Beitrag zur Kenntniss der Chemie der atmosphärischen Niederschläge mit besonderer Berücksichtigung deren Gehaltes an Salpetersäure.

Von

Prof. Dr. Friedrich Goppelsroeder.

In dieser Zeitschrift IX. Jahrgang Seite 1 bis und mit Seite 15 habe ich über eine Methode der Bestimmung der Salpetersäure, sowie über deren Menge in den Trinkwassern Basel's berichtet und versprochen, in nächster Zeit über Bestimmungen der Menge der Salpetersäure in den atmosphärischen Niederschlägen, sowie über periodische Untersuchungen der verschiedenen Wasserquellen Basel's zu berichten. Ich komme heute diesem Versprechen nach. Zugleich berühre ich an passender Stelle das von Herrn Dr. Hugo Trommsdorff in der »Nachschrift zu seinen Nachträgen zu den Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers« VIII. Jahrgang dieser Zeitschrift Seite 173 Gesagte, indem ich hier bloss vorausschicke, dass ich meine Arbeit schon am 13. November 1869 dem Herausgeber dieser Zeitschrift eingesendet hatte, während dasjenige Heft, in welchem Herr Dr. Hugo Trommsdorff seine Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers veröffentlichte, erst später erschien. Auf Seite 364 bis 369 bespricht dort Herr Dr. Hugo Trommsdorff die Bestimmung der Salpetersäure. Die Abänderung, welche ich für die Hauptversuche nach Marx's Methode gegeben habe, finde ich aber in der Abhandlung des Herrn Dr. Hugo Trommsdorff nicht angedeutet. Abgesehen davon, dass wir uns gleichzeitig ohne gegenseitige Kenntniss davon mit dem Studium der Marx'schen Methode befasst haben, arbeiten wir zum Theile auf verschiedene Weise.

Bei seinem Kreislaufe, nicht nur durch die porösen Erdschichten, wo es mit flüssigen und festen Stoffen und auch mit der an Fäulniss-

und Verwesungsgasen oft so reichen unterirdischen Luft zusammenkommt, sondern auch bei seiner Wanderung durch die atmosphärische Luft, ja schon während des Verdampfungsprocesses an der Erdoberfläche und während seiner Erzeugung beim Verbrennungs- und Verwesungsprocess, also schon in jenem Zeitpunkte seines Kreislaufes, wo es die feste Erde verlässt, um seine Wanderung durch das Luftmeer anzutreten, nimmt das Wasser gewisse andere Stoffe, wenn auch nur in geringer Menge in sich auf und wird zum Träger einiger chemischen Verbindungen, welche zum Theile zu wichtigen directen Nährstoffen der Pflanzen-, indirect der Thierwelt gehören. Und ist dann das Wasser in Dampf- oder Dunstbläschenform, so nimmt es weiter noch eine Reihe von in die Luft gelangten Producten der Fäulniss und Verwesung auf, auch die beim Durchschlagen des mächtigen electrischen Funkens, des Blitzes, durch die Luft gebildete Stickstoffsauerstoffverbindung, um schliesslich auf seinem Falle als Regen, Schnee u. s. w. noch mehr die Luft von ihren Verunreinigungen zu befreien.

Die atmosphärischen Niederschläge bieten desshalb auch dem Chemiker Interesse und das Studium ihrer Chemie führt uns nicht nur zur mechanischen Aufzählung einer Reihe im atmosphärischen Wasser gelöst oder suspendirt enthaltener gasförmiger oder fester Stoffe, sondern dient uns als unentbehrliches Medium, um jene wichtigen Stoffe nachweisen zu können, jene Stoffe, deren Entstehung nicht etwa bloss als unwesentlich, den Kreislauf des Wassers zufällig begleitend aufzufassen ist. Mit dem Kreislauf des Wassers, mit dem Verdampfungsprocess des Wassers, mit den meteorologischen Vorgängen in der Luft, sind eben auch chemische Vorgänge verknüpft, welche für den Haushalt der Natur auch ihre besondere Wichtigkeit haben.

Für die näher eingehende Analyse der Luft hat die Analyse der atmosphärischen Niederschläge hohe Bedeutung. Bedenken wir z. B., welche grossen Mengen von sogenannter normaler Luft wir in Arbeit nehmen müssten, um darin Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak, sowie organische Stoffe nachweisen zu können, während es uns möglich wird mit kleinen Mengen Regenwassers oder Schnees, im Nothfalle mit 100 Cubikcentimetern derselben, alle diese Stoffe nachzuweisen, ja sogar die Salpetersäure quantitativ zu bestimmen.

Betrachten wir in Kürze die hauptsächlichsten Mittel hiezu.

Die hauptsächlichsten im Regenwasser oder Schnee bis dahin aufgefundenen normalen Bestandtheile sind, abgesehen von höchst geringen Mengen oder

Spuren noch nicht näher definirter organischer oder sogar organisirter Stoffe: 1) Wasserstoffsuperoxyd, 2) salpetrige Säure, 3) Salpetersäure und 4) Ammoniak. Dann aber wäre noch zu reden von einer Masse von in Auflösung darin befindlichen oder bloss suspendirten Körpern, deren Anwesenheit entweder schon nachgewiesen wurde oder wenigstens geahnt werden kann, deren Art und Menge abhängig ist von vielerlei Umständen und Verhältnissen, welche auf die Verunreinigung der Atmosphäre einen Einfluss haben können. Ich rede aber hier nicht von solchem Regenwasser, welches dem directen Einflusse von Vulkanen, Sümpfen, von hundert Kaminen einer Fabrikstadt, von Leichenfeldern oder von anderen Quellen der Fäulniss, Verwesung etc. ausgesetzt war; ich rede nur von der Chemie derjenigen atmosphärischen Niederschläge, welche aus einer Luft fallen, die nicht als eine von localer Beschaffenheit, sondern als entstanden durch Durcheinandermischung eines Theiles des Luftmeeres aufzufassen ist.

