der Fällungsflüssigkeit bis zum Sieden derselben. Das Schwefelwismuth sinkt beim Erwärmen zu einem kleinen Volum zusammen und lässt sich dann durch heisses Wasser leicht und vollständig auswaschen. Nach dem Trocknen wird es zuerst im bedeckten Porzellantiegel längere Zeit auf 200—300° erhitzt, dann im offenen Tiegel geröstet und zuletzt stark geglüht und als Wismuthoxyd gewogen.

V.

Ueber einige Methoden der Wasseranalyse;

von

Hermann Kämmerer.

Meine Bemerkungen über den Nachweis der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen in diesem Journale [2] 11, 63 ff. riefen einige höchst unerwartete und theilweise nicht weniger als sachliche Entgegnungen hervor. Böttger (Frankfurter Zeitung vom 1. April 1875) bemerkt, meine Erklärung der verschärfenden Wirkung des bromsauren Natriums auf die Jodkaliumreaction der salpetrigen Säure beruhe auf „einer ganz irrigen Voraussetzung“, da bromsaures Natrium ebenso wie jodsaures Kalium bei Gegenwart von Essigsäure oder „besser ganz verdünnter Schwefelsäure“ allein schon auf Jodkalium zersetzend einwirke. Wittstein kommt in der Zeitschrift für analyt. Chemie 15, 61 zu demselben Resultat. Er giebt an, „nach ein Paar Minuten“ trete die Violettfärbung, auch dann ein, wenn nur bromsaures Natrium und Jodkalium auf einander einwirken, und keine salpetrige Säure zugegen sei. — In meiner oben citirten Mittheilung findet sich aber ausdrücklich angegeben, dass nur durch sofort eintretende Violettfärbung sich salpetrige Säure in doppelter Verdünnung durch Natriumbromat noch erkennen lasse, und weiter, dass nach 15—20 Minuten auch zwischen

Natriumbromat und Jodkalium allein bei Gegenwart von Essigsäure eine Zersetzung eintrete. Es bringt die Angabe Wittstein's somit viel mehr eine unfreiwillige Bestätigung meiner Angabe als eine Widerlegung derselben. Die beiden Kritiker übersahen, dass die Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die Halogentrioxysäuren je nach der Concentration sehr verschieden ist, wie besonders eclatant das Verhalten der Salzsäure zu chlorsaurem Kalium zeigt. Ist es doch längst bekannt, dass bei Einwirkung von Chlor auf Jod in wässriger Lösung bei einem gewissen Punkte der Verdünnung ein Zerfallen des Chlorjods in Jodsäure und Salzsäure eintritt und beide Verbindungen dann unzersetzt neben einander bestehen. Da die Resultate meiner Arbeiten über Bromsäure speciell und die Oxyssäuren der Halogene längst in die verbreitetsten Lehr- und Handbücher übergegangen sind, so fürchte ich nicht, dass mit der einschlägigen Literatur vertraute Fachgenossen die auf mich gerichteten Angriffe als begründete erachten könnten, und glaube deshalb mich um so mehr mit diesen Bemerkungen begnügen zu sollen, als einer der Angriffe durch seinen Ton ohnehin eine Erwiderung verbietet. In dieser Beziehung möchte ich nur noch anfügen, dass ich in meiner vorzüglich für Aerzte und Apotheker bestimmten Anleitung zu chemischen Wasseruntersuchungen (Martius, Deutscher Medicinalkalender 1876, S. 105 ff.) des bromsauren Natriums als Reagens auf salpetrige Säure nicht erwähnt, weil die Anwendung desselben eine grosse Subtilität erfordert und deshalb leicht zu Täuschungen führen kann. —

Fresenius ward durch die Bedenken, welche ich gegen die von ihm vorgeschlagene Methode zum Nachweis der salpetrigen Säure geltend machte, auch zu einer directen Erwiderung¹⁾ veranlasst, wonach die „beiden Einwürfe Kaemmerer's für die gewöhnlichen Verhältnisse natürlicher Gewässer unbegründet“ sein sollen, während die Erwiderung mit dem Satze schliesst: „Selbstverständ-

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 15, 230.

