genommen.

Methode von Dittmar und Robinson[1]).

Die genannten Autoren führen die Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs der vorhandenen organischen Stoffe in dem von Nitraten, Nitriten und Carbonaten befreiten Abdampfungsrückstande des Wassers gesondert aus. Sie sind damit auf Vorschläge zurückgekommen, welche früher F. Schulze[2]) und F. Bellamy[3]) in Betreff der Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser gemacht haben.

a) Für die Zwecke der Kohlenstoffbestimmung wird die mit schwefliger Säure versetzte Wassersprobe in einer schief stehenden Flasche rasch bis auf ein geringes Volum eingekocht. Man verjagt die Reste des Wassers durch Eindampfen in einer Glasschale und unterwirft den Rückstand der Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Die Absorption der entwickelten, von beigemengtem Wasser befreiten Kohlensäure geschieht in einem kleinen, mit Natronkalk beschickten Röhrchen. Aus der Gewichtszunahme desselben ergiebt sich die Menge der gebildeten Kohlensäure.

Die obige Kohlenstoffbestimmung ist entschieden unbequemer als die Bestimmung der organischen Kohlenstoffe nach Wolff-Degener-Herzfeld; wir haben daher diesen Theil des Verfahrens von Dittmar und Robinson nicht aufgenommen.

b) Was nun die Bestimmung des Stickstoffs in den stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers anlangt, so haben wir mehrfach erläutert, dass sich aus dem genauesten Ergebniss derselben nur ein ganz allgemeiner, wenig sicherer Rückschluss auf die Menge der im Wasser vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen ziehen lässt.

Bei der Trinkwasseranalyse dürfte es daher meist genügen, diese Körper mittelst des Verfahrens von Wanklyn, Chapman und Smith nachzuweisen.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn bestimmte, stickstoffhaltige organische Verbindungen in irgend ein Wasser übergehen, was bei den Abwässern mancher Fabriken zutrifft.

In einem solchen Falle kann die Bestimmung des Stickstoffs der in dem Abdampfrückstande des betreffenden Wassers befindlichen stickstoffhaltigen, organischen Stoffe erhebliches Interesse bieten.

---

[1]) Chem. News 1877, 36, 26.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 494.
[3]) Ibid. 8, 495.

Dieselbe lässt sich nach Dittmar und Robinson unschwer in kürzerer Zeit und mit etwas einfacheren Hülfsmitteln als nach Frankland und Armstrong ausführen. Wir haben daher den auf die Bestimmung des organischen Stickstoffs bezüglichen Theil des Verfahrens von Dittmar und Robinson ausführlich beschrieben.

Die genannten Autoren entfernen aus dem zu untersuchenden Wasser zunächst das fertig gebildete Ammoniak; im Uebrigen stimmt der von ihnen bei der Bestimmung des organischen Stickstoffs eingeschlagene Weg, soweit es sich um die Vorbereitung des Abdampfrückstandes handelt, mit der erprobten Methode von Frankland und Armstrong überein und fällt, soweit die eigentliche Stickstoffbestimmung in Betracht kommt, mit dem seit langer Zeit bewährten Verfahren von Varrentrapp und Will zusammen.

Die Methode giebt genaue Resultate, wenn man sorgfältig die dabei vorgeschriebenen Bedingungen innehält.

5) Bestimmung des Gesammtstickstoffs der in Schmutzwässern enthaltenen organischen, stickstoffhaltigen Substanzen und des Ammoniaks, nach Kjeldahl's Methode.

Nicht alle organischen, stickstoffhaltigen Körper spalten bei dem Kjeldahl'schen Oxydationsprocesse sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak ab. Nach Dafert[1]) erschliesst das Verfahren den Stickstoffgehalt vollkommen nur der Amidoverbindungen, der Chinolin-, Pyridin- und wahrscheinlich auch der Indolabkömmlinge, der Alkaloide, Bitterstoffe und Eiweisssubstanzen. Dagegen geben die meisten Nitroverbindungen, Azo-, Diazo-, Amidoazo-, Hydrazo- und Cyanverbindungen zu geringe Werthe, Substanzen, die übrigens für Abwässeruntersuchungen seltener in Frage kommen dürften. Bei Gegenwart organischer Substanzen wird auch die Salpetersäure gleichzeitig vorhandener Nitrate mehr oder weniger vollkommen in Ammoniak übergeführt.

Für die vollständige Zerstörung mancher organischer Körper genügt schon ein mehrstündiges Kochen mit englischer Schwefelsäure. Bei schwerer zugänglichen Substanzen empfiehlt Kjeldahl zur Abkürzung des Verfahrens einen Zusatz von Kaliumpermanganat oder auch von rauchender Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd.

Um die Anwendbarkeit der Methode möglichst allgemein zu gestalten, sind zahlreiche Abänderungen des ursprünglichen Ver-

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie 27 (1888), 224.

fahrens in Vorschlag gebracht worden. Heffter, Hollrung und Morgen[1]) erhitzen mit einem Gemisch von englischer und rauchender Schwefelsäure (4 + 1) und Phosphorpentoxyd; zum Schluss setzen sie noch etwas Kaliumpermanganat hinzu. Kreusler[2]) verwendet zur Oxydation ein Säuregemisch, das in 1 Liter Schwefelsäure 200 g Phosphorpentoxyd enthält. Wilfahrt[3]) beobachtete, dass die Zerstörung der organischen Substanzen durch die Gegenwart von Metalloxyden, wie Quecksilber-, Kupfer-, Eisenoxyd u. a., deren Wirkung er als eine Sauerstoff übertragende auffasst, besonders gefördert wird. Am meisten wird der Process gekürzt durch die gleichzeitige Anwendung von Kupferoxyd und Platinchlorid nach Ulsch[4]), wahrscheinlich in Folge elektrochemischer Vorgänge. Die Verwendung von zu viel Platin führt aber, wie bereits an anderer Stelle erörtert wurde, zu Verlusten an Stickstoff. In neuerer Zeit empfiehlt Gunning[5]) für die Oxydation der organischen Substanzen ein Gemenge, welches durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Kaliumsulfat mit 2 Theilen Schwefelsäure erhalten wird. Auch für die quantitative Umwandlung des Salpetersäurestickstoffs in Ammoniak sind verschiedene Vorschläge, so von Asbóth[6]), Jodlbauer[7]) u. A. gemacht worden, auf die hier nicht näher einzugehen ist.

Proskauer und Zülzer[8]) haben die wichtigeren Modificationen der Kjeldahl'schen Methode auf Leistungsfähigkeit und Versuchsdauer an jauchigen Flüssigkeiten geprüft und gefunden, dass sie hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate einander gleichwerthig seien, die Versuchszeit aber bei Anwendung eines Säuregemisches von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd unter Zusatz von Quecksilber, oder Kupferoxyd und Platinchlorid am meisten abgekürzt werde, so dass der Process durchschnittlich in ein bis zwei Stunden beendigt sei. Wir bevorzugen die letztere, von Ulsch[9]) gegebene Modification als die einfachere, weil die Verwendung von

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 23, 553.
[2]) Zeitschrift für analytische Chemie 24, 453.
[3]) Zeitschrift für analytische Chemie 24, 455.
[4]) Zeitschrift für analytische Chemie 25, 579.
[5]) Zeitschrift für analytische Chemie 28, 189.
[6]) Zeitschrift für analytische Chemie 25, 575.
[7]) Zeitschrift für analytische Chemie 26, 92.
[8]) Zeitschrift für Hygiene 7 (1889), 216.
[9]) loc. cit. Die auf die verschiedenen und zahlreichen Modificationen der Kjeldahl'schen Methode bezügliche Litteratur findet man in den letzten zehn Jahrgängen der Zeitschrift für analytische Chemie ausführlich mitgetheilt.

Quecksilber die nachträgliche Einführung von Kaliumsulfid zum Ausfällen des Quecksilbers bezw. zur Zerlegung von Mercurammoniumverbindungen nothwendig macht.

Nach den Erfahrungen von Proskauer und Zülzer[1]) versagt die Kjeldahl'sche Methode bei der Untersuchung von Schmutzwässern auch nicht bei Gegenwart von Salpeter, wenn dessen Gehalt 50 Theile in 100000 Theilen Wasser nicht überschreitet und die Salpetersäure vor dem Eindampfen der Wässer durch eine lebhafte Wasserstoffentwickelung zu Ammoniak reducirt worden ist. Nach unserem Ermessen ist aber die quantitative Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in sehr verdünnten Lösungen, zumal wenn diese stark ins Schäumen gerathen, mit Unsicherheiten verbunden, so dass wir bei dem von uns beschriebenen Verfahren für den Fall, dass salpeterhaltige Schmutzwässer zur Untersuchung gelangen, die Entfernung der Salpetersäure mittelst schwefliger Säure vorgesehen haben. Auch ist es für die Beurtheilung der Grösse der Verunreinigung von Wässern mit stickstoffhaltigen, organischen Stoffen, der Wirksamkeit von Klärungsanlagen etc. wohl in der Regel wichtiger, den Stickstoffgehalt der Nitrate einerseits und den Stickstoffgehalt der organischen Substanzen und des Ammoniaks andererseits getrennt zu kennen, als gemeinsam.

Die Anwendung der Kjeldahl'schen Methode wird sich zumal dann empfehlen, wenn eine Reihe von Wasserproben zur Untersuchung gelangen sollen, wobei man sich mit Vortheil der von Kreusler u. A. construirten Digestionsöfen für Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungen zur gleichzeitigen Ausführung von sechs und mehr Versuchen bedienen kann.

XXVI. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Diese Bestimmung wird entweder auf gasvolumetrischem oder titrimetrischem Wege ausgeführt. Man wird den ersteren in der Regel nur dann einschlagen, wenn gleichzeitig auch auf die Bestimmung anderer, im Wasser vorhandener Gase (Stickstoff, Sumpfgas) Rücksicht genommen werden soll.

Die in der letzten Auflage dieses Werkes beschriebenen Methoden von Preusse und Tiemann und von Schützenberger und Risler[2]) haben wir mit geringen Abänderungen in die neue

---

[1]) loc. cit.

[2]) Diese beiden Methoden entstammen einer in den Berichten der deutsch. chem. Ges. 12, 1768, publicirten Abhandlung von Preusse und Tiemann.

Auflage herübergenommen, dagegen aus weiter unten erläuterten Gründen an Stelle des oxydimetrischen Verfahrens von Mohr[1]) die gleichfalls titrimetrische Methode von W. Winkler[2]) acceptirt. Von einer ausführlicheren Beschreibung einiger anderer, vorzugsweise gasvolumetrischer, neuerer Methoden mussten wir im Hinblick auf Zweck und Umfang des Buches absehen und uns darauf beschränken, die wichtigeren derselben unter den diesem Capitel angefügten „Bemerkungen" kurz zu erwähnen.

1. Gasvolumetrische Methode.

Nach Preusse und Tiemann.

Will man den gelösten Sauerstoff in einem Wasser gasvolumetrisch bestimmen, so müssen zunächst die gelösten Gase abgetrennt werden. Man bewerkstelligt dies dadurch, dass man entweder die gelösten Gase in ein über dem zu untersuchenden Wasser hergestelltes Vacuum strömen lässt, oder dass man die Gase durch Erhitzen austreibt und über Quecksilber, resp. siedendem Wasser aufsammelt, oder aber, dass man sich zu dem genannten Zwecke der vereinigten Wirkung höherer Temperatur und eines Vacuums bedient[3]). Der Sauerstoffgehalt der auf dem einen oder anderen Wege isolirten Gase wird nach Ueberführung derselben in ein Eudiometer auf die später erläuterte Weise festgestellt.

Die gasvolumetrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs ist mehrfach nach einem von E. Reichardt[4]) angegebenen Verfahren ausgeführt worden. Der genannte Autor isolirt aus dem zu untersuchenden Wasser gleichzeitig die gelöste Luft (Sauerstoff und Stickstoff) und die darin befindliche freie und halbgebundene Kohlensäure. Es ist nach unseren Erfahrungen äusserst schwierig, in das Gasgemisch die vorhandene freie und halbgebundene Kohlensäure vollständig überzuführen, und nicht ganz leicht, einem Gemisch von Luft und Kohlensäure die letzten Spuren von Kohlensäure zu entziehen. Wir ziehen es daher vor, überhaupt zu vermeiden, dass Kohlensäure sich dem aus dem siedenden Wasser

---

[1]) Mohr, Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethoden, 6. Aufl., Braunschweig 1886.

[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **21**, 2843; **22**, 1764.

[3]) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 18. Herbert Mc Leod, Zeitschr. für analyt. Chemie 1870, S. 364 und Journ. of the chem. soc. **7**, 307 und Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., **2**, 198.

[4]) Zeitschrift für analytische Chemie **11** (1872), 271.

entbundenen Gasgemisch beimengt, indem wir die Gase nicht über ausgekochtem, heissem Wasser, sondern über heisser, verdünnter Natronlauge auffangen. Durch längeres Sieden wird die absorbirte Luft aus verdünnter Natronlauge vollkommener als aus Wasser ausgetrieben; auch diesen Vortheil hat die verdünnte Natronlauge als Sperrflüssigkeit vor Wasser voraus.