Der erste Bestandtheil, welcher uns interessirt, ist das Wasserstoffsuperoxyd, jener Körper, dessen Nachweis im Wasser uns an eine der interessantesten von Schönbein aufgefundenen Thatsachen erinnert, an die Thatsache nämlich, dass bei jedem Oxydationsprocesse Minus und Plus Ozon auftreten. Bei dem an der Oberfläche der Erde in colossalem Maassstabe auftretenden Oxydationsprocesse, dem Verwesungsprocesse, wird der gewöhnliche Sauerstoff theils ozonisirt, theils antozonisirt. Das Minusozon wirft sich auf den sauerstoffbegierigen Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Stoffe, verwandelt dieselben in Kohlensäure und Wasser, das Plus- oder Antozon tritt aber mit Wasser zusammen und bildet Wasserstoffsuperoxyd, das wegen seiner Verdampfbarkeit zum Theile, jedenfalls zum geringsten Theile in die Atmosphäre gelangt. Bei allen andern Oxydationsprocessen, auch mineralischer Substanzen, findet dasselbe statt. Und auch im Luftmeere noch wird Wasserstoffsuperoxyd neben dem Ozone, namentlich, aber nicht ausschliesslich, bei den electrischen Entladungen gebildet. Die Reste des gebildeten Ozons weisen wir in der Luft selbst, die Reste des Wasserstoffsuperoxydes aber im atmosphärischen Wasser nach. Dass trotz der fortwährenden Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nur Spuren desselben in der Luft, respective im Regenwasser oder Schnee angetroffen werden, hat seinen doppelten Grund. Erstens werden sich fortwährend das freie Ozon und das im Wasserstoffsuperoxyde enthaltene Antozon ausgleichen zu gewöhnlichem Sauerstoffe unter Auftreten von Wasser, und zweitens wird sich das

Wasserstoffsuperoxyd durch bestimmte Einflüsse, durch die Gegenwart gewisser uns noch nicht genau bekannter, auch oxydirbarer oder sogenannter katalytisch wirkender Bestandtheile der Luft, zerlegen in Wasser und in auf oxydirbare Stoffe sich werfenden, also als minus Ozon dann wirkenden Sauerstoff.

Schon 1863 fand G. Meissner das Wasserstoffsuperoxyd im frisch gefallenen Regen bei Gewittern auf. Nur allein wegen Mangel an einem empfindlichen Reagens hatte es Schönbein so lange nicht im Regenwasser aufzufinden vermocht, obgleich er es schon seit Jahren aus theoretischen Gründen als Luftbestandtheil geahnt hatte. Erst in seinem letzten Lebensjahre ist ihm der Nachweis gelungen und seither hat sich das Wasserstoffsuperoxyd als constanter Bestandtheil der normalen atmosphärischen Luft, überall wo nach ihm geforscht wurde, erwiesen. Heutzutage besitzen wir, Dank den Bemühungen Schönbein's selbst und anderer Forscher, einige ausgezeichnete Reagentien. Der später fallende Niederschlag reagirt bekanntlich stets schwächer als der erste, und frisch gefallenes Wasser, welches die Reaction auf das augenfälligste zeigt, bringt sie nach Schönbein's eigenen, nach meinen und Anderer Beobachtungen, meist nach 12 Stunden nicht oder kaum mehr hervor. Der Grund hierfür liegt wohl, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch hauptsächlich darin, dass gewisse unorganische und organische Substanzen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen.

Alle Methoden zum Nachweise des Wasserstoffsuperoxydes beruhen auf dessen Fähigkeit unter gegebenen Umständen oxydirende oder reducirende Wirkungen auszuüben. Der von Schönbein angegebenen Mittel zum Nachweise des Wasserstoffsuperoxydes gibt es eine ganze Reihe. Ich verweise auf die bezüglichlichen Abhandlungen. Die für unseren Zweck wichtigsten Reactionen sind wohl die folgenden. Selbst bei einem Milliontel Gehalt des Wassers an Wasserstoffsuperoxyd zeigt sich deutliche bläuliche oder violettliche Färbung durch Jodkaliumstärkekleister unter Zusatz von etwas Ferrosulfatlösung. Das zweite Schönbein'sche Reagens ist Bleiacetat, indem selbst die verdünnteste Wasserstoffsuperoxydlösung mit nur einem Drittel Milliontel Wasserstoffsuperoxyd das Vermögen besitzt das Blei des Acetates in Bleisuperoxyd zu verwandeln, welches dann, namentlich schnell bei Mithülfe einer verdünnten Säure wie Essigsäure, den Jodkaliumstärkekleister bläut. Eine dritte, scharfe, Methode beruht auf der Oxydation des Guajakharzes durch Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart

von Malzauszug oder Blutkörperchen oder Eisensulfat. Wird frisch gefallenes Regenwasser durch Guajactinctur etwas milchig gemacht, so bläut es sich beim Zugiessen wässrigen Malzauszuges ziemlich rasch. Fast zu gleicher Zeit wie Schönbein ist es auch H. Struve gelungen das Wasserstoffsperoxyd im Regenwasser nachzuweisen. Er bedient sich auch des Jodkaliumstärkekleisters mit Beihülfe einer Bleilösung. Statt aber wie Schönbein neben dem Jodkaliumstärkekleister Ferrosulfat anzuwenden, bedient sich Struve des Ferroammonsulfats und statt der Bleiacetatlösung einer alkalischen Bleilösung. Struve fand auch, dass die Reaction durch freie Kohlensäure geschwächt wird, dass man daher bei Anwesenheit dieses Gases das Wasser zuerst auf 60° C. erwärmen müsse. Der gesammelte und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag enthält bei den geringsten Spuren von Wasserstoffsperoxyd im Wasser Bleisperoxyd und gibt daher mit Jodkaliumstärkekleister und etwas verdünnter Essigsäure rasch die blaue Färbung. Ich verweise auch hier auf die bezügliche Abhandlung dieser Zeitschrift. Ich glaube die 4 erwähnten Reactionen hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit so ordnen zu können:

- 1) Bläuung von Guajactinctur bei Zusatz von Malzauszug nach Schönbein,
- 2) Herstellung eines Niederschlages von Bleisperoxyd nach H. Struve mit Hülfe einer alkalischen Bleilösung und Reaction auf das Bleisperoxyd mit Jodkaliumstärkekleister und verdünnter Essigsäure,
- 3) Bläuung von Jodkaliumstärkekleister bei Zusatz von Bleiacetatlösung plus etwas verdünnter Essigsäure nach Schönbein,
- 4) Bläuung von Jodkaliumstärkekleister bei Zusatz von etwas Ferrosulfatlösung nach Schönbein.

