

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1870. Band I.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1870.

In Commission bei G. Franz.

Herr Baron v. Liebig übergibt eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Goppelsröder in Basel:

„Ueber eine schnell ausführbare und genaue Methode der Bestimmung der Salpetersäure sowie über deren Menge in den Trinkwassern Basel's.“

In meiner 1867 in den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel niedergelegten Arbeit über die chemische Beschaffenheit von Basel's Grund-, Bach-, Fluss- und Quellwasser habe ich hauptsächlich die für die Hygiene wichtigen Punkte ins Auge gefasst, indem ich versprach sobald als möglich in ausführlicher Weise die Mengen aller einzelnen Mineralbestandtheile der verschiedenen Wässer zu bestimmen. In erster Linie interessirte mich die Menge der Salpetersäure, zu deren Bestimmung ich jedoch vorerst nach einer möglichst praktischen, schnell ausführbaren und dennoch genauen Methode suchen musste. Einige der bis jetzt empfohlenen Methoden sind zwar genau, aber zu umständlich, um bei einer längeren Versuchsreihe Verwendung finden zu können, andere wieder wären rasch ausführbar, sind aber ungenau. Nun findet sich im IV. Hefte des 7. Jahrganges der Fresenius'schen Zeitschrift für analytische Chemie S. 412 eine Arbeit von Prof. Dr. Marx über die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwässern. Marx versetzt in einem etwa $\frac{1}{4}$ Liter fassenden Kochkölbchen 50 cc. des zu untersuchenden Wassers mit 100 cc. concentrirter reiner Schwefelsäure, welche langsam unter Bewegung des Kölbchens zugesetzt wird, wobei der Inhalt sich auf etwa 120° Celsius erhitzt. Dann wird unter Bewegung des Kölbchens aus einer Bürette eine mit Wasser sehr verdünnte Lösung von Indigoschwefelsäure zugegossen. Bei Anwesenheit von Nitraten wird diese sofort zersetzt und die Flüssig-

keit gelb. Beim ersten Tropfen zuviel zugesetzter Indigolösung erscheint die Flüssigkeit grün, welches Ende der Reaction sich bei einiger Uebung genau feststellen lässt. Die Indigolösung ist mit Hilfe einer Lösung chemisch reinen salpetersauren Kali's empirisch titirt worden, d. h., man weiss, dass 1 Cubikcentimeter Indigolösung so und so vielen Bruchtheilen von Grammen salpetersauren Kali's, resp. Salpetersäure (NO^5) entspricht. Man kann daher aus der verbrauchten Menge von Cubikcentimetern der Indigolösung die Menge der Salpetersäure (NO^5), z. B. in 1 Liter des untersuchten Wassers berechnen.

Wie schon Marx hervorhebt, darf das Wasser nicht auch andere leicht oxydirbare Stoffe enthalten, weil diese durch die bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrate frei werdende Salpetersäure oxydirt würden, somit weniger Indigolösung zerstört würde. Dieser Uebelstand ist da namentlich zu befürchten, wo das Wasser in solchem Masse verunreinigt ist, dass sich die Verunreinigung schon den Sinnesorganen zu erkennen gibt. Die Titration muss rasch ausgeführt und es muss dabei umgeschüttelt werden. Die Temperatur darf nicht unter 100^0 Celsius sinken. Gegenwart von Chloriden beeinflusst nicht das Resultat. Wenn das Wasser mehr als 6 Milligramme Salpetersäure enthält, so wird, wie Marx beobachtet hat, die Flüssigkeit zu stark durch die Oxydationsprodukte des Indigo's gefärbt, so dass die Erkennung des Endes der Operation an Schärfe verliert.

Mit dieser, hinsichtlich der leichten Ausführbarkeit, sehr praktischen Methode habe ich keine genügend genauen Resultate erhalten können, wohl aber ist es mir gelungen durch eine Abänderung dieselbe sehr genau zu machen, wie die folgenden Resultate beweisen.

Titrestellung der Indigoschwefelsäurelösung.

Es wurden 2,0258 Gr. chemisch reines salpetersaures Kali

in 2 Litern destillirten Wassers gelöst, so dass 1 Cubikcentim. der Lösung 0,001013 Gr. salpetersauren Kali's (KO. NO^5), also 0,000541 Gramm Salpetersäure (NO^5) entspricht.