Der von E. Reichardt angewandte Apparat schliesst nicht genügend aus, dass Sauerstoff und Stickstoff von aussen durch Vermittelung des mit Luft in Berührung kommenden, in der einen Vorlage befindlichen, ausgekochten Wassers in das Gefäss gelangen, in welchem die aus dem der Untersuchung unterworfenen Wasser ausgetriebenen Gase sich ansammeln, und hat ausserdem den Nachtheil, dass die letzten Reste der betreffenden Gase nur schwierig in ein Eudiometer überzuführen sind.

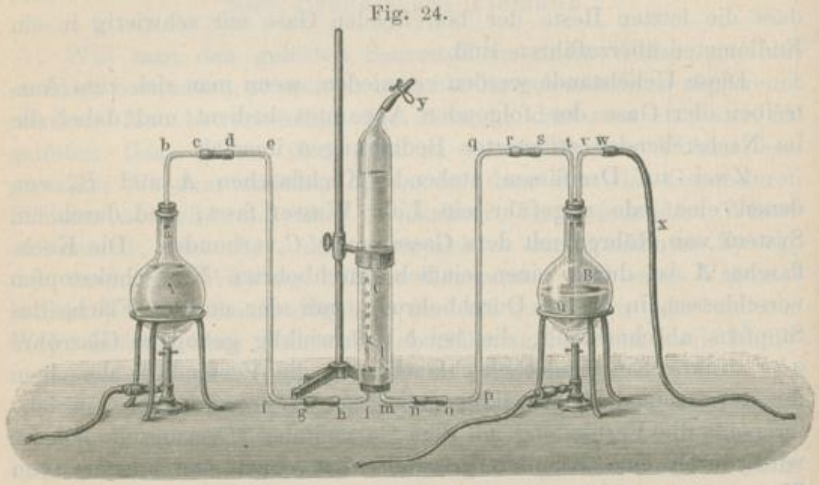
Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man sich zum Austreiben der Gase des folgenden Apparates bedient und dabei die im Nachstehenden erläuterten Bedingungen innehält.

Zwei auf Dreifüssen stehende Kochflaschen *A* und *B*, von denen eine jede ungefähr ein Liter Wasser fasst, sind durch ein System von Röhren mit dem Gassammler *C* verbunden. Die Kochflasche *A* ist durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, die bei *b* rechtwinklig gebogene Glasröhre *abc* steckt. Ein Kautschukschlauch stellt die Verbindung derselben mit der zweimal rechtwinklig gebogenen Röhre *defg* her, welche ihrerseits die Verbindung mit dem Gassammler *C* vermittelt. Dieser wird durch eine Klemme gehalten, hat einen Durchmesser von 35 mm, ist ca. 300 mm hoch und am oberen Ende zu einer kurzen, engen, gelinde gebogenen Röhre ausgezogen, welche durch den mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch *y* verschlossen werden kann. Ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen verschliesst die untere Oeffnung des Gassammlers. In der einen Durchbohrung steckt die bei *i* rechtwinklig gebogene Röhre *hik*, welche ca. 80 mm in den Gassammler hineinragt und bei *h* mit der Röhre *defg* verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung befindet sich die bei *m* rechtwinklig gebogene Röhre *lmn*, welche nur wenig über die obere Fläche des Kautschukstopfens emporragt. Die damit verbundene, zweimal rechtwinklig gebogene Röhre *opqr* vermittelt die Communication der Flüssigkeiten in dem Gassammler *C* und in der Kochflasche *B*. Die letztere trägt einen zweimal durchbohrten Kautschukstopfen. Das durch die eine Durchbohrung gesteckte, rechtwinklig gebogene Rohr *stu* endigt circa 10 mm über dem

Boden der Kochflasche und ist bei *s* mit der Röhre *opqr* verbunden. Das in der zweiten Durchbohrung befindliche Rohr *vw* braucht nicht über die untere Fläche des Stopfens hinauszuragen. Man verbindet damit bei *w* einen dünnen Kautschukschlauch *x* von circa 1 m Länge, welchen man zweckmässig mit einem gläsernen Mundstück versieht. Ein Quetschhahn ist bereit zu halten, um damit nach Belieben das Kautschukröhrchen zwischen *c* und *d* schliessen zu können.

Es ist besonders auch desshalb praktisch, den Gassammler *C* unten mit einem Kautschukstopfen zu verschliessen, weil bei dieser Anordnung jede Undichtigkeit des Apparates sich durch eintretende

Fig. 24.



Luftblasen zu erkennen giebt, welche nicht übersehen werden können, da sie in der hohen heissen Flüssigkeitssäule aufsteigen.

Soll der so hergerichtete Apparat zu einem Versuch vorbereitet werden, so füllt man den Kolben *B* bis über die Hälfte mit verdünnter, circa 5procentiger, wenn möglich kurz vorher ausgekochter Natronlauge, entfernt die Kochflasche *A*, indem man die Kautschukverbindung bei *c* von dem Rohre *abc* abstreift, und treibt durch Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* die verdünnte Natronlauge aus der Kochflasche *B* in den Gassammler *C* und die damit in Verbindung stehenden Röhren über, bis die Luft daraus vollständig verdrängt ist, worauf man die Kautschukröhrchen bei *y* und *d* durch angelegte Quetschhähne verschliesst. Man füllt hierauf die Kochflasche *A* bis zum Rande mit destillirtem Wasser, setzt den Stopfen auf, wobei Wasser in das Ableitungsrohr *abc*

tritt, und stellt die Verbindung zwischen der Kochflasche *A* und dem Gassammler *C* her, indem man das freie Ende des bei *d* befindlichen Kautschukschlauches über *bc* streift und den Quetschhahn abnimmt.

Die Flüssigkeit im Kolben *B* wird nunmehr zu gelindem, die in der Kochflasche *A* zu etwas stärkerem Sieden erhitzt. Die absorbirte Luft wird dadurch ausgetrieben; die in dem Wasser der Kochflasche *A*, sowie die in der verdünnten Natronlauge des Gassammlers *C* noch gelösten Gase sammeln sich in dem oberen Theile von *C* an, woraus man sie von Zeit zu Zeit durch Lüftung des bei *y* aufgesetzten Quetschhahns und Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* entfernt. Sobald eine Ansammlung von bei gelindem Abkühlen beständig bleibenden Gasen nicht mehr stattfindet, hört man auf, die Kochflasche *A* zu erhitzen, setzt zwischen *c* und *d* den Quetschhahn auf, löst die Verbindung mit der Kochflasche *A* und entleert dieselbe. Die in dem Gassammler *C*, sowie die im Kolben *B* vorhandene verdünnte Natronlauge ist dann vollständig frei von gelösten Gasen; Luft von aussen kann nicht hinzutreten, da die Flüssigkeit in *B* andauernd im Sieden erhalten wird. In diesem Zustande ist der Apparat zur Ausführung eines Versuches bereit.

Ausführung des Versuches:

Man füllt die erkaltete Kochflasche *A*, deren Capacität vorher bestimmt worden ist, mit dem zu untersuchenden Wasser, setzt den Kautschukstopfen auf und drückt denselben so tief ein, dass die Luft vollständig aus dem Ableitungsrohre verdrängt wird. Man verbindet das Rohr *abc* in der bereits beschriebenen Weise mit dem Rohre *defg*, indem man sorgfältig vermeidet, dabei Luftbläschen mit einzuschliessen. Nachdem man die zwischen *c* und *d* befindliche Klemme entfernt hat, erhitzt man das zu untersuchende Wasser zu gelindem Sieden und treibt dadurch die darin gelösten Gase in den Gassammler *C* über. Gleichzeitig mit den gelösten Gasen entwickeln sich Wasserdämpfe. Man hat das Erhitzen des Kolbens *A* nun so zu reguliren, dass durch das entwickelte Gemisch von Gasen und Dämpfen die Flüssigkeit aus dem Gassammler *C* nie weiter als bis etwa zur Hälfte verdrängt wird, da man sonst Gefahr läuft, dass Gasbläschen durch die Verbindungsröhren *lmn*, *opqr* etc. in den Kolben *B* übertreten und so verloren gehen.

Bei der beschriebenen Versuchsanordnung kann ein geringer Fehler nur dadurch entstehen, dass im Anfange des Versuches eine

kleine Menge des zu prüfenden Wassers aus der Kochflasche *A* in den Gassammler *C* und von diesem in die Kochflasche *B* gelangt. Dieser Fehler ist gleich Null, wenn in dem Gassammler *C* Wasser von nahezu 100° vorhanden ist und die Röhre *hik* genügend weit in den Gassammler *C* ragt, da in diesem Falle in *C* eintretendes gashaltiges Wasser sofort die gelösten Gase entbindet.

Nachdem man etwa 20 Minuten erhitzt hat, löscht man die unter dem Kolben *A* befindliche Flamme aus. Die im Kolben *A*, sowie die im Gassammler *C* vorhandenen Wasserdämpfe verdichten sich nach einigen Minuten und die Flüssigkeit steigt in Folge dessen aus *B* nach *C* und *A* zurück. Man beobachtet, ob dabei in dem Kolben *A* eine beständige Gasblase zurückbleibt. Ist dies der Fall, so erhitzt man den Kolben *A* von Neuem und wiederholt nach einiger Zeit die soeben erwähnte Beobachtung. Die Operation ist beendigt, sobald die zurücksteigende, heisse Flüssigkeit den Kolben *A* vollständig anfüllt. Man verbindet dann mit dem Kautschukschlauch *y* eine mit Wasser gefüllte, dünne Gasleitungsröhre und treibt das über der heissen Flüssigkeit in *C* befindliche Gas durch Einblasen von Luft in *x* und Lüften des Quetschhahns bei *y* in ein Eudiometer über.

Will man den Sauerstoff in dem Gasgemisch durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmen, so bedient man sich dabei zweckmässig eines mit einem Zweiwegehahn und eingeschmolzenen Platinspitzen versehenen U-förmigen Eudiometers, dessen Bug aus starkem Kautschukschlauch besteht und dessen offener Schenkel etwas länger als der durch den Zweiwegehahn verschliessbare, calibrirte Schenkel ist. Soll der Sauerstoff durch Absorption mittelst pyrogallussauren Kaliums bestimmt werden, so kann dies in dem S. 160 abgebildeten Nitrometer geschehen.

Der eine oder andere Apparat muss sich in einem passenden Gestell befinden, welches ein bequemes, senkrechtes Auf- und Abbewegen des offenen Schenkels gestattet.

Es gelingt leicht, das Gas in das eine oder andere Eudiometer überzuführen, ohne dass gleichzeitig mehr als ein bis zwei Tropfen Flüssigkeit eintreten. Das Transferiren des Gases wird dadurch erleichtert, dass man das Gas durch Senken des offenen Eudiometerschenkels ansaugt, nachdem man das in der dünnen Gasleitungsröhre über dem Gase vorhandene Wasser mit Hülfe des Zweiwegehahns entfernt hat.

Die U-förmigen Eudiometer haben den Vortheil, das Ablesen des im calibrirten Schenkel befindlichen Gasvolums, sowie das Hinzubringen bestimmter Volume anderer Gase unter dem herrschen-

den Atmosphärendruck zu gestatten. Man braucht, um das eingeschlossene Gas unter diesen Druck zu setzen, die Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln durch Heben oder Senken des offenen Schenkels nur im genau gleichen Niveau einzustellen.

Das im Eudiometer befindliche Gasgemisch ist nach Bunsen[1]) zunächst auf einen Gehalt an brennbaren Bestandtheilen zu prüfen. Es geschieht das, indem man den Inductionsfunken durch das Gasgemisch schlagen lässt. Findet dabei keine Entzündung statt, so sind grössere Mengen eines brennbaren Gases in der aus dem Wasser ausgetriebenen Luft nicht vorhanden. Man lässt alsdann auf 100 Vol. abgesperrten Gases etwa 40 Vol. elektrolytischen Knallgases in den Apparat eintreten, was mit Hülfe des Zweiwegehahns bei vorsichtigem Senken des offenen Schenkels leicht geschehen kann. Man vermischt das Gasgemisch mit dem hinzugebrachten Knallgas durch wiederholtes Heben und Senken des offenen Schenkels und bewirkt die Explosion des letzteren durch den Inductionsfunken, nachdem man das Gasgemisch durch Senken des offenen Schenkels unter einen etwas geringeren Druck, als den herrschenden Atmosphärendruck, gesetzt hat. Verändert sich dabei das anfängliche Gasvolum nicht, so enthält die aus dem Wasser ausgetriebene Luft selbst nicht Spuren brennbarer Gase, sondern besteht ausschliesslich aus Sauerstoff und Stickstoff.

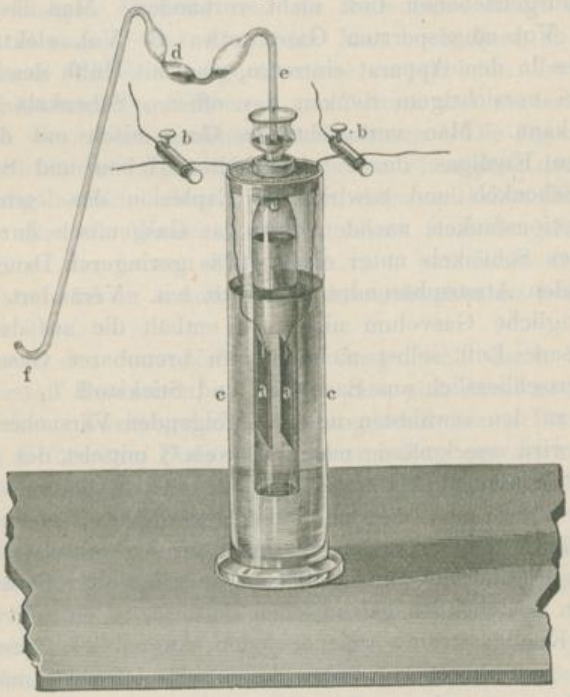
Das zu den erwähnten und den folgenden Versuchen dienende Knallgas wird zweckmässig nach Bunsen[2]) mittelst des umstehend abgebildeten kleinen Apparates (Fig. 25 a. f. S.) dargestellt.