Gehen wir über zum Ammoniak, welches namentlich stets auftritt bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe, so dass sich stündlich eine ansehnliche Menge desselben in die Atmosphäre verbreiten muss, wo es jedoch unmöglich in seiner ganzen Menge als solches verweilen kann, da es erstens mit Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure zusammentrifft und damit Carbonat, Nitrit und Nitrat bildet, gar nicht zu reden von dem local auch gebildeten Schwefelammonium, da es zweitens durch das in der Atmosphäre stets gebildete thätige Ozon sich in salpetrige Säure und schliesslich in Salpetersäure, anderseits in Wasser verwandelt. Barral, Gilbert und Laws haben

aus Versuchen den Schluss abgeleitet, dass in der normalen Atmosphäre mehr Salpetersäure als Ammoniak vorhanden ist. Bineau und Boussingault haben entgegengesetzte Resultate erhalten. Für mich ist diese Frage noch offen. Die verschiedenen Reactionen auf Ammoniak, freies und gebundenes, sind bekannt und schon so oft in dieser Zeitschrift besprochen worden, dass ich sie hier füglich ganz übergehen könnte. Ich erinnere aber auch wieder an das von W. Reuling schon 1854 vorgeschlagene mit Hämatoxylin und Chloraluminium imprägnirte Reagenspapier, sowie an den von Bohlig vorgeschlagenen Sublimat, wobei auf die von Schoyen gemachten Erfahrungen Rücksicht zu nehmen ist und in jedem Falle dem zu untersuchenden Wasser ein Paar Tropfen Kalicarbonatlösung zugesetzt werden müssen. Ich ziehe die Sublimatlösung in Verbindung mit Kalicarbonat jedem anderen Reagens auf Ammoniak vor.

Wir kommen zur salpetrigen Säure, die sich nicht frei, wohl aber als Ammonsalz vorfindet, bei der langsamen Verdampfung des Wassers an der Erdoberfläche sich bildet, auch bei den langsamen in der Luft stattfindenden Oxydationsprocessen auftritt, also im Zusammenhange mit Ozon und Antozon, respective Wasserstoffsuperoxyd steht. Salpetrige Säure bildet sich aber auch durch die langsame Oxydation des Ammoniaks, wobei ebenfalls das Ammonsalz resultirt, welches freilich keine lange Existenz hat, sondern nur als Zwischenstufe zwischen Ammoniak und Nitrat anzusehen ist. Schönbein hat verschiedene Reactionen darauf vorgeschlagen. Nach ihm besitzt die salpetrige Säure mit Wasser gemischt ein viel grösseres oxydirendes Vermögen wie eine gleich wasserreiche Salpetersäure, ja Salpetersäure kann auf manche oxydirbaren Substanzen gar nicht mehr einwirken, welche von gleich verdünnter salpetriger Säure noch auf das lebhafteste oxydirt werden. Ich ordne die hauptsächlichsten Reagentien auf salpetrige Säure, respective Nitrite, nach ihrer Schärfe in folgender Weise:

1) Jodkaliumstärkekleister nach Ansäuern,	} beide Reagentien von Schönbein empfohlen,
2) Durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigo-tinctur,	
3) Diamidobenzoësäure nach dem Vorschlage von C. Voit und später P. Griess.	

Die durch Wasserstoffschwefel entbläute Indigotinctur hat desshalb grossen Werth, weil sie in manchen Fällen Wasserstoffsuperoxyd und

Nitrit nachzuweisen im Stande ist, wo andere Mittel es nicht zu thun vermögen, da nämlich wo in schwach wasserstoffsuperoxyd- oder nitrit-haltigen Flüssigkeiten organische Substanzen vorhanden sind, welche die Bläuung des Jodkaliumstärkekleisters verhindern. Die Nitrite unterscheiden sich vom Wasserstoffsuperoxyd, gegenüber der so entbläuten Indigo-tinctur, dadurch, dass sie schon ohne Zusatz von Eisenvitriol deutliche Bläuung geben.

Nun aber gehe ich zu demjenigen Bestandtheile über, dem ich meine besondere Aufmerksamkeit geschenkt habe. Ich rede aber nicht von dem längstbekannten qualitativen Nachweise, welcher mit keinen Schwierigkeiten verknüpft ist, sondern von der quantitativen Bestimmung. Was die Herkunft der Salpetersäure in den atmosphärischen Niederschlägen anbetrifft, so ist dieselbe das Product der vollendeten Oxydation des Stickstoffs; sie ist entstanden entweder aus dem Fäulnissprodukte Ammoniak oder aus dem Stickstoffe organischer Substanzen oder auch aus dem atmosphärischen freien Stickstoffe durch Einwirkung des durch mancherlei Einflüsse, namentlich durch die atmosphärische Electricität gebildeten Ozons. Wie ich früher schon erinnert habe, so geht neben der Bildung des Ozons diejenige des Antozons einher; neben den Oxydationen durch Ozon, neben der Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure geschieht daher stets auch die Oxydation durch Antozon, die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds. Dieses ist aber noch labiler wie die Salpetersäure, wenigstens unter gewissen Umständen, wenn z. B. die Salpetersäure nicht frei, sondern als Nitrat vorhanden ist. Wir treffen desshalb Nitrat in jedem atmosphärischen Niederschlage in weit erheblicherer Menge als Wasserstoffsuperoxyd an.