Anderseits wurde eine verdünnte Indigoschwefelsäurelösung nach gewohnter Weise bereitet und filtrirt. Hierauf wurde die Salpeterlösung ganz nach Marx's Vorschlag titrirt und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Versuch - Nr.	Angewandte Menge Cubikcentimeter der Salpeterlös.:	Darin enthaltene Menge der Salpetersäure (NO^5) in Gramm:	Zur Titration derselben wurden verbraucht Cubikcentim. Indigolösung:	2000 Cubikcent. Salpeterlösung würden erfordern haben Cubikcentimeter Indigolösung:	1 Cubikcentim. Indigolösung entspricht danach folgender Salpetersäure (NO^5) in Gramm ausgedrückt:
	CC.	Gr.	CC.	CC.	Gr.
1	6.	0.00324	13	4333	0.000467
2	8.5	0.0046	18.5	4353	0.000465
3	13.5	0.0073	28.3	4192	0.000483
4	7.5	0.0040	16.3	4346	0.000466
5	3.	0.00162	6.7	4466	0.000453
6	10.5	0.0057	21.4	4076	0.000497
7	5.2	0.0028	11.3	4346	0.000466
8	9	0.0049	18.3	4066	0.000498
9	13.5	0.0073	28.3	4192	0.000483
10	11.2	0.0060	24.5	4375	0.000463
11	14.3	0.0077	29.5	4126	0.000490
12	6	0.00324	12.5	4166	0.000486

Weit mehr Genauigkeit und Uebereinstimmung der Resultate erzielte ich durch folgende Abänderung der Methode:

Zuerst wurde ein vorläufiger Versuch nach Marx's Methode angestellt. Alsdann wurde eine gleich grosse Menge der Salpeterlösung zuerst mit der beim Vorversuche gefundenen Menge Cubikcentimeter Indigolösung versetzt, und hierauf erst wurde unter Umschütteln die Schwefelsäure zugefügt. Gegen Ende des Zusatzes der nöthigen Menge der Säure entfärbte sich die Indigolösung in's gelbe, ein Beweis, dass nach dem von Marx vorgeschlagenen Operationsgange zu wenig Indigolösung verbraucht wird. Jetzt wurde mit Indigolösung bis zur grünen Färbung nachtitrirt. Bei Anwendung der auf solche Weise verbesserten Methode wurden die auf nachfolgender Tabelle verzeichneten Resultate erhalten.

	Cubikcentimeter Salpeterlösung:	Cubikcentimeter Indigolösung:	Cubikcentimeter Schwefelsäure:	1000 Cubikcent. Indigolösung entsprechen Cubikcentimeter Salpeterlösung:	1 Cubikcentimeter Indigolösung entspricht Grammen.	
					Salpeter (KO, NO ⁵)	Salpetersäure (NO ⁵)
Vor- Versuch	CC. 20	CC. 36	CC. 50	CC. 555.5	Gr. 0.000563	Gr. —
Versuch						
1	20	39	50	512.8	0.000519	0.000277
2	20	39	50	512.8	0.000519	0.000277
3	20	39	50	512.8	0.000519	0.000277
4	30	58.5	75	512.8	0.000519	0.000277
5	30	58.3	75	514.5	0.0005212	0.000278
6	40	77.8	100	514.1	0.0005208	0.000278
7	50	97.5	100	512.8	0.0005194	0.000277
8	25	49.2	50	508.1	0.0005147	0.000275
9	25	49	50	510.2	0.0005168	0.000276
10	15	29.5	50	508.4	0.0005150	0.000275

Im Mittel aus den 10 Versuchen entspricht 1 Cubikcentimeter Indigolösung 0.0002767 Grammen NO⁵.

Versuche
mit verschiedenen Wassern Basel's.

Oeffentlicher Brunnen an der Binningerstrasse, laufendes Quellwasser.

	a.	b.	c.	d.
	Cubikcentimeter Wasser.	Cubikcentimeter Indigolösung.	Cubikcenti- meterSchwe- felsäure.	1000 CC. Wasser würden brauchen Cubik- centimeter In- digolösung.
Vorversuch	50	6.5	100	130
Versuch 1	50	9	100	180
2	100	17.8	200	178
3	50	9	100	180

Grellinger Wasser, laufendes Quellwasser.

Vorversuch	50	1	100	20
Versuch 1	50	3	100	60
2	50	3	100	60
3	100	6	200	60

Sodwasser Binningerstrasse Nr. 19.

Vorversuch	50	16.5	100	330
Versuch 1	50	19.5	100	390
2	50	19.5	100	390

Goldquelle, Steinenvorstadt, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
	Cubikcentimeter Wasser.	Cubikcentimeter Indigolösung.	Cubikcenti- meterSchwe- felsäure.	1000 CC. Wasser würden brauchen Cubik- centimeter In- digolösung.
Vorversuch	50	8	100	160
Versuch 1	50	10	100	200
2	50	10	100	200
3	50	10	100	200
4	100	19.8	200	198
5	100	20	100	200
6	200	39.7	200	198.5
7	200	39.7	200	198.5

Lochbrunnen beim Stadthause, Grundwasser.

Vorversuch	50	19	100	380
Versuch 1	100	43.5	200	435
2	100	43.3	100	433
3	100	43.5	100	435

Lochbrunnen am Gerberberg, Grundwasser.