„Verbindet man die in zehnfach verdünnte, chemisch reine Schwefelsäure eintauchenden Platinplatten *a a* mittelst der daran genieteten Platindrähte mit den Polen einer aus drei Bunsen'schen Elementen bestehenden galvanischen Batterie, so entsteht ein regelmässiger Knallgasstrom, welcher jeden Augenblick durch Oeffnen der Kette unterbrochen werden kann. Es ist zweckmässig, den kleinen Apparat, wie es der Holzschnitt zeigt, mit einem nicht leicht gefrierenden Medium, z. B. mit Alkohol, mittelst des Glascylinders *c c* zu umgeben, um eine grosse Erhitzung der zu zersetzenden Flüssigkeit und der Poldrähte zu verhindern. Da der Raum über der Flüssigkeit und in dem mit Wasser abgesperrten Ableitungsrohre *e*, welches in den Kugeln *d* etwas Schwefelsäure zum Waschen des Gases enthält, kaum einige Cubikcentimeter beträgt, so lässt sich die im Apparate befindliche Luft durch eine

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 73 u. 74.
[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 76.

nicht einmal fünf Minuten andauernde Gasentwickelung völlig austreiben. Der Einfluss, welchen die unter Umständen eintretende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Zusammensetzung des elektrolytischen Knallgases ausüben kann, ist bei diesem Apparate nicht zu befürchten, da die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nur bei dem Beginne des Versuches stattfindet und aufhört, sobald die Zersetzungsflüssigkeit eine gewisse Menge davon enthält. Mit anderen, nicht entzündlichen Gasen verbrannt, verschwindet das

Fig. 25.



elektrolytische Knallgas vollständig, ohne einen Rückstand von Wasserstoff oder Sauerstoff zu hinterlassen."

Wenn in dem Gasgemisch brennbare Bestandtheile gefunden werden, so isolirt man aus einem neuen Wasserquantum die gelösten Gase und bestimmt die Menge des darin vorhandenen Sauerstoffs durch Absorption mittelst Pyrogallussäure und Kalilauge.

Man führt zu dem Ende das Gasgemisch in das Nitrometer über, lässt aus dem aufgeschmolzenen Trichter zuerst etwa $^1/_2$ ccm concentrirter, wässeriger Lösung von Pyrogallussäure und alsdann ca. $2^1/_2$ ccm 30procentiger Kalilauge in das abgesperrte Gasvolum

eintreten[1]), bringt das Gas mit der stark alkalischen Lösung von Pyrogallussäure durch wiederholtes Heben und Senken des offenen Schenkels in möglichst innige Berührung, verdünnt die dunkle Flüssigkeit in dem abgeschlossenen Raume mit etwa 7 ccm Wasser, schichtet auf das Quecksilber im offenen Schenkel 3 ccm 30 procentiger Kalilauge und so viel Wasser, dass die über dem Quecksilber in dem verschlossenen und dem offenen Schenkel des Eudiometers befindlichen Flüssigkeitssäulen genau gleich hoch sind, stellt die Quecksilbersäulen, sowie die zuletzt erwähnten Flüssigkeitssäulen in beiden Schenkeln genau auf das gleiche Niveau ein, liest das nicht absorbirte Gasvolum ab, bringt dasselbe von dem ursprünglichen Gasvolum in Abzug und erfährt so das durch pyrogallussaures Kalium absorbirte Sauerstoffvolum. Dasselbe wird in der später erläuterten Weise auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt.

Die bei dem soeben beschriebenen Versuche in Anwendung kommende Kalilauge wird verdünnt, damit ihre Tension nicht allzu sehr von der des reinen Wassers abweiche.

Man begeht gleichwohl einen kleinen Fehler, wenn man bei der soeben erwähnten Reduction, wie später vorgeschrieben, an Stelle der nicht bekannten Tension verdünnter Kalilauge die Tension des Wassers in Rechnung stellt; derselbe ist indessen so unbedeutend, dass man denselben vernachlässigen kann.

Die Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kalium liefert in der Regel nicht so scharfe Werthe, wie die Umwandlung des gasförmigen Sauerstoffs in bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Wasser.

Wenn daher das auf die angegebene Weise aus dem Wasser erhaltene Gasgemisch, wie dies meist der Fall ist, nur aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, so bestimmt man den Sauerstoff am besten durch Verpuffen mit Wasserstoff. Man hat dabei zu beachten, dass das Gasgemisch sich durch den Inductionsfunken entweder gar nicht entzünden lässt, oder doch nur unvollständig verbrennt, wenn nach dem Hinzufügen von Wasserstoff das Gesammtvolum der Gase das

[1]) Wir haben uns zur Absorption des Sauerstoffs bislang mit Erfolg dieser Lösungen bedient. Wir bemerken jedoch ergänzend, dass W. Hempel (Neue Methoden zur Analyse der Gase, Braunschweig 1880, S. 45), welcher sich vielfach mit Sauerstoffbestimmungen beschäftigt hat, für die Absorption des Sauerstoffs eine 25 procentige Pyrogallussäurelösung empfiehlt und auf 1 Raumtheil derselben 6 Raumtheile einer 60 procentigen Kalilauge in Anwendung bringt. Hempel hebt rühmend hervor, dass bei Innehaltung dieser Verhältnisse eine Entwickelung von Kohlenoxyd bei der Oxydation der Pyrogallussäure niemals stattfinde.

Volum des darin vorhandenen Sauerstoffs um mehr als das Zehnfache übertrifft[1]). Man hat daher Gasgemischen aus Sauerstoff und Stickstoff, welche nur wenig Sauerstoff enthalten, ausser Wasserstoff noch elektrolytisches Knallgas hinzuzumischen; jedoch darf das nach dem Durchschlagen des Inductionsfunkens verschwindende Volum nie mehr als die Hälfte des vorher vorhandenen Gasvolums betragen, da sonst bei dem Verpuffen nicht nur Wasser, sondern auch Salpetersäure gebildet wird. Bunsen[2]) folgert aus Versuchen, welche er mit Knallgas und Luft angestellt hat, dass auf 100 Vol. nicht brennbarer Gase nie mehr als 24 bis 64 Vol. brennbarer Gase angewandt werden sollten. Nach unseren Beobachtungen darf man diese Grenze, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, in der angegebenen Weise verrücken, wenn schliesslich überschüssiger Wasserstoff unverbrannt zurückbleibt.

Gewöhnlich genügt es, wenn man den durch Auskochen von Wasser erhaltenen Gasen das gleiche Volum Wasserstoff hinzusetzt; häufig hat man eine noch kleinere Menge anzuwenden. Der zu den obigen Versuchen dienende Wasserstoff wird aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und mit verdünnter Kalilauge gewaschen, um etwa beigemengte Spuren von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder mitgerissener Schwefelsäure zurückzuhalten. Von dem elektrolytischen Knallgas lässt man bei dem ersten Versuch ein nur geringes Volum eintreten und controlirt durch einen zweiten Versuch unter Anwendung von etwas mehr Knallgas, ob die Verbrennung im ersten Falle eine vollständige gewesen ist. Die in dem U-förmigen Eudiometer befindlichen Gase werden durch Heben und Senken des offenen Schenkels vollständig gemischt, bevor man den Inductionsfunken durchschlagen lässt; auch bewirkt man zweckmässig die Explosion erst, nachdem man den Druck, unter welchem das eingeschlossene Gasvolum steht, durch Senken des offenen Schenkels etwas vermindert hat.

Berechnung: Das auf die eine oder andere Weise ermittelte Sauerstoffvolum wird nach folgender Formel auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirt:

$$V' = \frac{V(B-f).273}{760.(273+t)},$$

wobei V' das Volum bei 0° und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur der Luft während des Versuches in

[1]) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 81.
[2]) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 72, 73.

Graden der Centesimalscala und f die von letzterer abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

Die hierunter stehende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den hierbei in Frage kommenden Temperaturen entsprechen.

Temperatur $= t$	Tension $= f$	Temperatur $= t$	Tension $= f$
10° C.	9,2	17° C.	14,4
11° „	9,8	18° „	15,4
12° „	10,5	19° „	16,3
13° „	11,2	20° „	17,4
14° „	11,9	21° „	18,5
15° „	12,7	22° „	19,7
16° „	13,5	23° „	20,9

Der Gehalt eines Wassers an Sauerstoff wird stets in Cubikcentimetern im Liter angegeben und der auf die soeben erläuterte Weise sich ergebende Werth ist demnach auf 1 Liter Wasser umzurechnen.

Beispiel.

Um die Anwendbarkeit des im Vorstehenden beschriebenen Apparates darzuthun, haben wir ausgekochtes destillirtes Wasser bei einer bestimmten Temperatur und bei einem von 760 mm nur ganz unerheblich abweichenden Barometerstande mit Luft gesättigt und darin den Sauerstoff bestimmt.

Aus 870 ccm von bei 12° C. und 760,5 mm B. mit Luft gesättigtem Wasser wurden

18,6 ccm Gas erhalten.
Dazu Wasserstoff 20 „
Summa 38,6 ccm
Nach der Explosion hinterblieben 19,7 „
Es sind mithin verschwunden 18,9 ccm.

870 ccm Wasser enthalten also $\frac{18,9}{3} = 6,3$ ccm Sauerstoff.

Der Gehalt von 1000 ccm Wasser an Sauerstoff beträgt danach

$$870 : 6,3 = 1000 : x = 7,24 \text{ ccm.}$$

Barometerstand während des Versuches 761 mm.
Temperatur 18°.

Reducirt man unter Zugrundelegung dieser Daten mittelst der obigen Formel die 7,24 ccm auf 0° und 760 mm Barometerstand, so findet man, dass 1 Liter Wasser von 12° aus der Luft 6,66 ccm Sauerstoff aufgenommen hat.

Die mitgetheilten Daten gestatten natürlich auch, den Gehalt des untersuchten Wassers an Luft überhaupt, sowie an gelöstem Stickstoff zu berechnen.

1000 ccm des obigen bei 12° und 760 mm Barometerstand mit Luft gesättigten Wassers enthalten danach:

$$870 : 18,6 = 1000 : x = 21,38 \text{ ccm}$$

bei 761 mm Barometerstand und 18° C. gemessener Luft.

Reducirt man unter Zugrundelegung dieser Zahlen mittelst der obigen Formel die 21,38 ccm Luft auf 0° und 760 mm Barometerstand, so findet man, dass 1 Liter Wasser bei 12° und 760,5 mm Barometerstand 19,67 ccm Luft von 0° und 760 mm Barometerstand aufgenommen hat.

Diese in 1 Liter des untersuchten Wassers aufgelösten 19,67 ccm Luft enthalten, wie oben angegeben, 6,66 ccm Sauerstoff, und demnach 13,01 ccm Stickstoff, und bestehen daher zu 33,85 Proc. aus Sauerstoff und zu 66,15 Proc. aus Stickstoff.

2. Titrimetrische Methoden.

1. Methode von L. W. Winkler.

Das Wesen dieser Methode besteht darin, dass eine abgemessene Menge des zu prüfenden Wassers mit Natronlauge und Manganchlorür im Ueberschuss versetzt wird, wobei das entstandene Manganohydrat nach Maassgabe der vorhandenen Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs zu Manganihydrat oxydirt wird. Letzteres scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure in Gegenwart von Jodkalium eine dem absorbirten Sauerstoff äquivalente Menge Jod aus, welche mit Natriumthiosulfatlösung gemessen wird.

$$2\,MnCl_2 + 4\,NaHO = 4\,NaCl + 2\,Mn(OH)_2$$
$$2\,Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn(OH)_3$$
$$2\,Mn(OH)_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_3 + 6\,H_2O$$
$$2\,MnCl_3 + 2\,KJ = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 2\,J.$$

Für die Versuche verwendet man starkwandige, etwa 250 ccm fassende Gläser mit gut eingeschliffenen Glasstopfen. Der Rauminhalt derselben wird ein- für allemal bestimmt, indem man sie erst in vollkommen trockenem Zustande leer, dann mit destillirtem Wasser vollständig angefüllt wägt. Die Differenz der erhaltenen Gewichtszahlen, in Grammen ausgedrückt, entspricht dem Rauminhalt der Flaschen in Cubikcentimetern. Die gefundenen Zahlen werden zweckmässig nebst laufenden Nummern auf die Gläser geätzt oder eingeritzt (Fig. 26).