„lich muss wie jede andere, so auch diese Methode unter
 „Berücksichtigung der Verhältnisse richtig angewendet
 „werden, denn dass in Wasser gelöste Nitate bei Gegen-
 „wart von Kohlenhydraten durch Bacterien zu Nitriten
 „reducirt werden, hat Meusel nachgewiesen, und dass
 „man den Lösungen der salpetrigsauren Salze Stoffe zu-
 „setzen kann, welche die frei gewordene salpetrige Säure
 „zersetzen, sowie dass solche Substanzen auch in
 „natürlichen Wässern unter abnormen Umstän-
 „den vorkommen können, versteht sich von selbst
 „und braucht in dieser Hinsicht nur an Schwefelwasser-
 „stoff enthaltende Wasser erinnert zu werden.“

Mit diesem Zugeständnisse meines Gegners könnte ich mich fast für völlig befriedigt erklären, wenn die Fassung desselben nicht den Glauben erwecken müsste, als seien die von mir in Betracht gezogenen Fälle überaus selten. Trotz der gegentheiligen Ansicht von Fresenius kommen dieselben aber bei Untersuchung der Brunnenwässer grosser Städte mit hochgradig verunreinigtem Boden und Grundwasser überaus häufig vor, und nur dieser Umstand veranlasste mich zu meinen Bemerkungen. Bekanntlich machte ich zuerst darauf aufmerksam, dass in vielen Wässern, in denen Essigsäure, Jodkalium und Stärke keine Bläuung hervorrufen, eine solche auf nachherigen einfachen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entsteht. Gewöhnlich tritt zuerst nur eine violette Färbung auf, die innerhalb 5—10 Minuten sich zu einer oft ausserordentlich intensiven Bläuung steigert. Ich erklärte diese Reaction verursacht durch die reducirende Wirkung, welche in Wässern gelöste organische Stoffe auf die durch den Zusatz von Schwefelsäure frei gewordene Salpetersäure ausüben, während Fresenius damals die Möglichkeit einer solchen Reduction im Widerspruche mit seiner jüngsten, oben citirten Erklärung bestritt und dieselbe einzig auf die verschärfende Einwirkung der Schwefelsäure auf die Jodkaliumstärkereaction zurückführen will. Für meine Ansicht spricht sehr entscheidend der Umstand, dass wenn man eine Lösung von salpetrig-

saurem Kalium so stark verdünnt, bis auf Zusatz von Schwefelsäure und Jodkaliumstärke die Bläuung dieselbe Intensität erreicht, wie sie nach 10 Minuten in Wässern der oben erwähnten Art beobachtet wird, auch durch Essigsäure allein sofort eine höchst intensive Bläuung entsteht. Wenn die salpetrige Säure in diesen Wässern präexistierte, so hätte demzufolge auch der Zusatz von Essigsäure allein schon die Reaction hervorrufen müssen, und es wäre noch weniger erklärlich, warum solche Mengen, denen der Bläuungsgrad nach 10 Minuten entspricht, nicht sogleich durch Schwefelsäure angezeigt werden. Nach meiner Ansicht würde somit in allen Wässern, in denen Essigsäure, Jodkalium und Stärke keine Bläuung hervorrufen, durch nachherigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aber eine anfangs sehr geringe, rasch zunehmende, sehr intensive Bläuung entsteht, keine fertig gebildete salpetrige Säure anzunehmen sein, vielmehr glaube ich, die Jodkaliumreaction bewirke in dem letzten Falle eine Reduction der Salpetersäure durch im Wasser gelöste organische Substanzen. Ich habe nun von 283 qualitativen Wasseranalysen, welche in den letzten zwei Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, die bezüglichen Notizen gesammelt und entnehme denselben, dass darunter 74 Wässer oder rund 25 Procent das oben beschriebene Verhalten zeigten.