Vorversuch	50	20	100	400
Versuch 1	100	45	200	450
2	100	45	200	450
3	50	22.4	100	448

St. Albanlochbrunnen, Grundwasser.

Vorversuch	50	8.5	100	170
Versuch 1	100	19.8	200	198
2	100	19.8	100	198

Oeffentlicher Sod Steinenthorstrasse, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
	Cubikcentimeter Wasser.	Cubikcentimeter Indigolösung.	Cubikcenti- meterSchwe- felsäure.	1000 CC. Wasser würden brauchen Cubik- centimeter In- digolösung.
Vorversuch	100	22.5	100	225
Versuch 1	100	27.5	200	275
2	100	27.5	100	275
3	100	27.6	100	276
4	100	27.5	100	275

Rheinwasser bei der oberen Fährre.

Vorversuch	100	3,5	100	35
Versuch 1	100	4.7	100	47
2	100	4.8	100	48
3	100	4.7	100	47

Rheinwasser bei der unteren Fährre.

Vorversuch	100	4	100	40
Versuch 1	100	5.3	100	53
2	100	5.4	200	54
3	100	5.4	100	54
4	100	5.5	100	55
5	100	5.5	100	55

Oeffentlicher Sod St. Johannvorstadt, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
	Cubikcentimeter Wasser.	Cubikcentimeter Indigolösung.	Cubikcenti- meter Schwe- felsäure.	1000 CC. Wasser würden brauchen Cubik- centimeter In- digolösung.
Vorversuch	100	24.7	100	247
Versuch 1	100	27.7	100	277
2	100	27.7	100	277
3	100	27.8	100	278
4	100	27.7	100	277

Lochbrunnen Sattelgasse, Grundwasser.

Vorversuch	100	36.5	100	365
Versuch 1	100	42.3	100	423
2	100	42.3	100	423
3	100	42.3	100	423

Barfüsserplatz, öffentl. Brunnen, laufendes Quellwasser.

Vorversuch	100	7.5	100	75
Versuch 1	100	9.7	100	97
2	100	9.8	100	98
3	100	9.7	100	97
4	100	9.7	100	97

Oeffentlicher Sod Theaterstrasse, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
	Cubikcentimeter Wasser.	Cubikcentimeter Indigolösung.	Cubikcenti- meterSchwe- felsäure.	1000 CC. Wasser würden brauchen Cubik- centimeter In- digolösung.
Vorversuch	100	31.8	100	318
Versuch 1	100	38.5	100	385
2	100	38.5	100	385
3	100	38.6	100	386
4	100	38.5	100	385

Sod des Hauses Nr. 24. Vordere Steinen.

Vorversuch	100	22.2	100	222
Versuch 1	100	25.5	100	255
2	100	25.5	100	255
3	100	25.4	100	254

Pumpwerkwasser, Grundwasser Kleinbasel's.

Vorversuch	100	4.5	100	45
Versuch 1	100	5.5	100	55
2	200	11	200	55
3	100	5.45	100	54.5

Oeffentlicher Brunnen Marktplatz, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
	Cubikcentimeter Wasser.	Cubikcentimeter Indigolösung.	Cubikcenti- meterSchwe- felsäure.	1000 CC. Wasser würden brauchen Cubik- centimeter In- digolösung
Vorversuch	100	32.5	100	325
Versuch 1	200	80.5	200	402
2	50	20	50	400

Holbeinplatz öffentl. Brunnen, Quellwasser.

Vorversuch	100	7.8	100	78
Versuch 1	100	9	100	90
2	200	18	200	90
3	100	9	100	90

Bei solchen Untersuchungen ist es nicht gleichgültig, ob das Wasser längere Zeit mit Luft zusammen gestanden hatte oder nicht, indem bei Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf stickstoffhaltige organische Substanzen deren Stickstoff zuerst in salpetrige Säure, dann in Salpetersäure verwandelt werden kann. Folgende Beispiele mögen zur Bestätigung des Gesagten genügen. Das Wasser des St. Albanlochbrunnens wurde, nachdem der Rest vom 7. September an in halbvoller Flasche gestanden hatte, am 9. wieder untersucht, 1000 CC. brauchten jetzt 205 statt wie früher bloss 196 CC.

Indigolösung, während 1000 CC. ebenso aufbewahrten Gerberlochbrunnwassers am 9. September 465 statt wie am 7. 450 CC. brauchten.

Umgekehrt kann durch Stehen eines Wassers in verschlossener Flasche der Gehalt an Salpetersäure durch Reduktion derselben durch die im Wasser euthaltenen organischen Stoffe abnehmen.

Bei der Titration der verschiedenen Wasser mit Indigolösung blieb die Flüssigkeit vor Zusatz eines Ueberschusses derselben nur in wenigen Fällen farblos und wurde dann durch den überschüssig zugesetzten Tropfen Indigolösung blau; in den meisten Fällen färbte sich die Flüssigkeit gelb bis braungelb und durch den Ueberschuss der Indigolösung grün. Ersteres ausnahmsweise Verhalten zeigten die beiden Rheinwasserproben.