Ausführung des Versuches:

Die vorstehend beschriebene Flasche wird mit dem zu prüfenden Wasser erst einige Male ausgespült, dann bis zum Ueberlaufen gefüllt. Mittelst langstieliger, enger, im oberen Theile erweiterter und graduirter Pipetten lässt man zuerst 1 ccm concentrirte, Jodkalium enthaltende Natronlauge[1]), hierauf 1 ccm der Mangan-

[1]) 10 g Jodkalium werden in 100 g 33procentiger, aus met. Natrium hergestellter Natronlauge gelöst. Die Lösung, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert, darf auf Zusatz von Stärkelösung nicht gebläut werden.

chlorürlösung (vergl. Reagentien) langsam einfliessen, wobei man die Pipetten bis auf den Boden der Flasche einführt, und drückt nun die Stopfen fest in den Hals der Flasche ein. Man hat auf das Sorgfältigste darauf zu achten, dass keine Luftbläschen mit eingeschlossen werden, was keine Schwierigkeit bietet, wenn die Stopfen gut eingeschliffen und nach unten convex abgerundet oder glatt abgeschnitten sind. Man mischt den Inhalt der Flasche durch mehrmaliges leichtes Umschwenken derselben und lässt den flockigen Niederschlag ruhig absetzen. Dieses Absetzen erfolgt gewöhnlich ziemlich rasch und vollständig, wenn der Niederschlag nicht durch unnöthig heftiges Umschütteln sehr feinpulverig geworden ist. Hat man es mit der Beendigung des Versuches nicht sehr eilig, so empfiehlt es sich, die Flasche über Nacht der Ruhe zu überlassen, nachdem man noch für einen luftdichten Verschluss gesorgt hat. Einen solchen gewinnt man in tadelloser Form, wenn man, wie Fig 26 veranschaulichen soll, die Flasche umgekehrt in ein mit Wasser gefülltes Bechergläschen einsetzt und nun die Flasche mit aufgestülptem und mit Wasser gefülltem Becherglase wieder aufrecht stellt. Hierauf notirt man den zur Zeit des Versuches herrschenden Barometerstand, die Temperatur der Luft und des Wassers. Ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen klar, so öffnet man die Flasche und lässt mittelst einer Pipette 3 bis 5 ccm rauchende Salzsäure[1]) vom spec. Gewicht 1,16 bis 1,18 an der Flaschenwandung herunter zum Niederschlage fliessen, drückt den Stopfen wieder in den Flaschenhals gut ein und schwenkt einige Male um, wobei sich der Niederschlag vollkommen löst. Die durch das ausgeschiedene Jod gelb gefärbte Flüssigkeit wird unter Nachspülen mit destillirtem Wasser in ein geräumiges Becherglas übergeführt und unter Zusatz von Stärkelösung das freie Jod mit einer gegen $^1/_{100}$ normale Jodlösung eingestellten Natriumthiosulfatlösung titrirt.

Fig. 26.

[1]) Zum Einsaugen der rauchenden Salzsäure in die Pipette bedient man sich eines kleinen, auf die Pipette aufgesetzten Gummiballes, wie solche bei den Blasebüretten im Gebrauch sind.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung entspricht 0,0000798 g Sauerstoff, oder, da 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck 1,42967 g wiegt, 0,055825 ccm Sauerstoff. Da nach den eingangs aufgeführten Formelgleichungen durch den absorbirten Sauerstoff äquivalente Mengen Jod frei werden, so erhält man durch Multiplication der Anzahl der bei der Titration des ausgeschiedenen Jods verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$ normaler Natriumthiosulfatlösung mit 0,055825 die Zahl der Cubikcentimeter Sauerstoffs, welche in der zum Versuch benutzten Wassermenge enthalten waren. Letztere ist gleich dem Rauminhalte der Flasche minus 2, weil durch Einführen von 2 ccm Reagentien ebensoviel Wasser verdrängt worden war. Bezeichnet man die zum Versuch benutzte Wassermenge mit V, die Zahl der gefundenen Cubikcentimeter $^1/_{100}$ normaler Thiosulfatlösung mit n, so enthalten 1000 ccm (A) des zu prüfenden Wassers:

$$A = \frac{0{,}055825 \times n \times 1000}{V}.$$

Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, muss man das Volum des nach dieser Formel gefundenen Sauerstoffs auf Normaldruck umrechnen, nachdem zunächst der zur Zeit des Versuches herrschende Barometerstand (b) auf 0° und 760 mm Druck reducirt worden ist, nach Gleichung:

$$B = b - 0{,}000181 \times b \times t,$$

wobei t die Lufttemperatur während des Versuches und B den reducirten Barometerstand bezeichnet. Auf Grund des Henry-Dalton'schen Gesetzes ergiebt sich nun der auf Normaldruck bezogene Gehalt C des Wassers an absorbirtem Sauerstoff, wenn man in die Formel

$$C = A \frac{760 - f}{B - f}$$

für A die oben gefundene Sauerstoffmenge, für B den reducirten Barometerstand und für f die der Lufttemperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes einsetzt.

Beispiel.

Ein durch längeres Durchleiten von Luft mit Luft gesättigtes Wasser von 17,0° C. wurde in eine 280 ccm fassende Flasche eingefüllt, mit je 1 ccm jodkaliumhaltiger Natronlauge und Manganchlorürlösung versetzt und nach Vorschrift weiter behandelt. Zur Zeit des Versuches betrug der Barometerstand 750 mm, die Lufttemperatur 17,0°, die Tension des Wasserdampfes 14,4 mm. Für die Titration des ausgeschiedenen Jods wurden 32,9 ccm $^1/_{100}$ normaler Natriumthiosulfatlösung verbraucht.

1000 ccm des Wassers enthielten somit:

$$\frac{0{,}055825 \times 32{,}9 \times 1000}{280 - 2} = 6{,}6066 \text{ ccm Sauerstoff.}$$

Der reducirte Barometerstand beträgt:

$$B = 750 - 0{,}000181 \times 750 \times 17 = 747{,}7 \text{ mm.}$$

Demnach beziffert sich das auf Normaldruck bezogene Volum (C) des in 1 Liter Wasser von 17,0° gelösten Sauerstoffs auf:

$$C = 6{,}6066 \times \frac{760 - 14{,}4}{747{,}7 - 14{,}4} = 6{,}717 \text{ ccm Sauerstoff.}$$

Man ersieht, dass durch die Berechnung des gefundenen Sauerstoffvolums auf das Volum bei 760 mm Druck jenes nur wenig erhöht wird. Daher dürfte im Allgemeinen für praktische Zwecke die Umrechnung unterbleiben und nur bei exacteren Sauerstoffbestimmungen anzuwenden sein.

Wässern, welche sehr reich an Kohlensäure sind, setzt man 2 bis 3 ccm Natronlauge zu, deren Menge bei der Berechnung der Resultate selbstverständlich berücksichtigt werden muss.

Modificirtes Verfahren für die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in verunreinigten Wässern.

Für die Sauerstoffbestimmung in natürlichen Wässern, welche salpetrige Säure, organische und sonstige Stoffe enthalten, die mit den zum Versuch erforderlichen Reagentien selbst in Reaction treten, hat Winkler ein abgeändertes, leicht auszuführendes Verfahren angegeben, durch welches der Einfluss jener Verunreinigungen auf das Resultat der Sauerstoffbestimmungen eliminirt wird.

Zu dem Zwecke wird ein abgemessenes Volum des zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wie viel von dem wirkungsfähigen Chlor nach einiger Zeit verschwunden ist.

Die Manganichloridlösung stellt man her, indem man 1 ccm der Manganchlorürlösung mit einem halben Liter Wasser vermischt, mit 1 ccm einer 33procentigen Natronlauge alkalisch macht, einige Male umschüttelt und den braunen Niederschlag auf einem kleinen Filter sammelt. Man bringt den Niederschlag mittelst concentrirter Salzsäure wieder in Lösung und verdünnt diese wieder auf ein halbes Liter.

Von dieser Manganichloridlösung werden zweimal 100 ccm abgemessen und die eine Portion mit 100 ccm destillirten Wassers, die andere mit 100 ccm des zu prüfenden Wassers vermischt. Nach einigen Minuten versetzt man beide Flüssigkeiten mit einigen

Krystallen Jodkalium und misst das jeweilig ausgeschiedene Jod. Die Differenz aus den beiden gefundenen Werthen zeigt die Grösse der störend wirkenden Factoren oder der Correction an, welche dem bei der eigentlichen Sauerstoffbestimmung erhaltenen Werthe hinzuaddirt werden muss.

Die Sauerstoffbestimmung des zu prüfenden Wassers selbst geschieht wie sonst und erfährt nur insofern eine Abänderung, als zur Erzeugung von Manganohydrat im Wasser eine mit Jodkalium nicht versetzte, gesättigte Natronlauge benutzt wird. Beim Ansäuern löst sich auch auf Zusatz ziemlich erheblicher Mengen rauchender Salzsäure der Niederschlag nur sehr langsam auf. Man wartet dessen vollständige Lösung nicht ab, sondern setzt nach dem Ansäuern mit rauchender Salzsäure einige Krystalle Jodkalium hinzu, wobei die Lösung des Niederschlages rasch erfolgt. Hierauf wird das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung unter Zugabe von Stärkelösung gemessen.

Beispiel:

Die Sauerstoffbestimmung eines salpetrige Säure und organische Stoffe in erheblichen Mengen enthaltenden städtischen Canalwassers wurde nach dem modificirten Verfahren in der vorgeschriebenen Weise ausgeführt. Die Temperatur des Wassers betrug 15°; auf Barometerstand und Lufttemperatur zur Zeit des Versuches wurde nicht Rücksicht genommen.

In 278 ccm des Wassers wurde so viel Jod ausgeschieden, dass zur Bindung desselben 12,3 ccm $^1/_{100}$ normaler Natriumthiosulfatlösung erforderlich waren.

Zur Ermittelung der Correctur für den Einfluss der salpetrigen Säure und der organischen Stoffe wurden von einer wie oben dargestellten Manganichloridlösung zweimal 100 ccm abgemessen und die eine Portion mit 100 ccm destillirten Wassers, die andere mit 100 ccm des Canalwassers vermischt, nach einiger Zeit Jodkalium zu beiden zugesetzt und das ausgeschiedene Jod titrirt. Im ersteren Falle wurden 6,7, im zweiten 3,4 ccm der $^1/_{100}$ normalen Thiosulfatlösung verbraucht, die Correctur beträgt somit 3,3 ccm. Mithin enthielt 1 Liter des Canalwassers (von 15°):

$$\frac{(12{,}3 + 3{,}3) \times 0{,}055825 \times 1000}{278} = 3{,}11 \text{ ccm Sauerstoff.}$$

2. Methode von Schützenberger und Risler.

Bei diesem Verfahren überträgt man den in Wasser gelösten Sauerstoff auf eine Lösung von überschüssigem, indigweissdisulfonsaurem Natrium, welche dadurch blau gefärbt und nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3Na)_2 + O = C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2 + H_2O,$$

theilweise in indigblaudisulfonsaures Natrium umgewandelt wird.

Das gebildete indigblaudisulfonsaure Natrium wird durch eine titrirte Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nach der Gleichung:

$$C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2 + H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3Na)_2,$$

in indigweissdisulfonsaures Natrium zurückverwandelt; das Ende der Reaction giebt sich dabei durch einen plötzlichen Uebergang der blauen Farbe der Lösung in eine gelbe Farbe zu erkennen.

Diejenige Menge der Natriumhydrosulfitlösung, welche zwei Atome Wasserstoff liefert, entspricht demnach einem Atom Sauerstoff. Die Natriumhydrosulfitlösung ist auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung gestellt, deren Kupferoxyd dadurch zu Kupferoxydul reducirt wird. Diese Umwandlung giebt sich durch Entfärbung der Lösung zu erkennen.

Nach der Gleichung:

$$2CuO + H_2 = Cu_2O + H_2O,$$

entspricht diejenige Menge der Natriumhydrosulfitlösung 1 Atom Sauerstoff, welche im Stande ist, 2 Mol. Kupferoxyd zu 1 Mol. Kupferoxydul zu reduciren.

Die hydroschweflige Säure, von Schützenberger[1]) entdeckt, ist sehr leicht zersetzlich und auch ihre Salze sind äusserst unbeständige Verbindungen. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die hydroschweflige Säure oder eines ihrer Salze zu isoliren.

Das Natriumsalz der hydroschwefligen Säure bildet sich bei der Einwirkung metallischen Zinks auf saures schwefligsaures Natrium.

Schützenberger[2]) hat für das Natriumhydrosulfit die Formel $NaHSO_2$ aufgestellt. A. Bernthsen[3]) hat durch eingehende quantitative Versuche das Nichtzutreffende dieser Formel dargethan, dagegen im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass Natriumhydrosulfit nach der Formel $Na_2S_2O_4$ und demgemäss die freie hydroschweflige Säure nach der Formel $H_2S_2O_4$ zusammengesetzt ist.

Da im Radical der Säure allem Anschein nach Wasserstoff, worauf der Name „hydroschweflige" Säure hindeutet, nicht enthalten ist, so ist die von Bernthsen gewählte Bezeichnung als „unterschweflige Säure" vorzuziehen und demzufolge auch von uns in der vorigen Auflage dieses Buches angenommen worden. Unsere Erwartung, dass diese Namengebung allmählich auch in die neueren

---

[1]) Ann. chim. phys. 4me série, **70**, 351 und Bullet. soc. chim. 1873, **19**, 152.