Nach Fresenius soll beim Destilliren eines Wassers mit Essigsäure das erste Fünftel des Destillates nahezu die gesamte Menge der vorhandenen salpetrigen Säure enthalten. Es ist kein Grund vorhanden, weshalb nicht auch bei der Destillation nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sich die salpetrige Säure ebenso verhalten sollte. Ich habe einige Wässer aus einem anderen Grunde zur Prüfung auf flüchtige Fettsäuren der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen und dabei beobachtet, dass Bildung von salpetriger Säure in grossen Massen durch Reduction der Salpetersäure stattfindet und sehr lange andauern kann.

Die erste derartige Wasserprobe entstammte dem

Brunnen einer Leimsiederei in einer der hiesigen Vorstädte und erwies sich als hochgradig mit Nitraten und organischen Stoffen verunreinigt. Jodkalium, Stärke und Essigsäure gaben in dem ursprünglichen Wasser keine Reaction, auf Zusatz von Schwefelsäure aber trat eine rasch zunehmende, tief dunkelblaue Färbung ein. Zur Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wurden 1500 Ccm. Wasser verwendet und je 300 Ccm. des Destillates besonders aufgefangen und geprüft. In nachstehender Tabelle habe ich die diesbezüglichen Resultate zusammengestellt:

Bezeichnung des Destillates.	Geruch, Farbe.	Verhalten zu:			
		KaJ Stärke.	KaJ Stärke und Essigsäure.	KaJ Stärke u. Schwe- felsäure.	Ag NO ₃
1. Destillat.	Geruch nach N ₂ O ₃	Schwache Bläunung.	Sehr inten- sive Bläu- ung.	Ebenso.	Spur weisse Trübung.
2. Destillat.	Intensiver Geruch nach N ₂ O ₃	Sogleich starke Bläunung.	Sogleich höchst intensive Bläunung.	Ebenso.	Geringe Trübung.
3. Destillat.	Unbe- stimmter Geruch.	Sogleich Bläunung.	Sogleich hellblaue Färbung.	Ebenso.	Starke Trübung.
4. Destillat.	Geruch nach Chlor und N ₂ O ₃	Sogleich tief dunkel- blaue Färbung.	—	—	Starker Nieder- schlag.

Es trat demnach in allen 4 Fractionen salpetrige Säure in reichlicher Menge auf.

Noch frappanter konnte ich die reichliche Bildung der salpetrigen Säure beim Destilliren einer Wasserprobe vom Kirchhofe in St. Leonhard bei Nürnberg beobachten. Ich erweiterte den Versuch in der Weise, dass ich nach Destillation von $\frac{4}{5}$ der Masse wieder mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum verdünnte und nun wieder $\frac{4}{5}$ abdestillirte und diese Operationen bis zu 7 Destillationen wiederholte. Ich erhielt auf diese Weise

noch in der 25. Fraction, mit der ich den Versuch abschloss, mit Essigsäure und Jodkaliumstärke eine Bläuung.

Als ich eine andere Wasserprobe nach Zusatz von Essigsäure destillirte, gab nur die erste Fraction eine sehr schwache Jodkaliumreaction, die dritte Fraction roch intensiv nach Schwefelwasserstoff und wurde durch Bleilösung gebräunt, während in der vorhergehenden und in der folgenden Fraction keine Spur von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Ich brachte den Retortenrückstand nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volumen und in dieser Probe, in der sicher keine salpetrige Säure anzunehmen war, bewirkten Jodkalium, Stärke und Schwefelsäure, nicht aber Essigsäure eine intensive Bläuung, die doch unzweifelhaft nur durch Reduction der Salpetersäure verursacht sein konnte.

Beim Einkochen stark verunreinigter Brunnenwässer zum Zwecke der Bestimmung der temporären Härte oder des Chlors habe ich in der letzten Zeit wiederholt Abscheidungen erhalten, die auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelten, während in dem ursprünglichen Wasser weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelalkalien nachweisbar waren. Dies sind wohl gewichtige Beweise für die starken Reductionswirkungen, welche beim Kochen unreiner Wässer eintreten können, und zeigen in auffallender Weise, dass man bei qualitativen Analysen derselben das Kochen, wo immer möglich, vermeiden muss, um sich vor Täuschungen zu bewahren. Es gilt dies nicht nur für den Nachweis der salpetrigen Säure und des Schwefelwasserstoffs, sondern insbesondere auch für den des Ammoniaks.