Nach dem ursprünglichen von Marx vorgeschlagenen Verfahren wird der Gehalt der Wasser an Salpetersäure zu nieder gefunden. Ueberdiess stimmten in den meisten Fällen bei verschiedenen Titrationsversuchen mit einem und demselben Wasser die Resultate unter sich nicht überein; es zeigten sich im Gegentheile erhebliche Differenzen.

Bei allen Versuchen wurde diejenige Menge von Schwefelsäure angewandt, welche Marx vorgeschlagen hatte, wie überhaupt alle die von Marx empfohlenen Vorsichtsmassregeln genau befolgt wurden. Die dazu gebrauchte chemisch reine Schwefelsäure hatte die Stärke der englischen. Bei Anwendung einer verdünnteren wird nicht die nöthige Wärme entwickelt. Wenn nun auch das verbesserte Titrationsverfahren unstreitig viel genauere Resultate liefert, so sind doch zwei wesentliche Punkte bei Berechnung des Salpetersäuregehaltes zu berücksichtigen. Erstens enthält alles destillirte Wasser salpetersaures Ammoniak, oft auch salpetrigsaures, zweitens enthalten die natürlichen Wasser sehr oft neben

den Nitraten, nicht nur Spuren, sondern auch erhebliche Mengen von Nitriten. Die salpetrige Säure des zu untersuchenden Wassers wirkt auf die mit Schwefelsäure vermischte Indigolösung ebenfalls oxydirend ein. Die für 1 Liter des untersuchten Wassers verbrauchte Menge der Indigolösung entspricht dann nicht nur der in dem Liter Wasser enthaltenen Salpetersäure, sondern auch der vorhandenen salpetrigen Säure. Da freilich, wo nur Spuren oder eine sehr unbedeutende Menge von salpetriger Säure im Wasser ist, kommt der Fehler nicht in Betracht, da hingegen, wo im Verhältnisse zur Salpetersäure eine reichliche Menge salpetrige Säure vorhanden ist, muss die Menge dieser in einer besonderen Operation bestimmt werden, was wohl am schnellsten und annähernd genau nach Ansäuren einer abgemessenen Menge Wassers mit Schwefelsäure durch Titration mit Kalipermanganatlösung geschehen kann, nachdem vorher ohne Schwefelsäurezusatz die etwa vorhandenen leicht oxydirbaren organischen Stoffe mit derselben Permanganatlösung titirt wurden. Die Differenz der bei der zweiten und ersten Operation gefundenen Zahlen entspricht dem uebermangansauren Kali, welches zur Oxydation der salpetrigen Säure nöthig war. Diese aber entspricht einer bestimmten Menge der Indigolösung, welche von der bei der Titration des Wassers mit Indigolösung gefundenen abgezogen werden muss, um diejenige Menge von Indigolösung zu erhalten, welche wirklich bloss der Salpetersäure entspricht.

Die in dem zur Verdünnung der Lösung des Indigos in Schwefelsäure angewandten destillirten Wasser enthaltene Salpetersäure sowohl wie auch die salpetrige Säure (beide in Form von Ammoniaksalzen vorhanden) wirken natürlich auch auf den gelösten Indigo oxydirend ein, sobald sich die Lösung durch Vermischen mit Schwefelsäure erwärmt, was jedoch gleichgültig ist, weil ja das Verhältniss der Indigolösung zu

Kalinitrat unter den gleichen Umständen ermittelt wurde und sowohl bei der Titrestellung als auch bei der Titration von Brunnwässern etc. die Indigolösung dadurch um denselben Grad verdünnter erscheint. Die Menge von Salpetersäure und salpetriger Säure aber, welche in dem zum Auflösen des Kalisalpeters angewandten destillirten Wasser enthalten ist, darf nicht ausser Acht gelassen werden. Man braucht bloss die Menge der Indigolösung zu bestimmen, welche durch die in 1 Liter destillirten Wassers enthaltene Menge der beiden Säuren zerstört wird, um die Menge der Indigolösung zu kennen, welche für die in 1 Liter Salpeterlösung enthaltene Menge reinen salpetersauren Kali's nöthig wäre.

Das zur Darstellung meiner Salpeterlösung und Indigolösung angewandte destillirte Wasser gab die folgenden Resultate bei 4 Titrationen. Zuerst wurde nach Marx's Vorschlag eine abgemessene Menge des destillirten Wassers mit Schwefelsäure vermischt und hierauf mit Indigolösung titrit. Hierauf wurde eine der bei diesem Vorversuche verbrauchten Menge Indigolösung gleiche Menge zu einer gleichen Menge destillirten Wassers gefügt, hierauf die nöthige Schwefelsäure zugefügt und mit Indigolösung bis zur Bläuung nachtitrit.