[2]) loc. cit.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 438. Liebig's Annalen **208**, 142 und **211**, 285. Siehe auch Schützenberger, Compt. rend. **92**, 875; **93**, 151.

chemischen Lehrbücher übergehen werde, hat sich indessen bis jetzt nicht bestätigt, vielmehr hat sich die erstere Bezeichnung fast allgemein erhalten, während als „unterschweflige Säure", soweit diese Bezeichnung überhaupt noch gebraucht wird, nach wie vor die Thioschwefelsäure verstanden wird. Nachdem wir mit der Winkler'schen Methode der Sauerstoffbestimmung im Wasser auch diese letztere Säure bezw. ihr Natriumsalz unter die Reagentien unseres Buches aufgenommen haben, schien es uns zur Vermeidung von Irrthümern geeigneter zu sein, die Bezeichnungen: „unterschwefligsaures Natrium" und „Natriumhyposulfit" ganz zu unterdrücken, dagegen der Schützenberger'schen Säure den ursprünglichen Namen „hydroschweflige Säure", den sie von ihrem Entdecker erhalten hat, zu belassen, jene aber durchweg als „Thioschwefelsäure" zu benennen.

Die Bildung des Natriumhydrosulfits lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$4\,NaHSO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Bei Einwirkung von Zink auf concentrirte Lösungen von saurem, schwefligsaurem Natrium scheidet sich immer ein Doppelsalz aus basisch schwefligsaurem Zink und schwefligsaurem Natrium von der Formel:

$$2\,ZnSO_3 + ZnO + Na_2SO_3$$

ab, während Natriumhydrosulfit in Lösung verbleibt.

Will man in der Bildungsgleichung des Natriumhydrosulfits der Entstehung dieses Doppelsalzes Rechnung tragen, so erhält dieselbe die folgende Gestalt:

$$3\,Zn + 10\,NaHSO_3 = Zn_3\,Na_2S_3O_{10} + Na_2SO_3 + 3\,Na_2S_2O_4 + 5\,H_2O.$$

Das Natriumhydrosulfit geht unter der Einwirkung von Sauerstoff und Wasser nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2\,NaHSO_3$$

wieder in saures, schwefligsaures Natrium über. Es resultiren natürlich neutrale Sulfite, wenn bei dieser Reaction Basen im Ueberschuss zugegen sind.

Die Einwirkung, welche Natriumhydrosulfit in schwach alkalischer Lösung auf reducirbare Substanzen ausübt, lässt sich durch die Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,NaHO = 2\,(Na_2SO_3) + H_2$$

ausdrücken.

Ein Molecül Natriumhydrosulfit liefert demnach zwei Atome für Reductionen verfügbaren Wasserstoffs und zeigt also bei der obigen Sauerstofftitrirung ein Atom Sauerstoff an.

Das Natriumhydrosulfit erleidet bei längerem Aufbewahren seiner alkalischen Lösungen eine spontane Zersetzung, wobei thioschwefelsaures Natrium, $Na_2S_2O_3$, und schwefligsaures Natrium entstehen, und welche nach der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_4 + 2\,NaHO = Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_3 + H_2O$$

einzutreten scheint. Das stark reducirende Natriumhydrosulfit wird dabei in zwei Verbindungen: Natriumthiosulfat und Natriumsulfit, umgewandelt, welche bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur nicht ohne Weiteres reducirend wirken. Bei der Verwendung von Natriumhydrosulfit für titrimetrische Zwecke hat man dieser freiwilligen Zersetzung durch eine häufige Controle des Natriumhydrosulfittiters Rechnung zu tragen, auch wenn die Lösung dieses Salzes durch geeignete Vorkehrungen sorgfältig vor der in der oben erläuterten Weise erfolgenden Oxydation durch den Sauerstoff der Luft geschützt ist.

Das Natriumhydrosulfit ist, wie schon bemerkt, noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden. Bei der Bereitung titrirter Lösungen von Natriumhydrosulfit kann man daher nicht von abgewogenen Mengen dieses Salzes ausgehen, sondern hat vielmehr die reducirende Einwirkung einer Natriumhydrosulfitlösung von unbekannter Concentration auf eine leicht abzuwägende, reducirbare Verbindung festzustellen. Man bedient sich dabei, wie ebenfalls bereits angeführt wurde, einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung von bekanntem Gehalt an Kupferoxyd, welche durch Auflösen einer abgewogenen Menge Kupfersulfat in überschüssigem Ammoniak unschwer zu erhalten ist.

Die durch Natriumhydrosulfit bewirkte Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,CuO + (H_4N)_2O = Na_2SO_3 + (H_4N)_2SO_3 + Cu_2O.$$

A. Bernthsen[1]) ist der Ansicht, dass die Entfärbung der blauen ammoniakalischen Kupferoxydlösung, welche das Ende dieser Reaction anzeigt, nicht immer leicht zu erkennen sei und schlägt daher vor, der ammoniakalischen Lösung gegen Ende des Versuches einige Tropfen Indigolösung hinzuzusetzen. Die dadurch wieder hergestellte deutlich blaue Farbe der Lösung schlägt in Folge der Reduction von Indigblau zu Indigweiss plötzlich in eine hellgelbe um, sobald die gesammte Menge des Kupferoxyds in Kupferoxydul übergegangen ist. Wir haben auch ohne Anwen-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 13, 2277.

dung dieses Kunstgriffes Schwierigkeiten in der Erkennung der Endreaction nicht gefunden, unterlassen jedoch nicht, denselben anzuführen, da die Empfindlichkeit der Augen für Farbenerscheinungen bei verschiedenen Personen sehr verschieden ist.

Der obige Versuch ist auch insofern interessant, als er zeigt, dass Indigo schwerer als Kupferoxyd zu reduciren, bezw. Indigweiss leichter als Kupferoxydul zu oxydiren ist.

Indigweiss nimmt Sauerstoff auch begieriger auf, als Natriumhydrosulfit. Wenn man daher einem Wasser, welches Sauerstoff gelöst enthält, einige Tropfen Indigolösung und alsdann Natriumhydrosulfit hinzufügt, so wird die Indigolösung erst entfärbt, nachdem die gesammte Menge des in dem Wasser gelösten Sauerstoffs auf Natriumhydrosulfit übertragen worden ist.

Der Gedanke liegt nahe, dieses Verhalten zu einer directen Titrirung des Sauerstoffs im Wasser zu verwerthen, oder aber den in Wasser gelösten Sauerstoff zunächst auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung zu übertragen und die Menge des gebildeten Kupferoxyds mit Natriumhydrosulfit auszutitriren.

Man bekommt in beiden Fällen nicht scharfe Resultate, weil dabei ein Theil des in Wasser gelösten Sauerstoffs immer zu anderweitigen Oxydationen, und zwar höchst wahrscheinlich zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd[1]) verwandt wird, eine Verbindung, welche nach neueren Versuchen von Katharine J. Williams und W. Ramsay[2]) nur theilweise von Natriumhydrosulfit wieder reducirt wird.

Dieser Uebelstand und die dadurch veranlassten Verluste an Sauerstoff vermeidet man, wenn man nach dem im Folgenden weiter erläuterten Verfahren von Schützenberger und Risler den in Wasser gelösten Sauerstoff bei etwas erhöhter Temperatur auf die energisch reducirende Indigweisslösung überträgt.

Zur Ausführung der Methode von Schützenberger und Risler bedarf man:

1. eine ammoniakalische Kupferoxydlösung von bestimmtem Gehalt,
2. eine damit titrirte Lösung von Natriumhydrosulfit und
3. eine Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium, welche vor Ausführung des Versuches durch Natriumhydrosulfit zu indigweissdisulfonsaurem Natrium reducirt wird.

Wir beschreiben zunächst die Herstellung dieser Lösungen.

[1]) Siehe auch Schützenberger und Risler, Bull. soc. chim. 1875, 20, 154.

[2]) Journ. chem. Soc. 1886; Transactions 760.

1. Ammoniakalische Kupferoxydlösung von bestimmtem Gehalt.

Man befreit zerkleinerte Krystalle von chemisch reinem Kupfersulfat ($CuSC_4 + 5\,H_2O$) durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst rasch von anhaftendem, hygroskopischem Wasser und löst davon 4,469 g in ca. 100 ccm ausgekochten Wassers auf. Man fügt danach wässeriges Ammoniak im Ueberschuss hinzu und verdünnt die dadurch erhaltene tiefblaue Lösung mit ausgekochtem, destillirtem Wasser zu einem Liter. Je 10 ccm dieser Lösung geben bei der Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul 0,0014336 g oder 1 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B. ab.

2. Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.

Behufs Darstellung der für die Sauerstofftitrirung erforderlichen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium wird eine käufliche Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium mit destillirtem Wasser verdünnt, bis ihr Vol.-Gew. 1,25 beträgt, und diese Flüssigkeit in einer Flasche 5 bis 10 Minnten mit Zinkstaub geschüttelt. Es tritt dabei eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein, welche man eventuell durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser zu mässigen hat. Nach dem Erkalten verdünnt man mit dem zehnfachen Volum ausgekochten destillirten Wassers, giesst möglichst rasch von dem sich zu Boden setzenden Niederschlage ab und versetzt die Lösung in einer luftdicht verschliessbaren Flasche mit Kalkmilch, bis die über dem sich abscheidenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit eine schwache, aber deutlich alkalische Reaction angenommen hat. Man trägt Sorge, hierbei die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nach Möglichkeit auszuschliessen, indem man die betreffende Flasche vollständig mit der Flüssigkeit füllt. Nachdem der besonders aus überschüssigem Kalkhydrat, Zinkoxydhydrat und gefälltem Calciumsulfit bestehende Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man die darüber stehende Flüssigkeit möglichst rasch durch ein Faltenfilter und bewahrt das klare, nahezu farblose Filtrat in gut verschliessbaren, kleinen Flaschen auf, welche wiederum vollständig damit gefüllt werden. In dem Filtrat ist Natriumhydrosulfit neben Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten des Natriums, Calciums und Zinks, sowie überschüssiges Calciumhydrat, bezw. dadurch in Freiheit gesetztes Natriumhydrat enthalten. Die ausser dem hydroschwefligsauren Natrium vorhandenen Salze üben keinen störenden Einfluss aus, da sie unter

den im Folgenden vorgeschriebenen Bedingungen weder auf die ammoniakalische Kupferoxydlösung, noch auf Indigolösung, noch auf freien Sauerstoff reducirend einwirken. Diese Lösung wird nach vorheriger geeigneter Verdünnung zum Titriren verwandt.

Titerstellung der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.

Man bringt in eine kleine, dreihalsige Woulff'sche Flasche, welche nicht über 200 ccm fasst, 10 oder 25 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung von bestimmtem Gehalt. Die eine Tubulatur trägt ein mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht eingefügtes, fast bis auf den Boden des Gefässes reichendes Knierohr, durch welches ein Strom mit Natronlauge gewaschenen Wasserstoffs in den Apparat eintritt. Die Ableitung des Gases geschieht durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches in der Durchbohrung des die dritte Tubulatur verschliessenden Stopfens steckt. Dasselbe schneidet mit der unteren Fläche des Korkes ab; sein äusseres Ende ist mit einer kleinen Waschflasche verbunden, wodurch das im Inneren des Apparates vorhandene Gas vollständig von der Luft abgeschlossen wird. Die dritte Tubulatur trägt einen Stopfen, durch dessen Durchbohrung die Ausflussspitze der die Natriumhydrosulfitlösung enthaltenden Bürette gesteckt wird. Nachdem man durch Einleiten von Wasserstoff die Luft aus dem Apparate sorgfältig verdrängt hat, lässt man aus der Bürette allmählich und unter Umschütteln die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium hinzutropfen, bis die Kupferoxydlösung vollständig entfärbt ist.

Man stellt die Woulff'sche Flasche zweckmässig auf ein Stück weisses Papier, um den Moment der Entfärbung genau beobachten zu können. Die Reaction verläuft glatt; nur wenn man überschüssiges hydroschwefligsaures Natrium hinzufügt oder bei höherer Temperatur operirt, entstehen Fällungen, nach Schützenberger zuerst von Kupferhydrür und später von Schwefelkupfer.

Will man bei dem obigen Versuch nach Bernthsen[1]) Indigolösung als Indicator benutzen, so versieht man die mittlere Tubulatur mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. In die eine Durchbohrung fügt man die Ausflussspitze der die Natriumhydrosulfitlösung enthaltenden Bürette und in die zweite Durchbohrung die Ausflussspitze einer Bürette, welche mit der hier-

[1]) loc. cit.

unter beschriebenen Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium gefüllt ist. Nachdem man der ammoniakalischen Kupferoxydlösung so viel Natriumhydrosulfitlösung hinzugefügt hat, dass dieselbe kaum noch blau erscheint, lässt man zwei bis drei Tropfen Indigolösung aus der zweiten Bürette hinzufliessen. Die schmutzigblaue Färbung der Flüssigkeit, welche dadurch bewirkt wird, schlägt bei weiterem Zusatz von Natriumhydrosulfit plötzlich und scharf in ein reines Hellgelb um, indem indigweissdisulfonsaures Natrium entsteht.

Man verdünnt nach dem Ergebniss des ersten Versuches die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium mit so viel ausgekochtem, destillirtem Wasser, dass etwa 5 ccm zur Reduction von 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung erforderlich sind.

3. Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium.