Was nun aber die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in einem Regen- oder Schneewasser, in einem Bach-, Fluss-, Sod- oder Quellwasser anbetrifft, so sind dazu die verschiedenartigsten Methoden vorgeschlagen worden, welche alle in zwei Kategorien untergebracht werden können. Die einen gehören in das Gebiet der Gewichts-, die anderen in dasjenige der Maassanalyse. Namentlich seit zwei Dezennien sind eine Reihe von Bestimmungsmethoden vorgeschlagen worden. Dieselben haben nicht alle den gleich hohen praktischen Werth, denn bei einer Statistik des Wassers, des ökonomisch oder industriell verwendeten Quell- oder Flusswassers, sowie der atmosphärischen Niederschläge handelt es sich um zahlreiche Bestimmungen, für welche diejenige Me-

thode ausgewählt werden muss, welche mit der Genauigkeit auch Einfachheit, schnelle Ausführbarkeit vereinigt. Nach Publikation meiner Verbesserung der Marx'schen Methode, wie sie auch in diese Zeitschrift aufgenommen ist, wurde dieselbe von verschiedenen Fachmännern geprüft, namentlich auch von Herrn A. Scheurer-Kestner in Thann, dessen Bericht im Auftrage des Comité de Chimie der société industrielle von Mülhausen im Junihefte dieser Gesellschaft vom Jahre 1870 pag. 324—28 erschienen ist. In meiner Publikation hatte ich auf verschiedene Punkte aufmerksam gemacht, welche ich hier nicht wieder berühren will; nur auf zwei Ansichten muss ich zurückkommen, weil dieselben von einer Seite, nämlich von Herrn Dr. Hugo Trommsdorff, welcher sich viel mit der Statistik des Wassers beschäftigt hat, angefochten wurden. Erstens habe ich behauptet, dass die salpetrige Säure des zu untersuchenden Wassers auf die mit Schwefelsäure vermischte Indigolösung ebenfalls oxydirend einwirke, dass daher in einem solchen Falle, wo das Wasser mehr als Spuren von salpetriger Säure, respective Nitrit, enthält, die für 1 Liter desselben verbrauchte Menge der Indigolösung nicht nur der in dem Liter Wasser enthaltenen Salpetersäure, sondern auch der vorhandenen salpetrigen Säure entspreche, dass daher in einem solchen Falle, wo nicht nur Spuren oder eine sehr unbedeutende Menge von Nitrit im Wasser enthalten ist, also der Fehler nicht in Betracht fällt, sondern wo im Verhältnisse zur Salpetersäure eine reichliche Menge Nitrit vorhanden ist, die Menge dieser in einer besonderen Operation bestimmt werden müsse, am schnellsten und annähernd genau nach Ansäuern einer abgemessenen Menge Wassers mit Schwefelsäure durch Titration mit Kalipermanganatlösung, nachdem vorher ohne Schwefelsäurezusatz die etwa vorhandenen leicht oxydirbaren organischen Stoffe mit derselben Permanganatlösung titirt wurden. Herr Scheurer bemerkt in seiner Notiz; »l'auteur fait remarquer avec raison, qu'en opérant ainsi les nitrites agissent sur l'indigo en même temps et de la même manière que les nitrates.« Herr Dr. Hugo Trommsdorff hingegen behauptet, dass die Nitrite die Indigolösung nicht zerstörten, indem er sich auf Versuche mit einer Lösung von salpetrigsaurem Silber stützt. Was mich anbetrifft, so möchte ich bloß an die bekannte auch oben erwähnte Nitritreaction von Schönbein mit Jodkaliumstärkekleister und etwas Säurezusatz erinnern, wo doch gerade der Beweis geleistet ist, dass die salpetrige Säure bei grosser Verdünnung noch lebhafter das Kalium des Jodkaliums zu oxydiren im Stande ist als es die Salpetersäure thut. Indessen werde

ich diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zuwenden und baldmöglichst mit verschiedenartigen Nitriten nähere Versuche anstellen. Für unsere Statistik der atmosphärischen Niederschläge hat dieser Punkt keine so grosse Bedeutung, da sowohl salpetrige Säure wie Wasserstoffsperoxyd gewöhnlich nur spurenweise darin enthalten sind. Bei den ökonomisch und industriell angewendeten Wassern kann man, wie ich das in meiner früheren Abhandlung schon ausgesprochen habe, in fast allen Fällen, wo es sich um ein durch den Chemiker zu untersuchendes Wasser handelt, die besondere quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure weglassen und ihre Beeinflussung der Salpetersäurebestimmung ganz ausser Acht lassen. In guten Quellwassern sind nur Spuren oder höchst unbedeutende Mengen von salpetriger Säure enthalten, während Salpetersäure ein normaler Bestandtheil ist. Erhält man mehr als spurenweise Reaction auf Nitrit, so ist das Wasser zum Genusse untauglich. Ob nun einige Milligramme mehr oder weniger davon in 1 Liter Wasser enthalten sind, darauf kommt es nicht an, salpetrige Säure ist überhaupt ein veränderliches Zwischenoxydationsproduct zwischen dem Stickstoffe des Fäulnisproductes Ammoniak, dem Stickstoffe organischer Stoffe und der Salpetersäure, beim atmosphärischen Wasser auch zwischen dem freien atmosphärischen Stickstoffe und der Salpetersäure.

In meiner Absicht lag es die Methode einem Jeden zugänglich zu machen, damit überall von Jedem, welcher auch nur einige chemische Kenntnisse besitzen sollte, welcher nicht mit besonderen Laboratoriumseinrichtungen versehen sein sollte, Wasseruntersuchungen vorgenommen werden können. Desshalb hatte ich auch bei meinen Untersuchungen ein destillirtes Wasser des Laboratoriums mit grösserem Ammonnitratgehalte herausgegriffen, um zu zeigen, wie auch in einem solchen Falle mit Leichtigkeit durch Berechnung der Einfluss dieses Gehaltes auf das Resultat zu corrigiren ist. — Seither habe ich oft destillirtes Wasser angewendet, welches fast rein war. Wasserstoffsperoxyd stört, abgesehen von einer überaus geringen spurenhafte Menge, diese Methode nicht, denn Indigoschwefelsäurelösung wird selbst durch concentrirtes Wasserstoffsperoxyd nur allmählich, rascher erst unter dem Einflusse eines Ferrosalzes zerstört, ein wesentlicher Unterschied zwischen Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure oder Nitrat.