	Menge der Schwefelsäure:	Angewandte Menge des destil- lirten Wassers in Cubikcenti- metern.	Verbrauchte Menge der Indigolösung in Cubik- centimetern:	1 Liter destil- lirtes Wasser brauchte Cubik- centimeter In- digolösung:
	CC.			
Vorversuch	100	100	3.6	—
Versuch 1	100	100	5.3	53
2	200	100	5.7	57
3	200	200	10.6	53
4	400	200	11	55

Mittel aus den 4 Versuchen $54\frac{1}{2}$ entsprechend 0,01508 Gr. NO^5 .

1 Liter destillirtes Wasser enthält sonach 0,0151 Gr. (NO^5) Salpetersäure, 1 Cubikcentimeter 0,0000151 Gr.

1000 Cubikcentimeter Indigolösung entsprachen, wie wir oben sahen, bei der Titrestellung nach meinem verbesserten Verfahren als Mittel von 10 Versuchen $511.9 = 512$ CC. Salpeterlösung. 1000 CC. Salpeterlösung entsprechen demnach 1953 CC. Indigolösung, welche jedoch nicht bloss für die Reduction der in 1000 CC. Salpeterlösung enthaltenen Menge KO. NO^5 , sondern auch für die Reduction der zur Lösung dieses Salzes nöthigen Menge destillirten Wassers (1000 CC.) nöthig waren. Nun brauchte 1 Liter destillirtes Wasser als Mittel von 4 Versuchen 54.5 CC. Indigolösung, es wären somit bei der Titrestellung der Indigolösung für die in 1 Liter gelöst enthaltenen 1.0129 Gr. KO. NO^5 nur 1898.5 CC. Indigolösung nöthig gewesen. Es entspricht demnach 1 CC. Indigolösung 0.0005335 Gr. $\text{KO. NO}^5 = 0.0002881$ Grammen NO^5 , und nicht bloss 0.0002767 Gr., wie ohne Correction gefunden wurde.

Was nun die in verschiedenen Wassern Basel's enthaltene Menge der Salpetersäure anbetrifft, so fand ich bei meinen bisherigen Untersuchungen die folgenden Resultate:

Numeros	Name des Wassers nebst Angabe der Stelle in meiner 1867 erschienenen Arbeit „über die chemische Beschaffenheit von Basel's Grund-, Bach-, Fluss- und Quellwasser“, I. Theil, wo sich die früheren Untersuchungs-Resultate verzeichnet finden	Datum des Schöpfens	Menge der Sal- petersäure NO ⁵ in 1 Liter Wasser in Grammen	Qualitative Reaction auf Nitrit
1	Sod Horburg	1869: 5. November	0.0026	Starke Reaction
2	Sod Horburg		0.0057	Schwache "
3	Sod zu den 3 Rosen Klybeckstrasse		0.0095	Starke "
4	Riehenwasser, Taf. V, 7 C.	10. September	0.0125	Spurenweise Rct.
5	Sod Rümelinplatz	28. Oktober	0.0129	Spurenweise "
6	Rheinwasser, bei der oberen Fähre, am Ufer Gross- basels, Taf. VII, No. 4	28. September	0.0135	Schwache React.
7	Rheinwasser, bei der unteren Fähre, am Ufer Gross- basels, Taf. VII, No. 5a	28. "	0.0155	Starke "
8	Pumpwerkwasser im Kleinbasel	10. "	0.0158	—
9	Grellingerwasser, Taf. V, No. 2	7. "	0.0173	Spurenweise Rct.
10	Sod Klybeckstrasse	5. November	0.0250	Starke Reaction
11	Sod von No. 93 Klybeckstrasse	Oktober	0.0279	Starke "

12	Oefftl. Brunnen auf dem Barfüsserplatze Taf. V, No. 4.b2	28. September	0.0279	"	—
13	Oefftl. Brunnen auf dem Holbeinplatze Taf. V, No. 6	10. "	0.0260	"	Spurenweise Rct.
14	Sod zu den 3 Rosen	28. Oktober	0.0412	"	Zieml. starke R.
15	Oefftl. Brunnen an der Binningerstrasse Taf. V, Nr. 4.b1	6. September	0.0516	"	Spurenweise Rct.
16	Lochbrunnen am St. Alban-Rheinquai, Taf. I, Nr. 6	7. "	0.0570	"	Spurenweise "
17	Goldquelle, Steinen vorstadt	7. "	0.0578	"	—
18	Oefftl. Brunnen auf dem Münsterplatze	10. "	0.069	"	Spurenweise Rct.
19	Sod des Hauses No. 24 Vordere Steinen	28. "	0.0734	"	—
20	Oefftl. Sod Steinenthorstrasse, Taf. II, No. 18	28. "	0.0790	"	Spurenweise Rct.
21	" Sod St. Johann vorstadt, Taf. III, B, No. 14	28. "	0.0798	"	Starke Reaction
22	" Sod Theaterstrasse, Taf. II, No. 16	28. "	0.1109	"	Starke "
23	Sod des Hauses No. 19 Binningerstrasse Taf. II, No. 24	7. "	0.1123	"	Starke "
24	Oefftl. Brunnen auf dem Marktplatze Taf. I, No. 5	10. "	0.1155	"	Schwache "
25	Wasser des Lochbrunnens in der Sattelgasse Taf. I, No. 4.	28. "	0.1218	"	Schwache "
26	Wasser des Lochbrunnens beim Stadthause Taf. I, Nr. 2	7. "	0.1250	"	Schwache "
27	Wasser des Lochbrunnens am Gerberberg Taf. I, No. 1	7. "	0.1293	"	Schwache "
28	dito	9. Oktober	0.116	"	Schwache "