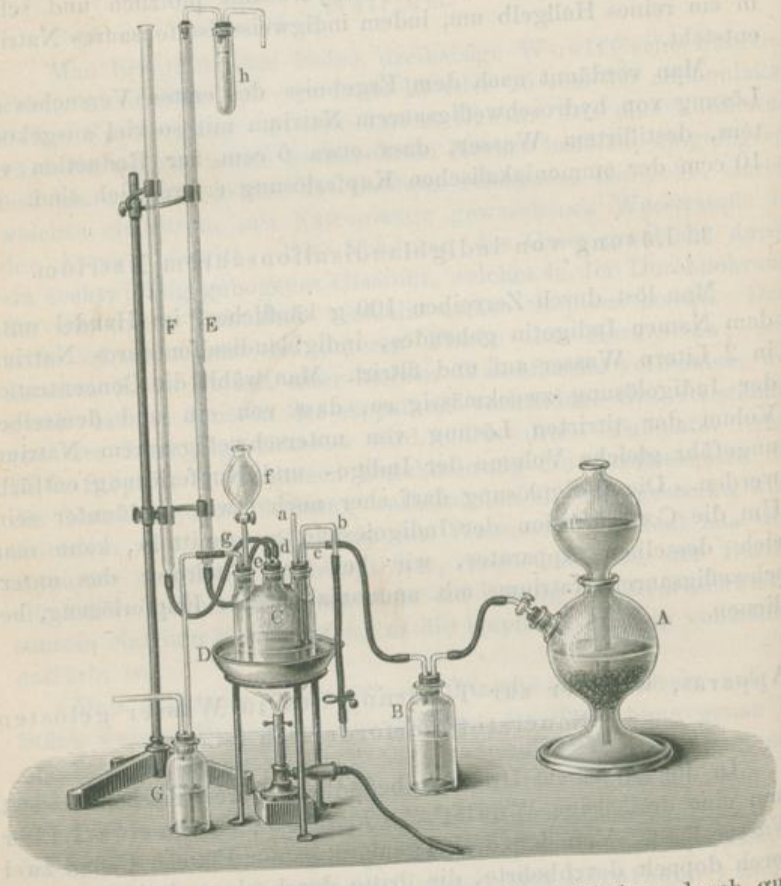
Man löst durch Zerreiben 100 g käufliches, im Handel unter dem Namen Indigotin gehendes, indigblaudisulfonsaures Natrium in 2 Litern Wasser auf und filtrirt. Man wählt die Concentration der Indigolösung zweckmässig so, dass von ein und demselben Volum der titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ungefähr gleiche Volume der Indigo- und Kupferlösung entfärbt werden. Die Indigolösung darf eher noch etwas verdünnter sein. Um die Concentration der Indigolösung zu ermitteln, kann man sich desselben Apparates, wie bei der Titrirung des unterschwefligsauren Natriums mit ammoniakalischer Kupferlösung, bedienen.

Apparat, welcher zur Titrirung des in Wasser gelösten Sauerstoffs erforderlich ist.

In die auf einem Dreifusse befindliche Porcellanschale *D* setzt man eine dreihalsige Woulff'sche Flasche *C*, welche etwa 1 Liter Wasser fasst. Von den drei Tubulaturen der Flasche *C* sind zwei durch doppelt durchbohrte, die dritte durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung des dreifach durchbohrten Stopfens befindet sich ein luftdicht verschiebbares Gaszuleitungsrohr *c*, welches in die Flasche *C* hineinragt; durch die zweite Durchbohrung ist ein Thermometer *a* gesteckt, und in der dritten Durchbohrung befindet sich der Heber *b*, dessen kürzerer Schenkel nahe über dem Boden der Woulff'schen Flasche endet. In die Durchbohrungen des mitt-

leren Stopfens können luftdicht die Ausflussspitzen *d* und *e* der graduirten Büretten *E* und *F* eingefügt werden. Die Ausflussspitzen sind mit den Büretten durch Kautschukschläuche verbunden, welche eine genügende Länge haben, um ein freies Bewegen der Flasche *C* zu gestatten. Der untere Abschluss der

Fig. 27.



Büretten wird statt der sonst üblichen Quetschhähne durch gut abgeschmolzene Stückchen eines Glasstabes bewirkt, welche man in die verbindenden Kautschukschläuche steckt. Indem man den Kautschukschlauch an der durch das Glasstückchen verschlossenen Stelle mit den Fingern zur Seite zieht, entsteht eine freie Rinne, durche welche die titrirte Lösung aus der Bürette abfliessen kann. In der einen Durchbohrung des dritten Stopfens befindet sich ein

bis fast auf den Boden der Flasche *C* reichendes, durch einen Glashahn verschliessbares Trichterrohr *f*, welches zum Einlassen des zu untersuchenden Wassers bestimmt ist und mindestens 250 ccm Wasser fasst. In der zweiten Durchbohrung steckt ein dicht unter dem Stopfen endigendes Gasableitungsrohr *g*. Dasselbe wird mit der mit Wasser beschickten Waschflasche *G* verbunden, eine Anordnung, welche gestattet, das Innere der Flasche *C* vollständig von der äusseren Luft abzuschliessen. *A* ist ein Kipp'scher Wasserstoffentwickelungsapparat, *B* eine Waschflasche, welche man zur Hälfte mit verdünnter Alkalilauge füllt, um jede Spur von aus *A* mitgerissener Säure zurückzuhalten. Die Bürette *E* ist zur Aufnahme der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium bestimmt; ihr oberes Ende ist durch einen zur Hälfte mit Bimssteinstücken und einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium gefüllten Waschapparat *h* verschlossen, um die bei dem Abfliessen der Lösung aus der Bürette von aussen nachgesogene Luft möglichst von Sauerstoff zu befreien. In die Bürette *F* wird die Indigolösung gebracht. Man wähle in $^1/_{10}$ ccm getheilte Büretten, welche 60 bis 100 ccm fassen, um ein häufiges Nachfüllen der Lösungen zu vermeiden.

Ausführung des Versuches:

Man füllt die Bürette *E* mit der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium und controlirt genau den Wirkungswerth derselben, indem man sie in der bereits beschriebenen Weise mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung titrirt. Man entfernt darauf die Ausflusspitze der Bürette *E* aus der kleinen dreihalsigen Woulff'schen Flasche und fügt sie in eine der Durchbohrungen des mittleren Stopfens der grossen dreihalsigen Flasche *C* ein. Man füllt die Flasche *C* mit ausgekochtem, warmem Wasser und verdrängt dasselbe bis auf ca. 250 ccm durch Wasserstoff, indem man das überschüssige Wasser durch den Heber *b* ausfliessen lässt. Darauf fügt man 30 bis 40 ccm Indigolösung von der angegebenen Concentration hinzu und fährt behufs vollständiger Verdrängung jeder Spur von Luft mit dem Zuleiten von Wasserstoff fort, indem man das Wasserstoffzuleitungsrohr so tief in die Flasche *C* einsenkt, dass sein unteres Ende nur wenige Millimeter von dem Flüssigkeitsniveau entfernt ist. Die Schale *D* wird mit Wasser gefüllt und erhitzt, bis das in die Flüssigkeit der Flasche *C* eingesenkte Thermometer ca. 45° anzeigt. Diese Temperatur wird während des Versuches innegehalten. Sobald aus der Waschflasche *G* reiner Wasserstoff entweicht, lässt man aus der Bürette *E*

hydroschwefligsaures Natrium hinzufliessen, bis die Indigolösung dadurch soeben entfärbt ist.

Man saugt nun, indem man einen Augenblick den Glashahn öffnet, mit dem Munde die Flüssigkeit in dem Trichterrohr *f* so weit in die Höhe, dass der unter dem Glashahn befindliche Theil des Rohres damit vollständig angefüllt ist. Durch Umschwenken der Flasche *C* erfährt man leicht, ob darin noch eine Spur Luft zurückgeblieben ist; die Anwesenheit derselben giebt sich sofort durch Bläuung der Flüssigkeit zu erkennen. Eine etwa eintretende Bläuung wird durch Hinzulassen einiger Tropfen der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entfernt. Wenn die Farbennüance der Flüssigkeit sich beim Umschütteln nicht mehr ändert, notirt man den Stand der titrirten Lösung in der Bürette *E*, verlangsamt den Wasserstoffstrom und lässt nun durch das Trichterrohr *f* 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in den Apparat eintreten. Man giebt sorgfältig Acht, dass nicht gleichzeitig mit dem Wasser Luftblasen in die Flasche *C* gelangen, und verdrängt das in dem unteren Theile des Trichterrohrs *f* zurückbleibende sauerstoffhaltige Wasser, indem man eine kleine Menge ausgekochten, luftfreien Wassers nachfliessen lässt. Man schüttelt um und lässt von der titrirten Lösung des hydroschwefligsauren Natriums unter fortwährendem Hin- und Herbewegen der Flasche *C* so viel eintreten, dass die ursprüngliche Farbennüance der darin enthaltenen Flüssigkeit soeben wieder hergestellt wird. Der Farbenton schwankt, je nach der Concentration der Indigolösung und je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger alkalisch reagirt, zwischen Hellgelb und Bräunlichgelb; einige Uebung lässt den richtigen Farbenton leicht erkennen. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ergiebt sich unmittelbar der Gehalt des untersuchten Wassers an Sauerstoff.

Beispiel.

4,2 ccm der angewandten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entsprachen 10 ccm der titrirten Kupferoxydlösung, und daher 0,0014336 g = 1 ccm Sauerstoff von 0^0 und 760 mm Barometerstand.

Zum Versuch wurden 250 ccm eines bei 12^0 und 760,5 mm Barometerstand mit Luft gesättigten Wassers angewandt.

Zur Reduction des gebildeten indigblaudisulfonsauren Natriums waren 7,2 ccm der obigen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium erforderlich, welche mithin dem in $^1/_4$ Liter des untersuchten Wassers enthaltenen Sauerstoff entsprechen. Dem in 1 Liter desselben Wassers vorhandenen gelösten Sauerstoff entsprechen $4 \times 7,2 = 28,8$ der titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium. Da 4,2 ccm von letzterer 1 ccm Sauerstoff anzeigen, wird

der Sauerstoffgehalt des betreffenden Wassers, auf 1 Liter berechnet, zu $\frac{28,8}{4,2} = 6,85$ ccm Sauerstoff von 0^0 und 760 mm Barometerstand gefunden.

In demselben Apparate können zwei Sauerstoffbestimmungen hinter einander ausgeführt werden, da der Apparat nach Beendigung eines Versuches für den folgenden bereit ist. Da indessen die Lösung des indigweissdisulfonsauren Natriums bei längerem Erhitzen etwas nachdunkelt, ist es zweckmässig, den Apparat nach jedem Versuche zu entleeren. Es kann dies, ohne dass Luft eintritt, geschehen, indem man den Wasserstoffstrom stärker anstellt und die Lösung aus der Flasche *C* mittelst des Hebers *b* entfernt. Man beschickt die Woulff'sche Flasche alsdann von Neuem mit ca. 250 ccm ausgekochten Wassers, welche man durch den Trichter *f* eintreten lässt, und verfährt im Uebrigen bei einem neuen Versuche genau nach der obigen Vorschrift.

Die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ist, wie schon bemerkt, sehr leicht veränderlich; dieser Umstand fällt jedoch wenig ins Gewicht, wenn man den Titer derselben nach dem Auffüllen der Bürette stets von Neuem controlirt. Die Lösung verändert sich in wenigen Tagen in der Bürette nicht, wenn der Sauerstoff der Luft davon ferngehalten wird, was leicht durch den in der Zeichnung vermerkten, mit pyrogallussaurem Kalium gefüllten kleinen Waschapparat *h* zu bewerkstelligen ist. Trotzdem verbraucht man die in der Bürette vorhandene Lösung nicht ganz, sondern verwirft die letzten 15 bis 20 ccm, weil dieselben der Einwirkung etwa eingedrungenen Sauerstoffs am meisten ausgesetzt gewesen sind.

Wenn man in der angegebenen Weise nach jeder neuen Füllung den Titer controlirt, ist es nicht nothwendig, bei dem Einbringen der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium in die Bürette besondere Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Da der früher erwähnten freiwilligen Zersetzung des Natriumhydrosulfits wegen der Titer seiner Lösung unter allen Umständen häufig controlirt werden muss, ist es zwecklos, eine grössere Vorrathsflasche, welche Natriumhydrosulfitlösung enthält, mit der Bürette *E* unter sorgfältigem Ausschluss der Luft zu verbinden. Die Lösung wird besser in kleinen, luftdicht verschliessbaren Flaschen aufbewahrt und als unbrauchbar verworfen, wenn davon mehr als 6 ccm zur Reduction von 10 ccm der titrirten Kupferlösung erforderlich sind.

Wie aus der obigen Beschreibung erhellt, ist es im Allgemeinen nicht nothwendig, genau festzustellen, wie viel Cubikcentimeter der auf die ammoniakalische Kupferlösung gestellten Lösung von

hydroschwefligsaurem Natrium einer bestimmten Anzahl von Cubikcentimetern der Indigolösung entsprechen. Dies muss jedoch geschehen, wenn man zur Controle des Titers der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nicht die ammoniakalische Kupferlösung, sondern, was gewisse Vortheile bietet, die ebenfalls sehr beständige Indigolösung anwenden will.

Beispiel.

