

deren Vorkommen sich in ungezwungener Weise auf die Eisentitanate, die Iserine des Iserkammes, an dessen Fuss die Quelle entspringt, zurückführen lässt. Spuren von Titansäure sind bis jetzt, so viel mir bekannt, im Karsbader Sprudel, in den Absätzen der Mineralquelle von Pyrmont (Fresenius) und in einem eisenhaltigen Mineralwasser von Neyrai, Dep. d'Ardeche, (Mazade u. O. Henry, Jahresbericht für Chemie 1853, S. 717) gefunden worden.

Der Nickelgehalt darf nicht überraschen. Nickel ist ein häufiger Begleiter des Eisens, wie dies schon früher von Fresenius bei zahlreichen Eisenanalysen beobachtet worden ist <sup>1)</sup>. Ich selbst habe in oberschlesischen Grubenwassern <sup>2)</sup> 20—24 mg Nickelsulfat in 10 l Wasser gefunden, ferner Nickelcarbonat in deren Ansätzen, in oberschlesischen Eisenerzen und erst unlängst in dem Eisensäuerling von Nieder-Langenau in der Grafschaft Glatz.

Breslau, im August 1879.

#### 483. Ferd. Tiemann und C. Preusse: Ueber den Nachweis der organischen Substanzen in Wasser.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXI; eingegangen am 1. Sept.)

Die Beratungen der vom deutschen Verein für öffentliche Gesundheitspflege zur Prüfung der Methoden zur Wasseranalyse berufenen Commission haben uns veranlasst, auf den häufig discutirten Nachweis der organischen Substanzen in Wasser zurückzukommen.

Ehe wir auf diesen Gegenstand eingehen, haben wir zu erörtern, welchen Zweck man bei dem Nachweis der organischen Stoffe in Wasser verfolgt.

Nach der zur Zeit herrschenden Ansicht ist faulende, organische Materie der geeignetste Boden zur Entwicklung von Krankheitsfermenten. Diese können ausser durch die sich willkürlich fortbewegenden Menschen und Thiere durch die Luft und das Wasser weiter verbreitet werden. Das Wasser verdient in dieser Hinsicht besondere Beachtung, weil in demselben häufig günstige Bedingungen zur Fortentwicklung von Fermenten gegeben sind. Eine stattgehabte Berührung des Wassers mit faulender, organischer Materie lässt sich an der Anwesenheit gewisser Verbindungen in demselben erkennen, welche in einem, auf die angegebene Weise nicht verunreinigten Wasser entweder ganz fehlen oder darin doch nur in geringer Menge vorkommen. Das Wasser löst bei Berührung mit faulenden, organischen Stoffen (Fäces, Urin, Abfällen aus der Küche und aus Fabriken u. s. f.) nicht

<sup>1)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 1866, S. 226.

<sup>2)</sup> Th. Poleck: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Veränderungen fliessender Gewässer. 1869. Habilitationsschrift.

nur leicht lösliche Salze, wie Kochsalz, Sulfate etc. auf, welche diese Substanzen gewöhnlich begleiten, sondern belädt sich auch mit den bei der Fäulniss gebildeten Verbindungen, sowie denjenigen, welche bei der Einwirkung der Fäulnissprodukte auf die Bestandtheile des Erdbodens erzeugt werden. Organische Körper, Bicarbonate, Sulfate, Nitrate und Nitrite der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums etc. kommen hierbei in Frage. Von den die Berührung des Wassers mit faulender, organischer Materie kennzeichnenden Verbindungen sind die mineralischen leicht zu erkennen und quantitativ zu bestimmen; der Nachweis der organischen Verbindungen und noch weit mehr die Ermittlung der Menge derselben bieten dagegen die grössten Schwierigkeiten dar.

Wenn man über die Methoden urtheilen will, deren man sich zu diesem Zwecke bis jetzt bedient hat, muss man wenigstens versuchen, sich eine Anschauung von der Natur und der Mannichfaltigkeit der organischen Verbindungen zu verschaffen, welche aus faulenden, pflanzlichen und thierischen Ueberresten in das Wasser gelangen. Es sind zumal die aus eiweissartigen Substanzen, Fetten und Kohlehydraten durch Fermentationen entstehenden Körper, welche man in dieser Beziehung zu beachten hat.

