

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 5. März 1881.

Herr A. Vogel hielt einen Vortrag:

„Ueber Sickerwasser.“

Schon sehr zahlreiche Versuche sind seit Jahren über die wichtige Frage der Bodendurchsickerung, in quantitativer und qualitativer Beziehung, angestellt worden. Die gebräuchlichste Versuchsmethode bestand bisher wie bekannt darin, dass man Lysimeter von 1□' Flächeninhalt anwendete, die 3' bis 4' in den Boden gegraben und mit den zu prüfenden Erden angefüllt waren. Die durchgelaufenen Wassermengen konnten mittelst eines Rohres abgelassen, gemessen und auf ihren Inhalt untersucht werden. Die an meteorologischen Stationen vielfach gesammelten Erfahrungen haben indess neuerer Zeit gezeigt, dass diese lysimetrische Methode ungenügend ist und somit meistens unbrauchbare Resultate liefert. Bewegung und Verdunsten der Bodenfeuchtigkeit in den Lysimeterkästen kann nämlich, wie man sich wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte, nicht in normaler Weise stattfinden, indem sich nach einiger Zeit im unteren

Theile der Lysimeterkästen eine so grosse Menge Wassers ansammelt, dass die Erde daselbst weit mehr Wasser enthält, als die Erde ausserhalb der Lysimeter in gleicher Tiefe. Diese Erscheinung erklärt sich wohl einfach dadurch, dass die Wände der Lysimeterkästen die horizontale capillare Verbreitung des Bodenwassers und die nöthige Luftcirculation verhindern, folglich eine geringere Verdunstung veranlassen. Ausserdem hat sich auch eine Bodenfläche von 1 Quadratfuss als offenbar viel zu klein herausgestellt, um nur einigermassen annähernd entsprechende Resultate zu bieten.

Diese Uebelstände hat mein hochgeehrter Freund und Colleague Herr Prof. Dr. E. Ebermayer, dessen Forschungen die Wissenschaft bekanntlich so zahlreiche Erfolge grösster Tragweite verdankt, in vollkommen erschöpfender Weise beseitigt.

In dem neuen für forstliche Zwecke bestimmten Versuchsgarten in München sind nach Prof. Ebermayer's Anordnung auf einer entsprechend ausgedehnten Fläche seit einiger Zeit Durchsickerungsversuche eingeleitet worden. Nachdem die Erde über 1 Meter Tiefe ausgehoben war, wurde die Oberfläche in 5 Quadrate von je 4 Quadratmeter Fläche eingetheilt, durch 0,45 Meter dicke Scheidewände von einander getrennt. Um die letzteren für Luft durchdringlich zu machen, geschah die Ausfüllung derselben mit einer Mischung von Kalkkies, Kalksand und Cement, die in kurzer Zeit vollkommen verhärtete. Die Sohle jeder 4 Quadratmeter grossen Grube erhielt eine trichterförmige Vertiefung und wurde mit Cement vollkommen wasserdicht hergestellt, so dass alles auf derselben sich ansammelnde Wasser an der tiefsten Stelle in der Mitte durch ein daselbst angebrachtes weites Rohr von Steingut abfliessen muss. Die Enden dieser Abzugsrohre münden in einem unterirdischen ausgemauerten Gewölbe von 1,2 m Breite,

2 m Höhe und 5 m Länge, wodurch genügender Raum zum Sammeln des durchgesickerten Wassers in grossen Cylindern und zum Abmessen desselben vorhanden ist. Die Gruben wurden mit den zu prüfenden Erden angefüllt und die Erden mässig eingestampft. Die Bodenarten, welche bis jetzt in solcher Weise zur Untersuchung gelangten, sind folgende fünf:

Moorerde,
feiner Kalksand,
Lehm,
grober Quarzsand,
feiner Quarzsand.