Man hat ermittelt, dass 5,2 der in die Bürette eingefüllten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen. Man hat ferner festgestellt, dass 10 ccm der Indigolösung durch 4,1 ccm derselben Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entfärbt werden. Nach der Proportion $4{,}1 : 10 = 5{,}2 : x$ ergiebt sich daraus, dass 12,7 ccm der Indigolösung 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen.

Nach mehreren Bestimmungen wurde die Bürette mit einer neuen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium beschickt und der Apparat in bekannter Weise zur Ausführung eines Versuches vorbereitet. Bevor man aber eine neue Wasserprobe in den Apparat brachte, liess man 12,7 ccm der Indigolösung einfliessen und stellte fest, dass zu deren Entfärbung von der frisch eingefüllten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium 4,7 ccm erforderlich waren, welche demgemäss 1 ccm Sauerstoff entsprachen.

Wir haben gewöhnlich den Titer durch die Kupferlösung controlirt, weil der Versuch keinerlei Schwierigkeiten bietet und die Endreaction dabei fast noch schärfer als bei Anwendung der Indigolösung zu erkennen ist. Die Controle durch die Indigolösung bietet den Vortheil dar, dass sie sich in demselben Apparate ausführen lässt, in welchem der Sauerstoff in Wasser bestimmt wird.

Bemerkungen zu den Bestimmungen des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Geeignete Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Tragweite der beschriebenen drei Methoden zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs ergeben sich, wenn man die Resultate derselben durch die empirisch ermittelten Absorptionscoëfficienten der Luft bezw. des Luftsauerstoffs für Wasser controlirt.

Die von Bunsen[1]) zuerst ermittelten Absorptionscoëfficienten der Luft bezw. des Luftsauerstoffs für Wasser von 0° bis 20° erwiesen sich nach den neueren Untersuchungen von W. Winkler[2]),

[1]) Gasometrische Methoden, 2. Auflage, Braunschweig.
[2]) loc. cit.

Pettersson u. Sondén[1]), Roscoe u. Lunt[2]), Timofejew[3]) u. A., welche, nach verschiedenen Methoden arbeitend, zu untereinander ziemlich übereinstimmenden Resultaten gelangt waren, als bedeutend zu niedrig. Winkler[4]) hat die nach seinem titrimetrischen Verfahren gewonnenen Ergebnisse auch durch gasvolumetrische Versuche controlirt und vollständige Uebereinstimmung gefunden, so dass man seine Coëfficienten fortan als die richtigeren anerkennen muss.

Nach Bunsen besteht die in Wasser gelöste Luft durchschnittlich aus 34,91 Proc. Sauerstoff und 65,09 Proc. Stickstoff, während nach Winkler der procentische Sauerstoffgehalt der absorbirten Luft mit steigender Temperatur in folgender Weise abnimmt:

bei 0°	35,1	Proc. Sauerstoff
„ 10°	34,8	„ „
„ 20°	34,3	„ „
„ 25°	33,7	„ „

Die Versuche von Pettersson und Sondén lassen die procentische Zusammensetzung der in Wasser gelösten Luft viel constanter erscheinen, indem ihnen zufolge der Sauerstoffgehalt zwischen 0° und 14° nur von 33,88 auf 33,24 Proc. sinkt.

Die von Wasser aus der Luft aufgenommene Sauerstoffmenge ist abhängig von der Temperatur und von dem Partiardruck des Sauerstoffs, welcher in geradem Verhältniss zu den in der Luft enthaltenen Volumprocenten von Sauerstoff steht. Da sich die procentische Zusammensetzung der atmosphärischen Luft wenig verändert, so ist auch der Partiardruck des darin vorhandenen Sauerstoffs nur geringen Schwankungen unterworfen.

Der Partiardruck des Sauerstoffs wird sich stellenweise und vorübergehend erheblich ändern, wenn in einem mehr oder weniger abgeschlossenen Raume grössere Mengen anderer Gase sich der Luft beimischen, oder wenn derselben rasch viel Sauerstoff entzogen wird. Der erstere Fall trifft zu, wenn z. B. in die in einem Brunnenrohr befindliche Luft bedeutende Quantitäten von Kohlensäure diffundiren; der letztere tritt ein, wenn durch Fäulnissprocesse etc. viel Sauerstoff aus der Luft verbraucht wird. In diesen Fällen wird mit dem Gehalt der Luft an Sauerstoff der Partiar-

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **22**, 1439.

[2]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1889, S. 729; Zeitschr. für angew. Chem. 1889, S. 616, Ref.; Ber. der deutsch. chem. Ges. **22**, 2717.

[3]) Zeitschr. für physikal. Chemie (1890) **6**, 141.

[4]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **24**, 3602.

t °C.	Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser nach Bunsen[1])	1 Liter Wasser löst bei 760 mm Druck nach Bunsen: ccm	nach Winkler: ccm
0	0,02471	8,63	10,187
1	0,02406	8,34	9,910
2	0,02345	8,19	9,643
3	0,02287	7,98	9,387
4	0,02237	7,80	9,142
5	0,02179	7,60	8,907
6	0,02128	7,43	8,682
7	0,02080	7,26	8,467
8	0,02034	7,10	8,260
9	0,01992	6,95	8,063
10	0,01953	6,81	7,873
11	0,01916	6,69	7,692
12	0,01882	6,57	7,518
13	0,01851	6,46	7,352
14	0,01822	6,36	7,192
15	0,01795	6,26	7,038
16	0,01771	6,18	6,891
17	0,01750	6,11	6,750
18	0,01732	6,05	6,614
19	0,01717	5,99	6,482
20	0,01704	5,95	6,356
21			6,233
22			6,114
23			5,999
24			5,886
25			5,776
26			5,669
27			5,564
28			5,460
29			5,357
30			5,255

[1]) Gasometrische Methoden. 2. Aufl., S. 387.

druck desselben abnehmen und die von dem Wasser absorbirte Sauerstoffmenge demgemäss geringer werden.

Wir haben in der nebenstehenden Tabelle die in Cubikcentimetern angegebenen und auf 0° und 760 mm Druck berechneten Sauerstoffmengen zusammengestellt, welche nach Bunsens Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser einerseits und nach den Ermittelungen von Winkler andererseits ein Liter Wasser bei Temperaturen von 0° bis 20° (30°) und bei einem Barometerstande von 760 mm zu lösen im Stande ist.

Die Menge des in Wasser gelösten Sauerstoffs kann die obigen Werthe ein wenig übertreffen, wenn der atmosphärische Druck mehr als 760 mm beträgt, im Allgemeinen bezeichnet sie aber die Grenze, bis zu welcher die an der Oberfläche der Erde befindlichen Wässer sich mit Sauerstoff zu sättigen vermögen. Gewöhnlich sind diese mit Luft nicht ganz gesättigt, daher wird der Sauerstoffgehalt der meisten Oberflächenwässer geringer gefunden, als obige Zahlen erwarten lassen. Welche Steigerung der Sauerstoffgehalt natürlicher Wässer erfahren kann, wenn durch Belichtung einer darin vorhandenen Vegetation kleine Mengen von Sauerstoff entwickelt werden, ist unseres Wissens bis jetzt nicht durch Versuche festgestellt. Hingegen ist es eine häufig beobachtete Erscheinung, dass durch den Zutritt reichlicher Mengen organischer oder sonstiger reducirender Stoffe der Sauerstoffgehalt eines Oberflächenwassers stark herabgedrückt wird, so dass unter Berücksichtigung seiner Herkunft sowie der übrigen analytischen Befunde die Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs als ein Kriterium für seine Beschaffenheit benutzt werden kann.

Preusse und Tiemann[1]) haben nach ihrem S. 298 u. ff. beschriebenen, gasvolumetrischen Verfahren ein bei 12° und 760 mm Barometerstand mit Luft gesättigtes Wasser untersucht.

Der Absorptionscoëfficient der Luft für Wasser von 12° ist nach Bunsen 0,01882 (vergl. nebenstehende Tabelle). 1 Liter Wasser ist also im Stande, unter einem Druck von 760 mm Barometerstand und bei 12° 18,82 ccm Luft von 0° und 760 mm Barometerstand zu lösen. Die in Wasser gelöste Luft besteht nach Bunsen[2]) im Mittel aus 34,91 Proc. Sauerstoff und 65,09 Proc. Stickstoff.

In den obigen 18,82 ccm Luft sind daher 6,57 ccm Sauerstoff und 12,25 ccm Stickstoff enthalten.

Von den drei von uns beschriebenen Methoden gestattet nur das gasvolumetrische Verfahren nach Preusse und Tiemann

[1]) loc. cit.
[2]) Gasometrische Methoden, 2. Auflage, S. 224.

eine Ermittelung sämmtlicher, soeben angeführter Werthe. Wir stellen im Folgenden einige nach Bunsen berechnete und nach Preusse und Tiemann gefundene Zahlen zusammen:

1 Liter Wasser löst bei 12° und ca. 760 mm Barometerstand	Nach Bunsen berechnet:	Nach Preusse und Tiemann gefunden:
Luft von 0° und 760 mm Barometerstand,	18,82 ccm	19,67 ccm
darin Sauerstoff von 0° und 760 mm Barometerstand,	6,57 „	6,66 „
darin Stickstoff von 0° und 760 mm Barometerstand,	12,25 „	13,01 „
Die in dem Wasser gelöste Luft enthält:		
1) Proc. von Sauerstoff	34,91 Proc.	33,85 Proc.
2) Proc. von Stickstoff	65,09 „	66,15 „

Wie ersichtlich, fällt der nach Preusse und Tiemann gefundene Werth, so weit der Gehalt des Wassers an gelöstem Sauerstoff in Betracht kommt, nahezu mit der von Bunsen berechneten Zahl zusammen, ist aber erheblich niedriger, als er nach den Befunden von Winkler sein müsste. Ferner ergeben sich bezüglich des Gehalts des Wassers an Luft und Stickstoff, sowie bezüglich des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stickstoff nicht unerhebliche Abweichungen zwischen den nach Bunsen berechneten und den thatsächlich gefundenen Zahlen.

Der Grund, warum der Sauerstoffgehalt nach unserem gasvolumetrischen Verfahren etwas zu niedrig gefunden wird, liegt offenbar in der Schwierigkeit, die letzten Spuren von Luft in dem anspruchslosen Apparate durch Kochen aus dem Wasser auszutreiben. Wir haben die Methode gleichwohl beibehalten, weil sie uns hinreichend erscheint für manche praktischen Zwecke der Wasseranalyse und weil ihre Ausführung mit sehr geringen Hülfsmitteln möglich ist.

Für die Zwecke der gasvolumetrischen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs kann man das zu schöpfende Wasser alsbald in

den zum Auskochen dienenden, S. 301 beschriebenen Kolben *A* füllen. Man versieht denselben zweckmässig mit dem bereits S. 43 erwähnten Verschluss, d. h. mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein luftdicht verschiebbares, unten zugeschmolzenes Ableitungsrohr steckt. Dasselbe hat wenige Millimeter über seinem unteren, in den Kolben etwas hineinragenden Ende eine seitliche Oeffnung. Je nachdem man nun diese Oeffnung in die Kautschukdurchbohrung oder in den Kolben schiebt, gelingt es, das entnommene Wasser vollständig von der Luft abzuschliessen oder die Communication desselben mit irgend einem Apparate, z. B. dem früher beschriebenen Gassammler *C*, herzustellen. O. Jacobsen[1]) hat sich dieser Vorrichtung bei der Untersuchung der im Meerwasser enthaltenen Luft mit Vortheil bedient.

Für exactere, gasometrische Analysen der in Wasser gelösten Gase verweisen wir auf die von Pettersson[2]) und F. Hoppe-Seyler[3]) construirten Apparate. Im Apparat des Letzteren wird die Austreibung der Gase vermittelst Kochen des Wassers durch die gleichzeitige Anwendung einer Quecksilberluftpumpe unterstützt und vervollständigt.

Preusse und Tiemann haben im Anschluss an die bereits erwähnte gasvolumetrische Prüfung eines bei 12° mit Luft gesättigten Wassers die Menge des darin gelösten Sauerstoffs auch nach den oxydimetrischen Verfahren von Schützenberger und Risler und von Mohr bestimmt und in einem Liter des Wassers

nach Preusse und Tiemann:	nach Schützenberger und Risler:	nach Mohr:
6,57 ccm	6,85 ccm	5,26 ccm Sauerstoff

gefunden. Sie haben ausserdem eine Reihe von in der Natur vorkommenden Wässern nach diesen drei Methoden auf ihren Gehalt an absorbirtem Sauerstoff untersucht. Wir theilen in folgender Zusammenstellung einige der hierbei erhaltenen Zahlen mit:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 12 u. 13.
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 22, 1434.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie 31, 367.

In 1 Liter Wasser wurden gefunden Cubikcentimeter Sauerstoff von 0° und 760 mm B.	Nach Preusse und Tiemann	Nach Schützenberger und Risler	Nach Mohr
Wasser Nr. XLIII	3,44	4,00	2,80
„ „ XLIV	3,76	3,68	—
„ „ XLV	6,32	6,20	5,10
„ „ XLVI	2,56	2,70	1,12
„ „ XLVII	3,25	3,80	2,35
„ „ XLVIII	5,81	6,25	4,92

Aus den vorstehenden Zahlen erhellt, dass die Mohr'sche Methode bedeutend niedrigere Werthe liefert, als die beiden anderen, unter sich ziemlich gut übereinstimmenden Methoden.