Auf einen Punkt muss ich, veranlasst durch Nachfragen, nochmals ganz besonders aufmerksam machen, obgleich schon Herr Prof. Marx

in seiner Abhandlung: »über die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwasser« siehe diese Zeitschrift VII. Jahrgang 1868 Seite 412, denselben genügend hervorgehoben hat. Es heisst dort: Mehr als 5—6 Milligramme Salpetersäure sollen nicht zugegen sein, weil sonst die Flüssigkeit durch die Oxydationsproducte des Indigos zu stark gefärbt wird, so dass die Endreaction dadurch an Schärfe verliert.«

Bei atmosphärischem Wasser hat man, bei Anwendung von 100 Cubikcentimetern zur Titration, noch lange nicht diesen Gehalt an Salpetersäure, bei guten Quellwassern oder reinem Grundwasser auch nicht, wohl aber bei inficirtem Quell- oder Grundwasser. Enthält ein solches, wie z. B. manches Sodwasser Basels, in 100 Cubikcentimetern 40 Milligramme Salpetersäure, so stellt sich erwähnter Uebelstand unfehlbar ein. In einem solchen Falle verdünnt man z. B. 100 CC. des Wassers auf 1 Liter mit Hülfe von destillirtem Wasser. Enthält dieses nur Spuren von Ammonnitrat, so fallen dieselben nicht in Betracht, enthält es aber mehr davon, so muss der Gehalt desselben an Salpetersäure, respective Nitrat, vor der Anwendung bestimmt worden sein und nach der Titration von 100 CC. des damit verdünnten Sodwassers muss dieser Gehalt in Rechnung gezogen werden. Die Methode lässt sich also nicht nur bei den an Salpetersäure armen atmosphärischen Niederschlägen, sondern auch bei jedem uoch so Salpetersäure reichen Wasser anwenden, vorausgesetzt, dass dieses gehörig verdünnt worden war. Zehnfache Verdünnung mag fast immer ausreichen.

Mit reiner verdünnter Salpetersäure, mit reinen Nitratlösungen, mit atmosphärischem Wasser, mit reinen Quellwassern, Sodwassern und Flusswassern erhält man ganz genaue Resultate. Ob vielleicht aber hier und da die Anwesenheit gewisser verunreinigender Bestandtheile in Sodwassern und Grundwassern unter städtischem Terrain einen Einfluss auf die Schärfe der Bestimmung ausübt, lasse ich einstweilen unentschieden, doch möchte auch hier dasselbe gelten, was ich schon in meiner Notiz »über eine die Jodstärkereaction maskirende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen« (siehe Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel Jahrg. 1863 und Poggendorff's Annalen 1863, 119. Bd. Seite 57) im Allgemeinen gesagt habe, und was schon Andere vor und nach mir ausgesprochen haben.

Wenn aber auch eine Beeinflussung der Salpetersäurebestimmung respective der Zerstörungsweise des Indigos durch die Salpetersäure stattfinden sollte, so verliert desshalb die Methode ihren praktischen

Werth nicht und namentlich für zahlreiche Wasseruntersuchungen in Städten, auch für periodische Untersuchungen, bietet diese Methode eine grosse Erleichterung gegenüber allen anderen bisher in Vorschlag gebrachten, so genau diese auch sein mögen, und wenn bei diesen auch gar keine Maskirung durch anwesende Stoffe stattfinden sollte. Ob in einem stark inficirten Wasser 0,256 Gramme Salpetersäure oder in Folge Beeinflussung anwesender Stoffe nur 0,250 Gramme Salpetersäure sollten gefunden werden, so wird doch das Urtheil des Experten über das Maass der Verunreinigung in beiden Fällen gleich lauten. Indessen werde ich erst noch Versuche anstellen, um definitiv zu entscheiden, ob eine solche Beeinflussung wirklich hie und da stattfindet oder nicht. Wohl gibt es keinen einzigen chemischen Process, welcher nicht durch Anwesenheit dieses oder jenes Körpers beeinflusst wird.

Es folgen nun die von mir erhaltenen Resultate der Bestimmung der Salpetersäuremenge im Regenwasser und Schnee, welche ich seit October 1870 regelmässig ausgeführt habe. Ich habe bis dahin im Ganzen etwa 100 atmosphärische Niederschläge untersucht, welche durch Herrn Krieger, Gärtner des botanischen Gartens in Basel, im Ombrometer aufgefangen und je um 1 Uhr Nachmittags mir zugestellt wurden. Herr Krieger hat auch die Messungen der Regenmenge und des geschmolzenen Schnees ausgeführt. Herr Rathsherr Peter Merian hatte die Güte mich Einsicht von seinen meteorologischen Tabellen nehmen zu lassen, in welche auch die Beobachtungen von Herrn Krieger regelmässig eingetragen werden. Beiden Herren spreche ich hiemit auch schriftlich meinen besten Dank aus.

1 Cubikcentimeter der von mir angewendeten Indigolösung entsprach 0,00022 Grammen wasserfreier Salpetersäure (N_2O_5). — 108 Gewichtstheile dieser letzteren entsprechen 160 Gewichtstheilen Ammonnitrat [$N_2H_4O_3$] und 80 Gewichtstheile dieses Salzes enthalten 28 Gewichtstheile Stickstoff. —

Beobachtungen

über den

Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure während der Monate October bis und mit December 1870 und Januar bis und mit Juni 1871.