Die Produkte der Fäulniss von eiweissartigen Stoffen sind allerdings nur unvollständig bekannt; bis jetzt hat man dabei die folgenden organischen Verbindungen nachgewiesen:

Peptone, Amidoderivate von ein- und zweibasischen Säuren der fetten Reihe (Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure etc.), Säuren der fetten Reihe (Valeriansäure, Buttersäure u. s. f.), Trimethylamin, und endlich die nachstehenden der aromatischen Reihe angehörigen Substanzen: Phenol, Kresol, Indol, Skatol, Tyrosin, Hydroparacumarsäure, Paroxyalphenolylsäure, Hydrozimmtsäure und Alphenolylsäure.

Die Fette zerfallen in Glycerin und kohlenstoffreiche Fettsäuren, welche durch die gleichzeitig oder später im porösen Erdboden verlaufenden Oxydationsprocesse, wie es scheint, rasch in Säuren niederer Kohlenstoffreihe umgewandelt werden. Durch Gährung entstehen aus den Kohlehydraten eine grosse Anzahl von Alkoholen, (Aldehyden) und Säuren der fetten Reihe.

Ausser diesen Substanzen können in natürliche Wässer, welche in Verbindung mit Senkgruben etc. stehen, die Bestandtheile des menschlichen und thierischen Harns und deren Zersetzungsprodukte gelangen.

Überall da, wo die Ueberreste einer Vegetation in den oberen Schichten des Erdbodens langsam verwesen, wird sich das Wasser endlich mit den löslichen Antheilen der wenig charakterisirten, leicht veränderlichen und doch nur schwierig vollständig zu oxydirenden Stoffe beladen, welche gewöhnlich unter dem Namen Humussub-

stanzen zusammengefasst werden und meist nur geringe Mengen von Stickstoff enthalten.

Wir theilen die obige Uebersicht, welche übrigens durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen soll, mit, um zu zeigen, dass es Verbindungen von unendlich verschiedenen Eigenschaften sind, welche man bei dem Nachweis der organischen Substanzen in Wasser zu berücksichtigen hat. Leicht veränderliche und rasch oxydirbare, organische Körper können darin neben sehr beständigen Verbindungen, flüchtige, organische Stoffe neben nicht flüchtigen vorkommen u. s. f.

Die flüchtigen, organischen Verbindungen, welche meist den niederen Kohlenstoffreihen angehören, werden allerdings durch die in dem porösen Boden eintretenden Oxydationsprocesse rasch in mineralische Verbindungen umgewandelt; ein mit Fäulnisprodukten verunreinigtes Wasser wird davon umsomehr enthalten, je kürzer der Weg ist, welchen es in dem Erdboden zurückgelegt hat.

Nach den gegebenen Erläuterungen ist es ohne Weiteres verständlich, dass es eine einfache Methode nicht giebt und nicht geben kann, welche gestattet, die Gesamtmenge der organischen Substanzen in Wasser zu bestimmen.

Die Methoden, deren man sich bis jetzt bedient hat, um Aufschluss über die in den natürlichen Wassern vorhandenen organischen Stoffe zu gewinnen, sind die folgenden:

#### I. Bestimmung der organischen Substanzen durch Glühen des bei einer bestimmten Temperatur getrockneten Abdampfungsrückstandes.

Die in Wasser vorkommenden, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Stoffe schwärzen den Abdampfungsrückstand beim Glühen; die stickstoffhaltigen organischen Körper geben sich dabei durch Verbreitung des charakteristischen Geruches nach brennenden Haaren zu erkennen.

Man hat versucht, die Menge der nicht flüchtigen organischen Stoffe durch Glühen des bei 180° getrockneten Abdampfungsrückstandes bei Zutritt der Luft zu bestimmen. Dabei erzeugter Aetzkalk wird durch kohlen-saures Ammon in Calciumcarbonat zurückverwandelt und der Unterschied zwischen den Gewichten des getrockneten und des auf die soeben angegebene Weise behandelten, geglühten Rückstandes als von organischen Substanzen herrührend angesprochen.