Sobald die Versuche einige Jahre fortgesetzt sind, wird die Einrichtung so getroffen, dass immer je zwei Gruben mit derselben Bodenart gefüllt werden, deren erste eine Pflanzendecke oder eine Streudecke (Laub, Nadeln, Moos) erhält, die zweite unbesät bleibt, um sowohl den Einfluss verschiedener Vegetationsdecken, als auch den Einfluss verschiedener Streudecken auf die Feuchtigkeit der einzelnen Bodenarten ermitteln zu können. Zugleich wird sich hieraus auch die Wasserverdampfung verschiedener Pflanzengattungen in entsprechender Weise ergeben, — ein Gegenstand, welchen ich schon früher auf mannigfachen Wegen¹⁾ aufzuklären bestrebt war.

Ohne selbstverständlich einer grösseren ausführlichen Arbeit, wie sie die Folge ergeben wird, über diesen Gegenstand vorgreifen zu wollen, möchte ich vorläufig nur kurze Mittheilung geben über einige Versuche, welche über die Qualität dieser fünf Sickerwasser ausgeführt worden sind. Die bisher vorgenommene Untersuchung bezieht sich zunächst auf drei verschiedene Richtungen, nämlich um vorläufige Anhaltspunkte zu gewinnen zur Beurtheilung der

1) Akadem. Sitzungsberichte 1878. November. S. 539.

in den Sickerwassern enthaltenen Mineralbestandtheile, der organischen Bestandtheile und der salpetersauren Salze; es soll im Folgenden vorläufig nur auf die Verschiedenheit der Sickerwasser im Allgemeinen aufmerksam gemacht werden, wie solche die einzelnen Erden bedingen.

I.

Bestimmung des festen Rückstandes.

Die quantitative Bestimmung des festen Rückstandes der Sickerwasser geschah durch allmähliges Abrauchen eines Liters Wasser auf dem Wasserbade in einer geräumigen Platinschaale und Trocknen des Rückstandes in der Platinschaale über Schwefelsäure.

Als allgemeine Bemerkung ist noch vorzuschicken, dass keines der untersuchten Sickerwasser, nach der Methode von Pettenkofer mit Rosolsäure geprüft, einen Gehalt an freier Kohlensäure gezeigt hat.

Für den Gehalt an festem Rückstande ergaben sich als Durchschnitt mehrerer nahe übereinstimmender Versuche folgende Zahlen:

Fester Rückstand im Liter

1) Lehmsickerwasser	1,20 gm
2) Kalksickerwasser	0,96 „
3) Moorsickerwasser	0,81 „
4) Quarzsickerwasser, grob	0,22 „
5) Quarzsickerwasser, fein	0,02 „

Vor Allem musste der unverhältnissmässig grosse Gehalt des Lehmsickerwassers an festem Rückstande überraschen, — diess um so mehr, als der Lehm Boden, welchen das Sickerwasser durchdrungen hatte, mit Salzsäure in der Kälte kein Aufbrausen zeigte, die Kohlensäureentwicklung beginnt erst beim Erwärmen.

Die auffallende Thatsache, dass das Lehmsickerwasser eine grössere Menge festen Rückstandes und zwar vorzugsweise Kalkcarbonat enthält, als das Kalkbodensickerwasser, erklärt sich

a) durch das längere Verweilen des durchsickernden Wassers im Lehm, während es durch den Kalkboden weit schneller hindurchfliesst, somit in ersterem eine längere Zeit dem Lösungsmittel zur Einwirkung gestattet ist.

b) Durch die feinere Vertheilung des Calciumcarbonates im Lehme, während der grobkörnige Kalkboden dem Lösungsmittel weniger ausgedehnte Angriffspunkte bietet.

c) Durch den Dolomitgehalt des Lehmes, welcher wie bekannt erst durch Erwärmen seinen Kohlensäuregehalt abgibt und somit der Gehalt an Calciumcarbonat des Lehmes bei Behandlung mit kalter Salzsäure nicht wohl beobachtet werden kann.

Der trockene Rückstand des Kalkbodensickerwassers braust mit Säuren lebhafter auf, als der trockene Rückstand des Lehmsickerwassers.

Diese Verhältnisse dürften sich im Sommer wohl entgegengesetzt herausstellen, da zur Winterzeit durch den Lehm Boden nur sehr geringe Mengen Wassers ablaufen im Vergleiche zum Kalkboden. Im Kalkbodensickerwasser ist im Sommer spontaner Absatz von Calciumcarbonat an den Wandungen des Glasgefässes beobachtet worden.