Bei den Wassern No. 4, 5, 9, 13, 15, 16, 18 und 20 fällt die Menge der salpetrigen Säure gar nicht, bei den Wassern No. 2, 6, 24, 25, 26, 27 und 28 kaum in's Gewicht; bei den Wassern No. 1, 3, 7, 10, 11, 14, 21, 22 und 23 muss das Resultat der doppelten Titration des Wassers mit Kalipermanganat berücksichtigt werden, um sowohl die Zahl für die Menge der Salpetersäure als auch der salpetrigen Säure zu erhalten.

Bei sanitärischen Untersuchungen möchte freilich in den meisten Fällen die Angabe der für 1 Liter des Wassers nöthigen Menge Cubikcentimeter Indigolösung genügen, weil es sich ja stets um vergleichende Untersuchungen normaler und durch städtisches Terrain etc. inficirten Wassers handelt.

Ueber die Bedeutung der Salpetersäuremenge für die Beurtheilung eines Trinkwassers sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Ich bleibe auch heute noch nach zahlreichen weiteren Untersuchungen bei den in meiner 1867 erschienenen Arbeit über die verschiedenen Baslerwasser ausgesprochenen Ansichten und wiederhole hier bloss einige auf diesen Punkt bezügliche Stellen.

Nirgends fehlen die Nitrate, ja selbst in ausgezeichneten Quellwassern erhalten wir zum Theile starke Reactionen. Die Nitrite sind oft gar nicht, oft in minimen, oft in grösserer Menge vorhanden, je nach der Herkunft des Wassers.

Bei meinen bisherigen Untersuchungen fand ich, dass reine Quellwasser höchstens eine schwache Reaction auf Nitrite geben, meist nur eine spurenweise oder gar keine. Die schon im Regenwasser enthalten gewesene Menge von salpetriger Säure und diejenige, welche das hernach durch den Boden rieselnde Wasser aus diesem aufnimmt, wird nach und nach durch den im Wasser gelöst enthaltenen Sauerstoff und namentlich beim Durchrieseln durch das Gerölle durch den Sauerstoff der Bodenluft (und durch den Sauerstoff des Eisenoxydes) zu Salpetersäure oxydirt, wesshalb

wir in solchen bei ihrem Laufe durch den Boden nicht inficirten Wassern wohl Salpetersäure, aber keine oder nur in spärlicher Menge salpetrige Säure, gleichsam nur der Verwesung entgangene Reste, antreffen. Wenn aber anderseits Grundwasser durch mit organischen Stoffen imprägnirten Boden fließt, so werden diese die im Wasser gelösten Nitrate zu Nitriten, theilweise noch weiter reduciren, und wir treffen dann in solchen verunreinigten Wassern eine mehr oder weniger starke Menge von Nitriten und oft gar keine Nitrate an. Es mögen unter Umständen recht complicirte Vorgänge im Boden während dem Laufe des Wassers stattfinden, Oxydationen und Desoxydationen mit einander abwechseln, je nach der Beschaffenheit der Schichten, durch welche das Wasser läuft.

Ein mit Fäulnisstoffen in Berührung gekommenes Grundwasser wird, gleich darauf in Sodsächten heraufgepumpt, ein schlechtes Trinkwasser sein; während seines späteren Laufes kann es aber, wenn es durch reine Erdschichten rieselt, und mit einer genügenden Menge Bodenluft in Berührung kommt, hierdurch so gereinigt werden, dass die darin enthaltenen Fäulnisstoffe nach und nach der Verwesung anheimfallen, und wenn auch die organischen Stoffe nicht ganz verschwinden, so bilden sich doch aus den übelriechenden, übelschmeckenden und sogar gefärbten Fäulnisproducten farblose, nicht riechende und nicht schmeckende Zwischenproducte des Verwesungsprocesses; dasselbe Grundwasser wird somit an entfernten Stellen Trinkwasser von genügender Reinheit zum Genusse liefern. Während die ersten Sode ein stark nitrihaltiges Wasser mit nur wenig Nitraten enthalten, so wird aus den mit auf solche Weise gereinigtem Grundwasser gespiesenen Soden ein Wasser gepumpt, das wenig oder gar keine Nitrite enthält, wohl aber stark auf Nitrate reagirt. Immer beweist ein Gehalt an Nitraten und Nitriten, welcher grösser als der in von städtischen Fäulnis-