Nummer.	Datum, an welchem ich um 1 Uhr Nachmittags das während der ver- gangenen 24 Stun- den gefallene Wasser erhielt.	Art des Nieder- schlags.	Menge des Nieder- schlags.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzen. Schnee an Grammen	
				wasser- freier Salpeter- säure.	Am- monium- nitrat.
—	9. October	Regen	7,3 mm	—	—
1	11. "	"	4 "	0,0136	0,0201
2	13. "	"	2,2 "	0,0013	0,0019
3	14. "	"	9,8 "	Spuren	Spuren
4	16. "	"	16,7 "	0,0005	0,0007
5	18. "	"	4,8 "	0,0010	0,0015
6	20. "	"	4,4 "	0,0007	0,0010
7	22. "	"	1,2 "	Spuren	Spuren
8	24. "	"	5,1 "	Spuren	Spuren
9	25. "	"	3,1 "	0,0008	0,0012
10	26. "	"	20,2 "	0,0007	0,0010
11	27. "	"	2,5 "	0,0005	0,0007
12	28. "	"	3,5 "	0,0005	0,0007
13	29. "	"	7,6 "	0,0012	0,0018
14	30. "	"	8,4 "	0,0005	0,0007
—	31. "	"	0,4 "	—	—
15	1. November	"	14,6 "	0,0005	0,0007
16	2. "	"	2,9 "	0,0005	0,0007
17	14. "	"	3,4 "	0,0010	0,0014
—	15. "	"	1,7 "	Nicht	bestimmt
18	16. "	"	25,2 "	0,0007	0,0010
19	17. "	"	4,2 "	0,0012	0,0018
20	19. "	"	2,5 "	0,0012	0,0018
21	20. "	"	2,4 "	0,0007	0,0010
22	21. "	"	24,0 "	0,0007	0,0010
23	22. "	"	25,0 "	0,0010	0,0014
24	23. "	"	5,8 "	0,0007	0,0010
25	24. "	"	9,6 "	0,0012	0,0018
—	27. "	"	2,2 "	—	—
—	28. "	"	0,4 "	—	—

Nummer.	Datum, an welchem ich um 1 Uhr Nachmittags das während der ver- gangenen 24 Stun- den gefallene Wasser erhielt.	Art des Nieder- schlags.	Menge des Nieder- schlags.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzen. Schnee an Grammen	
				wasser- freier Salpeter- säure.	Am- monium- nitrat.
26	4. December	erster Schnee	3,4 mm	0,0007	0,0010
27	9. "	Schnee	12,6 "	0,0007	0,0010
28	13. "	Regen	4,9 "	0,0007	0,0010
29	14. "	"	7,1 "	0,0007	0,0010
—	15. "	"	15,8 "	—	—
30	17. "	"	31,3 "	0,0005	0,0007
31	18. "	"	4,7 "	0,0015	0,0022
32	20. "	"	1,1 "	0,0010	0,0015
33	21. "	Schnee	6,1 "	0,0029	0,0043
34	22. "	Regen	1,3 "	0,0004	0,0006
35	26. "	Schnee	1,9 "	0,0042	0,0062
36	31. "	"	1 "	0,0053	0,0078
—	1. Januar	"	0,3 "	—	—
37	6. "	"	3,5 "	0,0035	0,0052
38	8. "	Regen	2,2 "	0,0053	0,0078
—	17. "	"	3,5 "	—	—
39	18. "	"	14,6 "	0,0037	0,0055
40	19. "	Regen und Schnee	5,4 "	0,0031	0,0046
41	20. "	Schnee	3,9 "	0,0035	0,0052
—	22. "	"	4 "	—	—
42	4. Februar	Regen	3,7 "	0,0044	0,0065
43	5. "	"	2,1 "	0,0031	0,0046
—	8. "	"	6,9 "	—	—
44	9. "	"	11 "	0,0022	0,0032
45	10. "	"	1,8 "	0,0025	0,0037
46	11. "	Schnee	10,7 "	0,0026	0,0038
47	21. "	Regen	2,3 "	0,0035	0,0052
48	2. März	"	1,1 "	0,0050	0,0074
49	9. "	"	1,7 "	0,0042	0,0062
50	11. "	"	1,6 "	0,0046	0,0068
51	15. "	"	2,3 "	0,0031	0,0046
52	16. "	"	4,6 "	0,0031	0,0046
53	17. "	Schnee	13,7 "	0,0026	0,0038
54	28. "	"	1,4 "	0,0123	0,0182
55	30. "	"	1,1 "	0,0044	0,0065
56	2. April	Regen	2,9 "	0,0022	0,0032

Nummer.	Datum, an welchem ich um 1 Uhr Nachmittags das während der ver- gangenen 24 Stun- den gefallene Wasser erhielt.	Art des Nieder- schlags.	Menge des Nieder- schlags.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzen. Schnee an Grammen	
				wasser- freier Salpeter- säure.	Am- monium- nitrat.
57	4. April	Regen	1,3 mm	0,0031	0,0046
58	5. "	"	7,9 "	0,0022	0,0032
59	10. "	"	11,4 "	0,0031	0,0046
60	11. "	"	2,7 "	0,0035	0,0052
61	13. "	"	0,7 "	0,0046	0,0068
62	15. "	"	1,6 "	0,0022	0,0032
63	16. "	"	2,3 "	0,0031	0,0046
64	17. "	"	5,7 "	0,0026	0,0038
65	18. "	"	6,1 "	0,0026	0,0038
66	20. "	"	1,3 "	0,0035	0,0052
67	21. "	"	4,1 "	0,0039	0,0058
68	22. "	"	18 "	0,0031	0,0046
69	23. "	"	3,3 "	0,0039	0,0058
70	24. "	"	4,1 "	0,0039	0,0058
71	27. "	"	4,2 "	0,0031	0,0046
72	28. "	"	17,8 "	0,0026	0,0038
73	30. "	"	12 "	0,0031	0,0046
74	1. Mai	"	15,5 "	0,0022	0,0032
75	18. "	"	1 "	0,0100	0,0148
76	27. "	"	20 "	0,0048	0,0071
77	28. "	"	4,8 "	0,0044	0,0065
78	5. Juni	"	15,6 "	0,0040	0,0059
79	6. "	"	5,6 "	0,0044	0,0065
80	7. "	"	3,9 "	0,0031	0,0046
81	8. "	"	7,4 "	0,0030	0,0044
82	9. "	"	6,1 "	0,0035	0,0052
83	11. "	"	1,5 "	0,0062	0,0091
84	19. "	"	23,7 "	0,0040	0,0059
85	20. "	"	6,8 "	0,0026	0,0038
86	21. "	"	3,4 "	0,0048	0,0071
87	22. "	"	2,7 "	0,0035	0,0052
88	23. "	"	9,8 "	0,0026	0,0038
89	24. "	"	1,4 "	0,0023	0,0032
90	26. "	"	20 "	0,0031	0,0046
91	27. "	"	5,7 "	0,0035	0,0052
—	28. "	"	0,9 "	—	—