II.

Bestimmung der Salpetersäure.

Da es sich, wie schon oben bemerkt, bei diesen vorläufigen Versuchen nur um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der 5 verschiedenen Sickerwasser handelte, so genügte der qualitative Nachweis der salpetersauren Verbindungen.

Zum Nachweis des Gehaltes an salpetersauren Salzen

habe ich verschiedene Methoden in Anwendung gebracht, die bekannten Methoden mit Brucin, mit Eisenvitriol, die äusserst empfindliche Reaction mit Diphenylamin, die Methode mit Goldpurpur.

In jedem der 5 Sickerwasser konnte nach den erwähnten Methoden Salpetersäure, beziehungsweise salpetrige Säure nachgewiesen werden; die Reactionen ergaben sich nach verschiedenen Graden deutlich. Offenbar bei weitem die stärkste Reaction und hiernach den verhältnissmässig grössten Salpetersäuregehalt zeigte das Lehmsickerwasser, am geringfügigsten das Kalksickerwasser, bemerkbar aber weniger deutlich als das Lehmsickerwasser, jedoch deutlicher als das Kalksickerwasser, das Moorsickerwasser und Quarzsickerwasser.

Das empfindlichste Reagens auf Salpetersäuregehalt des Wassers gewährt das Diphenylamin. In der Verdünnung von 1 Theil Diphenylamin zu 5000 Theile concentrirter englischer Schwefelsäure wird in dieser schwefelsauren Diphenylaminlösung durch einen Tropfen Brunnenwasser der Universität die blauviolette Färbung sogleich sichtbar. Als Nachtheil dieser Methode dürfte bezeichnet werden, dass die Lösung in dieser Verdünnung nach einiger Zeit sich spontan blau färbt, indem es vermuthlich keine englische Schwefelsäure des Handels gibt, welche ganz frei von Spuren Salpetersäure oder den Oxyden des Stickstoffes ist. Diese Verunreinigung der englischen Schwefelsäure kann somit als eine ganz allgemeine betrachtet werden, — ein Umstand, der bei der Prüfung von Pflanzensäften, Ackererde u. s. w. auf Spuren von Salpetersäure besondere Rücksicht verdient. Die bläuliche Färbung des Diphenylamins in Schwefelsäure wird tiefer durch Erwärmen; das im Laboratorium destillirte Wasser zeigte ebenfalls eine Vermehrung der blauen Färbung. Diese ausserordentliche Empfindlichkeit macht die Anwendung des Diphenylamins als

Reagens mitunter etwas bedenklich. Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin zu bemerken, dass auch die Nordhäuser Schwefelsäure, die gewöhnlich als salpetersäurefrei angenommen wird,¹⁾ mitunter eine tiefblaue Färbung mit Diphenylamin hervorbringt.

Ich habe im Verlaufe dieser Untersuchung das von Herrn Ekarius angegebene Reagens auf salpetrigsaure Salze näher kennen zu lernen Veranlassung genommen. Bekanntlich bedient man sich zur Auffindung des Strychnins der von Otto angegebenen sehr wichtigen und ausgezeichneten Reaktion.

Das Strychnin wird hiezu in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einer kleinen Porcellanschaale gelöst, ein Stückchen zweifach chromsauren Kali's in die Schaale gelegt und diese so geneigt, dass die schwefelsaure Strychninlösung an das chromsaure Salz fließt. Von diesem ab ziehen sich dann violette Streifen in die Schaale. Schiebt man mit einem Glasstabe das Stück chromsauren Kali's hin und her, so zeigt sich alsbald die ganze Flüssigkeit violett gefärbt. Die Vermuthung musste nahe liegen, das in Schwefelsäure gelöste Strychnin umgekehrt auf Chromsäure in Anwendung zu bringen, — eine Vermuthung, die sich durch den Versuch vollkommen bestätigte. Löst man Strychnin ohne zu erwärmen in concentrirter englischer Schwefelsäure, so erhält man eine wasserhelle kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit. Durch eine $\frac{1}{500000}$ malig verdünnte Auflösung von doppelchromsaurem Kali wird dieselbe noch bemerkbar röthlich gefärbt. Wir besitzen daher in der schwefelsauren Strychninlösung ein Mittel, um Chromsäure in einer Verdünnung zu entdecken, wie sie wohl in keiner anderen Weise nachgewiesen werden könnte.