Abgesehen davon 1) dass die nicht flüchtigen organischen Stoffe sich während des Verdampfens theilweise zersetzen können, 2) dass die anwesenden Mineralsubstanzen bei 180° wechselnde Mengen von Wasser zurückhalten, 3) dass vorhandene Kieselsäure Kohlensäure austreiben kann, welche bei dem Befeuchten mit Ammoniumcarbonat nicht wieder aufgenommen wird, 4) dass kleine Mengen von Alkali-

chloriden sich bei der hohen Temperatur verflüchtigen, ist diese Bestimmung auch deshalb unzuverlässig, weil die organischen Stoffe bei dem Glühen häufig auf die Mineralsubstanz einwirken, Nitrate und Nitrite zerstören, selbst theilweise in Cyanate oder Cyanide umgewandelt werden und so eine Gewichtsänderung des Rückstandes beim Glühen veranlassen, welche in keinem geraden Verhältniss zu den in dem untersuchten Wasser vorhandenen, nicht flüchtigen organischen Stoffen steht.

## II. Methode von Frankland und Armstrong <sup>1)</sup>.

Nach dem von diesen Autoren angegebenen Verfahren wird eine gemessene Quantität des zu untersuchenden Wassers (0.5 bis 1 Liter) zur Zerstörung der darin vorhandenen Carbonate, Nitrate und Nitrite mit etwa 30 ccm einer gesättigten, wässrigen Lösung von schwefliger Säure und einigen Tropfen einer Lösung von Eisenchlorid einige Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man fügt eine kleine Menge Natriumsulfit hinzu, um etwa erzeugte freie Schwefelsäure zu binden und verdampft danach die Flüssigkeit unter sorgfältiger Abhaltung des in der Luft vorhandenen Staubes zur Trockne. Man mischt den Rückstand mit gepulvertem Kupferoxyd, bringt die Mischung in eine Verbrennungsröhre, beschickt dieselbe ausserdem mit granulirtem Kupferoxyd und Kupferdrehspänen, pumpt die Röhre mit Hülfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe luftleer und bewirkt die Verbrennung der vorhandenen organischen Substanzen in gewöhnlicher Weise. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte (Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoff und in seltenen Fällen auch Kohlenoxyd) werden mittelst der Luftpumpe in ein Eudiometer übergeführt. In dem Gasgemisch bestimmt man die Bestandtheile nach gasvolumetrischen Methoden und berechnet aus den gefundenen Mengen von Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der in der untersuchten Wasserprobe anwesenden, nicht flüchtigen organischen Stoffe.

Der etwas complicirte Apparat, dessen man zur Ausführung dieses Verfahrens bedarf, sowie die dabei zu beachtenden Vorsichtsmassregeln sind in Sutton's Volumetric Analysis sec. edit. S. 259 ausführlich beschrieben.

Wie ersichtlich, berücksichtigen die Autoren dieser Methode die in Wasser vorhandenen, in saurer Lösung flüchtigen organischen Substanzen nicht; auch sehen sie von den Zersetzungen ab, welche die nicht flüchtigen organischen Körper unter der Einwirkung der schwefligen Säure und des gebildeten Eisenchlorürs bei dem Eindampfen des Wassers erleiden können.

) Journ. chem. Soc. VI, 77. Zeitschrift f. analyt. Chemie VIII, 488.

Da der Gehalt verschiedener organischer Verbindungen an Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist, so geben die gefundenen Zahlen über die in dem untersuchten Wasser vorhandene absolute Menge von nicht flüchtigen organischen Stoffen keinen Aufschluss, und die bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Wasser mittelst dieser Methode erhaltenen Resultate werden sich nur dann wie die Mengen der in den betreffenden Wassern anwesenden nicht flüchtigen organischen Stoffe verhalten, wenn das in den verschiedenen Wassern befindliche Gemisch organischer Verbindungen ein gleichartiges ist.

Die Methode giebt dagegen Auskunft darüber, ob stickstoffhaltige, in saurer Lösung nicht flüchtige organische Substanzen in dem betreffenden Wasser zugegen sind.