Es stellen sich die Minimal- und Maximalgehalte einer Million Theile der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure, N^2O^5 , respective Ammonnitrat, $\text{N}^2\text{H}^4\text{O}^3$, folgendermaassen heraus:

Monate.	Minimalgehalt einer Million Theile an		Maximalgehalt einer Million Theile an	
	Salpetersäure.	Ammonnitrat.	Salpetersäure.	Ammonnitrat.
October 1870 . . .	Spur	Spur	13,6	20,1
November „ . . .	0,5	0,7	1,2	1,8
December „ . . .	0,4	0,6	5,3	7,8
Januar 1871 . . .	3,1	4,6	5,3	7,8
Februar „ . . .	2,2	3,2	4,4	6,5
März „ . . .	2,6	3,8	12,3	18,2
April „ . . .	2,2	3,2	4,6	6,8
Mai „ . . .	2,2	3,2	10	14,8
Juni „ . . .	2,3	3,2	6,2	9,1

Bei den 7 Bestimmungen im Monate Februar und Anfangs März 1870, worüber ich schon am 5. März 1870, siehe diese Zeitschrift IX. Jahrgang Seite 177 berichtet habe, erhielt ich für Salpetersäure den Maximalgehalt 7,2 und den Minimalgehalt 1,7, für Ammonnitrat 10,6 und 2,5.

Als Gesamteresultat erhielt ich bei den 98 Bestimmungen für den Maximalgehalt einer Million Theile atmosphärischen Wassers 13,6 Theile Salpetersäure, N_2O_5 , entsprechend 20,1 Theilen Ammonnitrat, enthaltend 7,03 Gewichtstheile Stickstoff; für den Minimalgehalt aber Spuren.

Frühere Beobachter, nämlich Barral, Bobierre, Boussingault, Bineau und Knop fanden in einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge 0,1 bis 16 Theile Salpetersäure.

Dass früher nicht mehr Bestimmungen des Gehaltes an Salpetersäure gemacht worden sind, rührt davon her, dass eben die genaue Bestimmung der Salpetersäure eine längere Arbeit erforderte. Liebig hat zuerst 1826 Ammonnitrat im Regenwasser nachgewiesen, während die ersten Beobachtungen über den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an salpetriger Säure von Schönbein, die ersten Beobachtungen hingegen über den Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd von Meissner und Schönbein herrühren. Indem ich die verbesserte Marx'sche Methode als eine genaue empfehlen darf, so kann nun auch allerorts, nicht nur da, wo chemische Laboratorien existiren, eine ziemlich vollständige schnelle

Analyse der atmosphärischen Niederschläge ausgeführt werden. In einer halben Stunde höchstens kann dieselbe ausgeführt sein. Ein Naturforscher kann auf seinen Reisen, ein Alpenclubist auf seinen Bergfahrten ohne hindernden Aufenthalt die Untersuchung des Regens, Schnees, Eises, des Wassers von Seen, Flüssen, Quellen u. s. w. auf Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure, Ammoniak und Salpetersäure, bei letzterer die quantitative Bestimmung, ausführen. Wie ich in meiner früheren Abhandlung zur Untersuchung der ökonomisch verwendeten Wasser 6 Operationen vorgeschlagen habe, um über deren sanitarischen Werth in's Klare zu kommen, so möchte ich nun für eine Statistik der atmosphärischen Wasser folgende Operationen ebenso einfacher Art wiederholt vorschlagen:

- 1) Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds nach Schönbein mit Guajak-tinctur und Eisenvitriol, welche Reaction sofort oder mindestens innerhalb der ersten Stunde auszuführen ist,
- 2) Nachweis der salpetrigen Säure nach Schönbein mit Jodkaliumstärkekleister, in angesäuerter Flüssigkeit, welche Reaction sofort oder baldigst zu geschehen hat,
- 3) Nachweis des Ammoniaks, respective der Ammonsalze, mit Sublimat- und Kali- oder Kalicarbonatlösung, welche Reaction möglichst bald auszuführen ist,
- 4) Titration der Salpetersäure mit Indigolösung.

Bei mehr als Spuren von Nitrit kann auch dessen Menge mit Hülfe von Permanganatlösung, deren Gehalt bekannt ist, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, in bekannter Weise bestimmt werden. Etwaige organische Substanzen können nach den gewöhnlichen Verfahren nachgewiesen werden. Den suspendirten organisirten Theilen ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Als mögliche Quelle des Stickstoffs für die Pflanze haben wir zunächst Ammoniak, Nitrate und wohl auch Nitrite. Die in einem bis dahin vegetationslosen und also völlig unorganischen Boden wurzelnde Pflanze erhält ihren Stickstoff erstens durch die atmosphärischen Niederschläge als Ammonnitrat und Ammonnitrit, sowie durch das Ammoniak der Atmosphäre, zweitens durch die im Boden festgehaltenen Mengen dieser Stickstoffverbindungen früherer Niederschläge, drittens durch die fortwährend im Boden erst erzeugten Mengen Ammoniak, Nitrite und Nitrate. Ganz besondere Aufmerksamkeit verdient die von Schönbein ermittelte Bildung von Ammonnitrit beim langsamen Ver-

dampfen des Wassers. Hierüber hoffe ich später Mittheilungen machen zu können.