Es war mir bei meinen Versuchen mit dieser Reaktion

1) Buchner's Repertorium der Pharmacie. 1865. B. 14. S. 301.

auffallend, dass die rothe Färbung auch auf Zusatz von Brunnenwasser des Universitäts-Laboratoriums eintrat, bei Zusatz von destillirtem Wasser dagegen keine Farbenveränderung bemerkbar wurde. Direkte über diesen Gegenstand ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass die rothe Farbe, welche das genannte Brunnenwasser in der schwefelsauren Strychninlösung hervorbringt, von dessen Gehalt an salpetrigsauren Salzen herrühre. Bei einer Verdünnung von 1 grm Kaliumnitrit zu 20,000 C.C. Lösung ist die Färbung noch deutlich; wir haben somit in der schwefelsauren Strychninlösung auch ein Mittel, um im Trinkwasser eine Spur von salpetrigsauren Salzen zu erkennen. Wenn ein Trinkwasser durch dieses Reagens nicht verändert wird, so darf man dasselbe wohl als nahezu frei von salpetrigsauren Salzen annehmen. Von den untersuchten Sickerwassern hat das Lehmsickerwasser auch mit diesem Reagens die bedeutendste Färbung ergeben.

Die von mir zuerst zur Trinkwasser-Untersuchung verwendete Reaktion mittelst Goldblättchen und Zinnchlorür¹⁾ hat nur mit dem Lehmsickerwasser sofort ohne vorhergegangenes Abrauchen ein entschiedenes Resultat geliefert. Wenn daher diese Methode auch weniger empfindlich ist, als andere, so gewährt sie den Vorzug, dass keine concentrirte Schwefelsäure, welche bei den Proben mit Indigo, Eisenvitriol und Brucin zur Zersetzung der Nitrate oder Nitrite nothwendig ist, zur Verwendung gelangt. Da es sich beim Trinkwasser doch in der Regel nur um den Nachweis von Spuren der Salpetersäure handelt, so schliesst der erforderliche Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, indem dieselbe fast niemals ganz frei von Salpetersäure ist, häufig eine Fehlerquelle in sich ein. Dass dies namentlich bei der Brucinsalpetersäurereaktion der Fall ist, darauf habe

1) Buchner's Repertorium für Pharmacie Bd. 24. S. 66.

ich schon früher hingewiesen.¹⁾ Das von Reinhardt veröffentlichte und von Böttger empfohlene Verfahren besteht darin, dass man von dem auf Salpetersäure zu prüfenden Trinkwasser 3 Tropfen in ein kleines Porzellanschälchen bringt, dann zwei Tropfen einer Brucinlösung dazu gibt und hierauf 2 bis 5 Tropfen chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure folgen lässt. „Findet hiebei eine Röthung der Flüssigkeit statt, dann ist das Vorhandensein eines Nitrates im Wasser mit Bestimmtheit angezeigt.“

Wie man sieht, ist bei Beschreibung dieser Methode zur Entdeckung salpetersaurer Verbindungen in einem Trinkwasser die Benützung „chemisch reiner“ concentrirter Schwefelsäure vorgeschrieben. Allein ich bin nicht ganz klar über den Begriff „chemisch reine concentrirte Schwefelsäure.“

Zunächst kann nicht unerwähnt bleiben, dass ich bis jetzt noch keine Sorte von Schwefelsäure unter der Hand gehabt habe, welche nicht für sich allein schon, ohne Gegenwart salpetersaurer Salze, wenigstens eine hellrosenrothe Färbung mit Brucin hervorgebracht hätte. Auch Nordhäuser Schwefelsäure, in welcher durch die gewöhnlichen bekannten Reaktionen kein Gehalt an Salpetersäure nachgewiesen werden konnte, zeigte die Reaction nach meinen bisherigen Versuchen ganz entschieden. Es mag übrigens dahin gestellt bleiben, ob die Sorten von Schwefelsäure, die ich bis jetzt zu diesen Versuchen zu verwenden Gelegenheit hatte, nicht doch immer Spuren von Salpetersäure enthielten. Hiezu kommt noch, dass der concentrirten Schwefelsäure an und für sich die Eigenschaft, Brucin rosenroth zu färben, zugeschrieben wird. Die Reaction ist von Merk²⁾ angegeben: „Concentrirte Schwefelsäure färbt das Brucin erst rosenroth, dann gelb und gelbgrün.“ Diese

1) Buchner's Repertorium für Pharmacie B. 23. S. 264.