und Verwesungsheerden unabhängigen Quellen auf dem Lande ist, dass eine Verunreinigung durch lokale Einflüsse stattgefunden hat, sei es nun durch Abtritte oder Dohlen, Cisternen oder Ställe, durch Gewerbe oder durch sonstige Ursachen, welche aufzuzählen überflüssig ist. Sicher ist der grösste Theil der mit den Lochbrunnquellen und Soden der grossen und kleinen Stadt Basel zu Tage geförderten Nitrate das Product der Verwesung des Stickstoffes der menschlichen und thierischen Abfälle, sowie des bei der Fäulniss gebildeten Ammoniaks. Die Menge des in Form von salpetriger Säure (Nitriten) und Salpetersäure (Nitraten) alljährlich durch das Grundwasser dem Rheine zugeführten Stickstoffs muss eine sehr beträchtliche sein, deren Berechnung bis dahin wenigstens unmöglich ist. Die Herren Prof. Pagenstecher sel. und Apotheker Dr. Müller in Bern haben schon vor längerer Zeit auf die beträchtlichen Mengen von Nitraten hingewiesen, welche im Grundwasser Bern's alljährlich der Aare zufließen und die Herkunft auch aus den städtischen Infektionsheerden abgeleitet.

Was die beträchtliche Menge von Nitriten in einer Reihe von unseren Sodwassern anbetrifft, so haben wir es also hier entweder mit der noch nicht complet beendeten Verwesung des Stickstoffs oder des Ammoniaks oder mit der Desoxydation der Nitrate durch organische Stoffe zu thun. Immer aber erregt die Anwesenheit einer über Spuren hinausgehenden Menge Nitrits den Verdacht in mir, dass das Wasser in erheblichem Masse durch organische Stoffe verunreinigt ist, und wenn nicht immer, so wird doch meist diese Vermuthung bestätigt. Die Anwesenheit von Nitrit ist für mich das Zeichen der chemischen Thätigkeit, respective der Beweglichkeit der Atome der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe. Die Nitrite sind stets als Zwischenstufe eines, sei es pro-, sei es regressiven chemischen Umwandlungsprocesses zu betrachten.

Hinsichtlich nun der Frage: welchen Einfluss üben die Nitrite, und welchen die Nitrate im menschlichen Körper aus? so steht deren Beantwortung allein dem kundigen Physiologen und Pathologen zu. Auf die Frage: sind wohl die Nitrate in der geringen Menge, wie sie im Wasser genossen werden, und bei solcher Verdünnung von nachtheiligem Einflusse auf die Gesundheit? glaube ich mit nein antworten zu können, denn sie gehören jedem Wasser, auch dem besten Trinkwasser als normaler Bestandtheil an und sind auch sonst in Nahrungsmitteln und Getränken enthalten. Ob von den Nitriten das gleiche gelten darf? darauf wage ich gar nicht zu antworten. Wenn auch die im Körper vorgehenden Processe nicht immer ganz so vor sich gehen, wie wir es nach unseren auf Versuche in Retorten und Kolben gestützten Theorien uns vorstellen möchten, so dürfen wir doch wohl annehmen, dass die Nitrite im Körper sich eben so leicht wie ausserhalb desselben verändern. Und abgesehen von ihrem eigenen Verhalten hängen mit ihrer Anwesenheit im Wasser organische Verunreinigungen zusammen, über deren chemische Natur und desshalb auch über deren chemisch-physiologisches Verhalten wir überaus wenig, ja fast gar nichts wissen; ein Wasser, welches grössere Mengen Nitrit enthält, sollte desshalb vom sanitarischen Standpunkte aus betrachtet, verworfen werden, ebenso solches, welches eine mehr als normale Menge von Nitraten enthält. Ueber die Grenze kann man nun freilich verschiedener Ansicht sein. Bei den Trinkwassern Basel's betrachte ich die in den von auswärts in die Stadt geleiteten Quellwassern enthaltene Salpetersäuremenge als die normale. Unmöglich kann ich mit Alex. Müller, (siehe dessen Abhandlung „zur Geschichte der Brunnenwässer grosser Städte“ im Journale für praktische Chemie Bd. 82 S. 465) annehmen, dass eine Menge von 4 Milligrammen Salpetersäure pro Liter im Wasser eine

erhebliche, die Geniessbarkeit eines solchen Wassers beeinflussende sei. Wenn aber O. Reich (s. dessen Abhandlung „die Salpetersäure im Brunnenwasser und ihr Verhältniss zur Cholera und ähnlichen Epidemien“) in den Berliner Brunnenwässern 200—675 Th. Salpetersäure (NO^5) in 1 Million Theilen, also 2 bis fast 7 Decigramme im Liter fand, so gibt uns eine solche unnormale Menge einen Anhaltspunkt für den erheblichen, gewiss der Gesundheit gefährlichen Grad der Verunreinigung des dortigen Grundwassers. Auch das Grundwasser Basel's enthält, wie ich schon früher durch viele qualitative Reactionen nachgewiesen habe, eine unnormale Menge von Salpetersäure. Ich verweise auch auf obige Tabelle.