Der nach dem Verfahren von Schützenberger und Risler für den Sauerstoffgehalt des bei 12° mit Luft gesättigten Wassers gefundene Werth erweist sich beim Vergleich mit der von Winkler bestimmten Zahl gleichfalls als zu gering. Das Verfahren hat den Nachtheil, dass die Endreaction nicht immer leicht zu erkennen ist; doch ist hervorzuheben, dass der Apparat unschwer von Neuem beschickt werden kann, wenn eine undeutliche Endreaction die Wiederholung eines Versuches wünschenswerth erscheinen lässt. Da bei einmal hergerichtetem Apparat die Ausführung einer Bestimmung nach Schützenberger und Risler sich sehr einfach gestaltet, so dürfte die Anwendung der Methode doch zu empfehlen sein, wenn man nach einander und in kurzer Zeit eine grössere Anzahl vergleichender Sauerstoffbestimmungen in Wasser auszuführen hat, zumal es bei den Resultaten derartiger Bestimmungen meistens mehr auf relative, als auf absolute Richtigkeit ankommt.

Gröbere Fehler können bei dem Verfahren nach Schützenberger und Risler bei zu langsamem Arbeiten durch Diffusion von gelöstem Sauerstoff in die über dem Wasser stehende Wasserstoffatmosphäre entstehen. Roscoe und Lunt[1]) suchten diese Fehlerquelle zu umgehen, indem sie den von uns auf Seite 320 (Fig. 27) abgebildeten Apparat in ein complicirtes Flaschen- und Röhrensystem umwandelten, wodurch aber der Apparat jedenfalls für einfachere Laboratorien ungeeignet geworden ist.

[1]) loc. cit.

Die Methode von Mohr[1]) theilt mit derjenigen von Winkler den Vorzug grosser Einfachheit. Der in einem bestimmten Wasserquantum gelöste Sauerstoff wird in der alkalisch gemachten Flüssigkeit auf eine überschüssige, aber genau bekannte Menge Eisenoxydulhydrat übertragen und der Ueberschuss an Oxydul mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt. Die Absorption des gelösten Sauerstoffs durch das Eisenoxydul ist aber weniger prompt als bei Verwendung von Manganoxydul, auch ist der Abschluss des Wassers bezw. der atmosphärischen Luft nicht so vollkommen als bei dem Winkler'schen Verfahren, und ausserdem ein Umfüllen der Wasserprobe in den für den Versuch bestimmten Kolben erforderlich. Wir haben desshalb an Stelle der in in der letzten Auflage dieses Buches beschriebenen Methode von Mohr diejenige von Winkler aufgenommen, welche bei leichter Ausführung zuverlässige und scharfe Resultate giebt, wie das folgende Beispiel illustriren mag.

Ein bei 17° mit Luft gesättigtes Wasser zeigte nach dem titrimetrischen Verfahren von Winkler einen Sauerstoffgehalt von 6,714 und 6,709 ccm in einem Liter Wasser, wie man sieht in fast vollkommener Uebereinstimmung mit dem von Winkler gefundenen Werth von 6,750 ccm.

Verfügt man über eine grössere Anzahl Flaschen von bekanntem Rauminhalt, so kann man in kurzer Zeit eine lange Reihe von Bestimmungen des in Wässern gelösten Sauerstoffs ausführen. Die von Winkler angegebene Modification seines Verfahrens erlaubt auch verunreinigte Wässer, gleichviel welcher Art diese Verunreinigungen sind, auf ihren Sauerstoffgehalt zu prüfen, die man sonst nur nach dem zeitraubenden gasvolumetrischen Verfahren untersuchen könnte.

Schliesslich unterlassen wir nicht, besonders zu betonen, dass aus den Ergebnissen der Sauerstoffbestimmung Schlussfolgerungen irgend welcher Art nur dann gezogen werden können, wenn bei der Entnahme der Wasserproben die S. 40 bis 44 erörterten Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet worden sind.

XXVII. Bestimmung der Färbung des Wassers.

Bei vergleichenden Wasseruntersuchungen ist es zuweilen erwünscht, einen Maassstab für die Intensität der Färbungen ver-

[1]) Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethoden, S. 220.

schiedener Wässer zu haben und sie in Zahlen ausdrücken zu können.

Die Färbungen der meisten verunreinigten Wässer sind fast immer gelb bis braungelb und haben viel Aehnlichkeit mit denen verdünnter Caramellösungen.

Man kann daher bei der Bestimmung der Färbung eines Wassers eine Caramellösung von bestimmtem Gehalt als Vergleichsflüssigkeit benutzen.

Man stellt zu diesem Zwecke zunächst eine verdünnte Caramellösung dar, welche im Liter die 1 g und im Cubikcentimeter die 1 mg Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthält (siehe Reagentien). Bei Ausführung der Prüfung bringt man 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in eine enge Röhre von farblosem Glase, in welcher diese Flüssigkeitsmenge eine circa 40 cm hohe Schicht einnimmt. Man beobachtet die Färbung, indem man von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht, und stellt mit Hülfe der obigen Caramellösung denselben Farbenton in 250 ccm destillirten Wassers her, welche eine andere, gleich enge Röhre bis zu gleicher Höhe anfüllen.

Es lassen sich unter diesen Bedingungen noch Farbenunterschiede wahrnehmen, welche von 1 bis 2 ccm der Caramellösung herrühren.

Beispiel.

250 ccm Wasser Nr. I zeigten dieselbe Färbung wie 250 ccm destillirtes Wasser, welche man mit 14 ccm der obigen Caramellösung versetzt hatte.

Die Färbung des Wassers entspricht also derjenigen, welche 5,9 Theile Zucker nach der Umwandlung in Caramel 100 000 Theilen Wasser ertheilen.

XXVIII. Bestimmung der Temperatur.

Die Temperatur des Wassers wird mit Hülfe eines in Zehntelgrade eingetheilten, genauen Quecksilberthermometers an Ort und Stelle bestimmt. Man senkt das Thermometer sofort nach der Entnahme in eine grössere Menge des zu prüfenden Wassers. Bei Brunnen wird selbstverständlich das in den Pumpenröhren, bei Leitungen das in den Röhren des Hauses stehende Wasser vorher sorgfältig entfernt. Schöpft man Wasser aus bestimmten Tiefen, so befestigt man das Thermometer im Inneren eines der Sammelgefässe zweckmässig in der Weise, dass man den Stand des Quecksilberfadens bequem von aussen ablesen kann. Man

füllt das betreffende Gefäss unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln, lässt dasselbe an der Entnahmestelle 15 bis 20 Minuten verweilen und notirt unmittelbar nach dem Emporziehen die von dem Thermometer angezeigte Temperatur. Ist ein passendes Sammelgefäss nicht zur Hand, so bedient man sich eines gewöhnlichen, mit Steinen beschwerten Blechgeschirres, in welchem man das Thermometer bis zu der gewünschten Tiefe hinuntersenkt und bis zum Temperaturausgleich hängen lässt.

XXIX. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die in reinen und auch die in verunreinigten natürlichen Wässern befindlichen Mengen gelöster Substanzen sind in der Regel zu gering, um auf das specifische Gewicht dieser Wässer einen erheblichen Einfluss zu üben. Ein Gehalt des Wassers von 10 bis 99 Theilen fester Substanzen in 100000 Theilen giebt sich bei der Bestimmung des spec. Gewichtes durch Erhöhung desselben erst in der vierten Decimale zu erkennen[1]).

Fig. 28.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes ist daher bei der Analyse der gewöhnlichen Grund- und Tagewässer nur selten von Interesse. Dagegen wird sie bei der Untersuchung von Mineralwässern stets ausgeführt.

Soll die Bestimmung des spec. Gewichtes eines Wassers erfolgen, so geschieht dies zweckmässig nach der von R. Fresenius[2]) gegebenen Vorschrift, welche wir daher nahezu wörtlich folgen lassen:

„Man bringt eine Flasche des zu prüfenden Wassers und eine Flasche destillirten Wassers auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. Alsdann füllt man ein mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen von wenigstens 100 g Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem zu prüfenden Wasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewichte des destillirten Wassers in das Gewicht des zu prüfenden Wassers

[1]) Bei der soeben erläuterten Sachlage darf man bei der Wasseranalyse gewöhnlich auch von dem Abwägen des zu analysirenden Wasserquantums Abstand nehmen und sich mit dem genauen Abmessen desselben begnügen.

[2]) Fresenius, Quantitative chemische Analyse. 6. Auflage. 2, 202 und 204.

dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren. Hat man ein 100 ccm-Fläschchen mit eingeschliffenem, langem, durchbohrtem Stopfen, ein sogenanntes Pyknometer (Fig. 28), zur Verfügung, so ist dessen Anwendung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzuziehen. Man achte sorgfältig darauf, dass sich keine Gasblasen in den mit Wasser gefüllten Gläsern befinden, sowie darauf, dass man die Flaschen beim Abtrocknen nicht mit der Hand erwärmt. Am meisten Sicherheit gegen Ungleichheit der Temperatur bieten Pyknometer mit eingeschliffenen Thermometern.

Bei gasreichen Mineralwässern ist diese Methode nicht anwendbar, wenn man nicht zuvor das Wasser von einem Theile der gelösten Gase befreit. Dass man aber dann nicht mehr das wahre specifische Gewicht des Mineralwassers, wie es die Quelle liefert, findet, und dass verschiedene Analytiker zu abweichenden Resultaten kommen müssen, liegt auf der Hand.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes solcher Wässer bedient man sich zweckmässig der in der nebenstehenden Skizze dargestellten Flasche von 200 bis 300 ccm Inhalt (Fig. 29). Ihr Hals geht, wie die Figur zeigt, in eine möglichst gleich weite, etwa 50 mm lange cylindrische Röhre über, welche ein Lumen von 5 bis 6 mm hat und an welcher sich eine eingeätzte Millimeterscala befindet Die Oeffnung der Flasche muss rund sein, damit sie mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden kann.

Fig. 29.

Man taucht eine solche Flasche, um sie zu füllen, unter den Wasserspiegel, während man behufs Erleichterung des Austrittes der Luft eine enge Glasröhre einschiebt. Die Füllung der Flasche erfolgt alsdann ohne jede Schwierigkeit. Die enge Glasröhre, welche man während der Füllung mehr und mehr heben muss, zieht man schliesslich ganz heraus.

Sobald der Wasserstand etwa bis in die Mitte des ausgezogenen Halses reicht, verschliesst man die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen, nimmt die Flasche heraus und setzt ungesäumt den wohl einzudrehenden und zu überbindenden Kautschukstopfen auf. In diesem Zustande wird die Flasche transportirt. Es empfiehlt sich, drei bis vier solcher Flaschen zu füllen und jede mit einem Futteral von Pappe zu umgeben. In Ermangelung solcher Flaschen füllt man in gleicher Weise mehrere enghalsige

Medicinflaschen, die mit einer Scala am Halse nicht versehen zu sein brauchen.

Behufs Ermittelung des specifischen Gewichtes stellt man die Flasche in einen Raum von wenig wechselnder Temperatur auf eine vollkommen wagerechte Unterlage und unmittelbar daneben eine etwas grössere Flasche mit destillirtem Wasser, in welches, an dem Stopfen der Flasche befestigt, ein Thermometer taucht. Nach zwölf Stunden kann man sicher sein, dass der Inhalt beider Flaschen dieselbe Temperatur angenommen hat.

Man liest alsdann den Stand des Thermometers und den des zu prüfenden Wassers an der Scala, eventuell unter Zuhülfenahme eines horizontal gerichteten, vertical verschiebbaren, in einiger Entfernung aufgestellten Fernrohres ab, wägt die Flasche sammt Kautschukstopfen auf einer möglichst empfindlichen Wage, nimmt den Stopfen ab, ohne ihn zu benetzen, entleert die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destillirtem Wasser bis wenig über den Stand, den das geprüfte Wasser inne hatte, trocknet die Flasche sorgfältig ab, lässt sie wieder längere Zeit neben der Flasche stehen, in welcher das Thermometer sich befindet, und entfernt aus dem Halse der Flasche das destillirte Wasser durch Aufsaugen so weit, das die Flasche davon genau bis zu demselben Theilstrich der Scala angefüllt wird, bis zu welchem das geprüfte Wasser reichte. Nachdem man sich schliesslich überzeugt hat, dass die Temperatur dieselbe geblieben ist, setzt man den Kautschukstopfen auf und wägt. Zieht man das Gewicht der mit dem Stopfen versehenen leeren und trockenen Flasche von den beiden, auf die soeben erläuterte Weise erhaltenen Gewichten ab, so ergeben sich die zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des zu prüfenden gasreichen Wassers erforderlichen Factoren."

Wenn man an Stelle der soeben beschriebenen, im ausgezogenen Theile des Halses calibrirten Flaschen enghalsige Medicinflaschen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Wassers anwenden will, so versieht man den Hals der Medicinflaschen mit mehreren schmalen Papierstreifen, zwischen denen nur sehr enge Zwischenräume bleiben, füllt dieselben, bis der untere Meniscus der Flüssigkeit genau mit einem solchen engen Zwischenraume zusammenfällt und verfährt im Uebrigen nach der obigen Vorschrift.