2) Liebig's Handbuch der Chemie S. 12229.

Angabe der Schwefelsäurereaktion auf Brucin ist auch in Lehrbücher der analytischen Chemie übergegangen.¹⁾ Da nun die concentrirte Schwefelsäure selbst schon mit Brucin eine rosenrothe Färbung hervorbringt, wobei allerdings vorläufig unentschieden bleiben mag, ob diese rothe Färbung des Brucins charakteristisch der Schwefelsäure zukömmt oder ob sie doch stets durch einen wenn auch verschwindend kleinen Gehalt an Salpetersäure bedingt ist, so scheint mir hierin immerhin eine gewisse Unsicherheit der Reaktion auf Salpetersäure zu liegen. Bei einer sehr geringen Menge der vorhandenen Salpetersäure ist nämlich die durch Brucin hervorgebrachte Farbenveränderung doch auch nur eine hellrothe zu nennen und da nach der Vorschrift, Salpetersäuregehalt im Trinkwasser durch Brucin zu entdecken, ausdrücklich der nothwendige Zusatz von Schwefelsäure zuletzt erfolgen soll, d. h. nachdem Brucin mit dem zu untersuchenden Trinkwasser vermischt worden, so könnte unter Umständen die hellrothe Färbung nicht von dem Salpetersäuregehalte des Trinkwassers, sondern vielleicht eben so gut von der Schwefelsäure selbst bedingt sein. Es erscheint geeignet, die Anordnung der Reaktion dahin abzuändern, dass man dem durch concentrirte Schwefelsäure auf einem Uhrglase gerötheten Brucinpulver das auf Salpetersäure zu prüfende Trinkwasser in einigen Tropfen zusetzt; eine deutliche Zunahme der rothen Färbung würde alsdann unabhängig von der durch Schwefelsäure allenfalls bedingten Farbenveränderung einen sicheren Schluss auf die Gegenwart salpetersaurer Salze im Wasser gestatten, ähnlich wie diess mit der hellblauen Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure der Fall ist, welche ebenfalls nur durch Erhöhung der blauen Farbe als Reagens dient.

1) Wicke's Anleitung zur chemischen Analyse S. 416.

III.

Bestimmung der organischen Bestandtheile.

Die Bestimmung der organischen Bestandtheile geschah nach der bekannten Methode durch übermangansaures Kali; da es sich auch hier nur um Vergleichung der verschiedenen Sickerwasser handelte, so erschien diese Methode vorläufig als vollkommen ausreichend. Wie vorauszusehen, war das Moorwasser bei weitem an organischen Bestandtheilen das reichste und kann daher mit den übrigen kaum verglichen werden.

Die Probeflüssigkeit war hergestellt durch Auflösen von 1 grm Chamaeleonkrystallen in 1 Liter destillirten Wassers. Zu 1 Liter des zu untersuchenden Wassers mit 2 C.C. concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf 70° C. erwärmt, wurde aus einer in Zehntel eingetheilten Bürette von der Probeflüssigkeit tropfenweise unter Umschütteln hinzugefügt, bis dass die Flüssigkeit nach 5 Minuten Stehen noch schwach rosenroth gefärbt erschien.

Im Folgenden sind die auf 1 Liter Wasser verbrauchten C.C. der Probeflüssigkeit angegeben.

Lehmsickerwasser	3,2
Kalksickerwasser	1,2
Quarz, fein	0,4
Quarz, grob	1,6.

Man ersieht hieraus, dass das Lehmsickerwasser auch am reichsten an organischen Bestandtheilen erscheint, wenn das Moorwasser, welches für 1 Liter 18 C.C. Probeflüssigkeit verbrauchte, nicht in Betracht gezogen wird.