Zum qualitativen Nachweise der Nitrite und Nitrate in den Wassern gibt es wohl keine bessere, schneller und sicherer zum Ziele führende Methode, als die in meiner früheren Arbeit besprochene und angewandte von Schönbein, wodurch mit leichter Mühe auch das relative Mengenverhältniss beider approximativ ermittelt werden kann. Ich verweise auf meine frühere Arbeit. Zur Bestimmung der Menge der Salpetersäure empfehle ich als schnell zum Ziele führende und genaue Methode die in dieser Arbeit beschriebene. Wenn ich dadurch einen Fortschritt erreicht habe, so wünsche ich selbst am meisten, dass es dem Fleisse der vereinten chemischen Kräfte gelingen möge, eine ebenso schnell ausführbare aber von jedem Mangel befreite Methode aufzufinden. Periodische Untersuchungen über den Stand und Gehalt des Grundwassers sind bekanntlich von grossem Interesse, dieselben müssen aber in Kürze ausgeführt werden können, da es sich hier um die Untersuchung möglichst vieler Wasserproben in möglichst kurzer Zeit handelt. Um über die Verunreinigung eines Wassers durch Dohlen, Cisternen, Abtrittgruben u. s. w. mit wenigen Mitteln und in kurzer Zeit Aufschluss zu erlangen, empfehle ich auch heute

noch die in meiner früheren Arbeit genannten 5 Operationen, füge aber heute eine 6. Operation bei, nämlich die Bestimmung der Salpetersäure nach oben beschriebener Methode.

Die 6 Operationen sind:

1) Die Bestimmung der Menge der festen Bestandtheile, wobei sowohl die Menge des bei 100°C . getrockneten Rückstandes eines Liters Wasser als auch der Verlust beim Glühen desselben anzugeben ist. Sowohl die Farbe des Rückstandes des Wassers als auch die Erscheinungen beim Glühen sind zu beobachten.

2) Die Nitrit- und die vereinigte Nitrit- und Nitratreaction nach Schönbein.

3) Die Titration mit Kalpermanganatlösung, mit und ohne Schwefelsäurezusatz.

4) Die Reaction mit Silber- oder Goldlösung.

5) die Reaction auf Schwefelwasserstoff und Ammoniak (frei und gebunden).

6) Die Titration der Salpetersäure mit Indigolösung.

Dadurch erlangen wir einerseits Aufschluss über das Mass der Verunreinigung, anderseits über den Grad der Veränderlichkeit der organischen Stoffe, womit wohl deren physiologischer Charakter auf's engste verknüpft ist.

Wenn einerseits die Ermittlung der Quantität der Verunreinigungen eine gewisse Bedeutung hat, so ist anderseits die Ermittlung der Qualität derselben von grosser Wichtigkeit. Es ist jedoch bis heute nur möglich über den Grad der chemischen Wirksamkeit der verunreinigenden organischen Stoffe Aufschluss zu erlangen, wozu mir die Titration mit Kalpermanganatlösung mit und ohne Schwefelsäurezusatz, die Schönbein'sche Nitritreaction, sowie die Reduction einer Silber- oder Goldlösung praktische und passende Mittel zu sein scheinen. Die Bestimmung der Menge der festen Bestandtheile und des Glühverlustes sowie die Bestimmung der Menge der NO^5 hat ebenfalls einen

entschieden praktischen Werth, um über das Mass der Verunreinigung sich ein Urtheil zu bilden.

Die Reaction auf HS und NH^3 , frei und gebunden, dürfte in den meisten Fällen zu einem negativen Resultate führen, wenn nicht schon das Geruchs- und Geschmacksorgan die Verunreinigung des Wassers erkannt hatte, wo dann aber eine Untersuchung von Seite eines chemischen Experten vom praktischen Standpunkte aus überflüssig ist oder bloss bestätigen soll.

Mit derselben Methode lässt sich auch die Menge der Salpetersäure im Schnee, Regen, Eis u. s. w. bestimmen. Ich werde in nächster Zeit über solche Bestimmungen, sowie auch später über periodische Untersuchungen der verschiedenen Wasserquellen Basel's berichten.