Was die Mengen des durch atmosphärische Quellen gelieferten Stickstoffs anbetrifft, so kommen wir auf keine grossen Ziffern, wie sich aus meinen obigen Resultaten und denen anderer Beobachter ergibt. Noch unermittelt ist, ob der Verdampfungsprocess des Wassers an der Erdoberfläche oder ob die directe Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs (und des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffs) eine grössere Menge von Salpetersäure liefert. Es ist auch noch nicht genügend das Verhältniss zwischen dem Ammon- und Salpetersäuregehalte der Atmosphäre festgestellt.

Ueber die verschiedenen atmosphärischen Niederschläge hoffe ich später noch weitere Mittheilungen machen zu können; namentlich wünschte ich auch bei Ausflügen in die Alpenwelt Versuche, z. B. auf den Schnee- und Eisfeldern, anstellen zu können. Möchten sich recht viele Freunde der Naturforschung zu solchen Versuchen in der Gletscherwelt oder zur Herbeischaffung des Materiales finden. Vielleicht gelingt es mir noch die einzig etwas lästige Schwefelsäure durch eine andere geeignetere Säure ersetzen zu können. In einem kleinen Kästchen finden alle Chemikalien Platz, welche zu den verschiedenen genannten Untersuchungen und zwar zu einer Reihe von Versuchen nöthig sind.

Periodische Untersuchungen über den Gehalt der verschiedenen Wasserquellen Basels an Salpetersäure, N²O₅, in Form von Nitraten darin enthalten.

Fortsetzung zur Arbeit (siehe diese Zeitschrift IX. Jahrgang, S. 177.)

Von Prof. **Friedrich Goppelsroeder.**

Name des Wassers.	Art des Wassers.	Gehalt eines Liters Wasser an Salpetersäure					Minimal-Maximal- Gehalt eines Liters Wassers in Grammen ausgedrückt.	
		September 1870.	November 1870.	7. Decbr. 1870.	Februar 1871.	Juni 1871.		
Pumpwerk Kleinbasel . Lochbrunnen St. Alban	Grundwasser Kleinbasels	0,0158	0,0015	0,0064	0,0022	0,0110	0,0015	0,0158
Rheinquai	Grundwasser Grossbasels	0,0570	0,0444	0,0523	0,1144	0,1540	0,0444	0,1540
Goldquelle Steinhenvorst. Öffentlich. Brunnen auf dem Marktplatze . . .	" "	0,0578	0,0247	0,0259	0,0862	0,0801	0,0247	0,0862
Lochbrunnen Sättelgasse Lochbrunnen beim Stadt- hause	" "	0,1155 0,1218	0,1581 0,1605	0,1778 0,1062	0,3432 0,2371	0,2420 0,2618	0,1155 0,1062	0,3432 0,2618
Lochbrunnen am Gerber- berge	"	0,1250	0,1976	0,1926	0,4004	0,3018	0,1250	0,4004
Öffentlich. Brunnen auf dem Holbeinplatze . .	"	0,1293	0,0741	0,0828	0,2420	0,2490	0,0741	0,2490
Riehenquellwasser . . .	{ Laufend. Quellwasser v. } auswärts, verunreinigt	0,0260	0,0121	0,0116	0,0444	0,0431	0,0116	0,0444
Greilinger Wasser . . .	{ Quellwasser v. auswärts (rein)	0,0125	0,0012	0,0034	0,0035	0,0031	0,0012	0,0125
	do. (rein)	0,0173	Octbr. 28: 0,0012	Decbr. 16: 0,0010	0,0022	Mai 11: 0,0026	0,0010	0,0173
Öffentlicher Brunnen an der Binningerstrasse .	{ verunreinigtes laufend. } Quellwasser	0,0516	0,0321	0,0336	0,1544	0,1188	0,0321	0,1544

Es stellen sich demnach heraus:

für ein Liter Grundwasser	Kleinbasels	der Minimalgehalt:	0,0015	Grm.
		der Maximalgehalt:	0,0158	«
„ „ „ „	Grossbasels	der Minimalgehalt:	0,0247	«
		der Maximalgehalt:	0,4004	«
« „ „	Quellwasser von ausserhalb der Stadt	der Minimalgehalt:	0,0010	«
		der Maximalgehalt:	0,0173	«

Ueber die Anwendbarkeit der Ammoniak-Bestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia bei Gegenwart von löslichen Phosphaten.

Von

Max Märcker.

In agriculturchemischen Laboratorien wird die Ammoniakbestimmungsmethode durch Kochen mit gebrannter Magnesia und Auffangen des ausgetriebenen Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure zuweilen bei stickstoffhaltigen Superphosphaten des Handels angewandt, welche den Stickstoff nicht ausschliesslich in Ammoniaksalzen, sondern daneben noch in Form von organischer Substanz, Hornmehl, Knochenmehl etc. enthalten; es darf bei Gegenwart dieser Stoffe, wenn es darauf ankommt, zu erfahren, wie viel Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen in dem fraglichen Präparat enthalten ist, das Ammoniak nicht durch Einwirkung stärkerer Alkalien, Kalilauge oder Kalkmilch, ausgetrieben werden, da sich die Proteïnsubstanzen unter Ammoniakentwicklung zersetzen.

Es sind nun in neuerer Zeit auf Veranlassung einer Aeusserung von J. v. Liebig*) Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode laut gewor-

*) J. v. Liebig sagt in einem Vortrage über Gährung und Quelle der Muskelkraft (nach dem Referat der Augsburg. allgem. Ztg. in Dingler's polyt. Journ. Bd. 188, S. 342, 1868; Zöller's öconom. Fortschritte 1868, S. 246 etc.) welcher wesentlich die Versuche Pasteur's über Gährung kritisirt, in Betreff der von Pasteur angewandten Ammoniak-Bestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia: „Pasteur habe übersehen, dass er seiner Mischung in der Hefeasche lösliche und unlösliche Phosphate beigegeben, welche machten, dass bei der angewandten Bestimmungsmethode des Ammoniaks durch Anstreiben mit gebrannter