### III. Methode von Dittmar und Robinson <sup>1)</sup>.

Die genannten Autoren führen die Bestimmung des Kohlenstoff- und Stickstoffgehalts der vorhandenen organischen Stoffe in dem von Nitraten und Carbonaten befreiten Abdampfungsrückstand des Wassers gesondert aus.

a) Für die Zwecke der Kohlenstoffbestimmung wird die mit schwefliger Säure versetzte Wasserprobe in einer schiefstehenden Flasche rasch bis auf ein geringes Volum eingekocht. Man verjagt die Reste des Wassers durch Eindampfen in einer Glasschale und unterwirft den Rückstand der Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Die Absorption der entwickelten, von beigemengtem Wasser befreiten Kohlensäure geschieht in einem kleinen, mit Natronkalk beschickten Röhrchen. Aus der Gewichtszunahme desselben ergibt sich die Menge der gebildeten Kohlensäure.

b) Die Bestimmung des Stickstoffs in den nicht flüchtigen organischen Substanzen wird mit der Bestimmung des in dem Wasser vorhandenen Ammoniaks verbunden. Zu dem Ende werden ca. 500 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem, mit Kühler versehenen Kolben rasch bis auf etwa 25 ccm abdestillirt. In dem Destillat bestimmt man das Ammoniak colorimetrisch mit Nessler'schem Reagens. Die in dem Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wird mit schwefliger Säure, sowie Eisenchlorid und, wenn das Wasser einen nur geringen Rückstand hinterlässt, mit etwas Kaliumsulfat versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Stickstoffgehalt der organischen Stoffe wird bestimmt, indem man den mit Aetzbaryt und Natronkalk gemischten Rückstand in einem Glasrohre im Wasserstoffstrom glüht und das dabei entwickelte Ammoniak in stark verdünnter Salzsäure auffängt. Der Ammoniakgehalt der salzsauren Lösung wird colorimetrisch durch Nessler'sches Reagens ermittelt.

<sup>1)</sup> Chem. News 1877, Vol. XXXVI, 26.

Bezüglich der Einzelheiten dieses Verfahrens verweisen wir auf die oben angezogene Originalabhandlung. Dasselbe lässt sich in etwas kürzerer Zeit und mit etwas einfacheren Hilfsmitteln, als die Methode von Frankland und Armstrong ausführen. Die Verfasser sind damit auf Vorschläge zurückgekommen, welche früher F. Schulze <sup>1)</sup> und F. Bellamy <sup>2)</sup> in Betreff des Nachweises der organischen Stoffe in Wasser gemacht haben.

Die bezüglich der Resultate der Methode von Frankland und Armstrong gemachten Bemerkungen treffen auch bei den Ergebnissen dieses Verfahrens zu.

#### IV. Nachweis der organischen Stoffe in Wasser durch Chamäleonlösung.

Die in Wasser löslichen, organischen Verbindungen wirken fast ohne Ausnahme reducierend auf Kaliumpermanganat ein; die vollständige Reduction des vorhandenen Kaliumpermanganats ist an der Entfärbung der ursprünglich rothvioletten Lösung leicht zu erkennen.

Man hat auf dieses Verhalten verschiedene Methoden zum Nachweis der organischen Substanzen in Wasser gegründet.

##### a) Methode von Kubel <sup>3)</sup>.

Eine abgemessene Menge des zu untersuchenden Wassers wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit überschüssiger, ca.  $\frac{1}{100}$  normaler Chamäleonlösung 10 Minuten lang gekocht. Man fügt darauf zur Zersetzung des überschüssigen Kaliumpermanganats  $\frac{1}{100}$  normale Oxalsäurelösung hinzu und titirt mit Chamäleonlösung aus. Wenn man von der Gesamtmenge des angewandten Kaliumpermanganats diejenige Menge dieses Salzes abzieht, welche zur Oxydation der hinzugesetzten Oxalsäure erforderlich ist, so ergibt sich direct die durch die organischen Substanzen des Wassers zerstörte Menge Kaliumpermanganat, aus welcher sich die Menge des auf die organischen Substanzen übertragenen Sauerstoffs leicht berechnen lässt.

##### b) Methode von Schulze <sup>4)</sup>.

Man versetzt ein bestimmtes Volum des zu untersuchenden Wassers mit einer kleinen Menge Natriumhydrat, fügt überschüssige, ca.  $\frac{1}{100}$  normale Chamäleonlösung hinzu und kocht 10 Minuten lang.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. VIII, 494.

<sup>2)</sup> Ibid. VIII, 495.

<sup>3)</sup> Kubel-Tiemann, Anleitung zur Untersuchung von Wasser etc. II. Aufl. Seite 104.

<sup>4)</sup> Kubel-Tiemann, Anleitung zur Untersuchung von Wasser etc. II. Auflage, S. 102.

Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zerstört man das überschüssige Kaliumpermanganat durch  $\frac{1}{10}$  normale Oxalsäurelösung und ermittelt im Uebrigen genau, wie bei dem Verfahren von Kubel, die durch die organischen Substanzen des Wassers zerstörte Menge Kaliumpermanganat, resp. die auf die organischen Stoffe übertragene Sauerstoffmenge.

c) Methode nach Tidy<sup>2)</sup>.

Man versetzt ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Wassers nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger, verdünnter Kaliumpermanganatlösung von bestimmtem Gehalt und überlässt das Gemisch 2 resp. 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Das nach Ablauf obiger Zeiten unzersetzt gebliebene Kaliumpermanganat wird bestimmt, indem man Jodkalium in die Lösung bringt und das durch das überschüssige Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natrium aus- titriert. Wenn man von der Gesamtmenge des angewandten Kaliumpermanganats diejenige Menge dieses Salzes abzieht, welche dem in Freiheit gesetzten Jod entspricht, so ergibt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers zersetzte Menge Kaliumpermanganat, woraus sich wiederum die auf die organischen Stoffe übertragene Sauerstoffmenge leicht berechnen lässt.

Die auf der Reduction von Kaliumpermanganat beruhenden Methoden zum Nachweis der organischen Stoffe in Wasser haben vor den vorher erörterten Verfahren den Vortheil voraus, dass dabei, nicht wie bei diesen nur ein Theil (die nichtflüchtigen organischen Stoffe), sondern sämtliche, in Wasser vorkommende, organische Verbindungen (die flüchtigen, wie die nichtflüchtigen) berücksichtigt werden.

Von den drei hierher gehörigen Methoden ist die Kubel'sche entschieden die einfachste und am meisten frei von Fehlerquellen. Dieselbe gestattet am leichtesten, bei verschiedenen Versuchen stets die nämlichen Bedingungen innezuhalten.

Für das Verfahren von Schulze hat man geltend gemacht, dass die organischen Stoffe auf Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung stärker reducirend, als in saurer Lösung einwirken und daher durch diese Methode schärfer, als durch das Kubel'sche Verfahren angezeigt werden. Nach zahlreichen, von uns gemachten Beobachtungen weichen jedoch die Resultate beider Methoden nur sehr unerheblich von einander ab; wir geben daher dem einfacheren Kubel'schen Verfahren den Vorzug.

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 1879, 66.

Bei der Methode von Tidy wird die gleiche Menge derselben organischen Verbindung in gleichen Zeiten bei verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reduciren, je nachdem die herrschende Zimmertemperatur höher oder niedriger ist. Die Bestimmung des überschüssigen Kaliumpermanganats durch Hinzufügen von Jodkaliumlösung und Austitriren des in Freiheit gesetzten Jods mit unterschwefligsaurem Natrium ist complicirt; das Verfahren wird dadurch mit einer Reihe von Fehlerquellen versehen.

Gegen die Anwendung des Kaliumpermanganats zum Nachweis der organischen Stoffe in Wasser ist wiederholt der Einwand erhoben worden, dass die organischen Verbindungen durch eine verdünnte Chamäleonlösung häufig nicht vollständig zu mineralischen Verbindungen oxydirt werden, und dass die verbrauchte Menge Kaliumpermanganatlösung daher keinen Rückschluss auf die Menge der im Wasser anwesenden organischen Stoffe gestatte.

Dieser Umstand ist wohl für den scharfen qualitativen Nachweis, aber durchaus nicht für die quantitative Schätzung der letzteren von Bedeutung; denn selbst wenn man mittelst einer verdünnten Chamäleonlösung die organischen Stoffe der natürlichen Wasser vollständig in mineralische Verbindungen: Kohlensäure, Wasser und Stickstoff umwandeln könnte, so würde doch die dazu verbrauchte Menge von Kaliumpermanganat durchaus keinen Aufschluss über die absolute Quantität der vorhandenen organischen Verbindungen geben. Es leuchtet dies ohne Weiteres ein, wenn man erwägt, dass verschiedene organische Verbindungen sehr wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten und daher zu ihrer vollständigen Oxydation von einander abweichende Mengen von Sauerstoff oder von irgend einem Oxydationsmittel bedürfen. Umgekehrt würden bei vollständiger Oxydation der organischen Substanzen gleichen Mengen des Oxydationsmittels sehr wechselnde Mengen von organischen Verbindungen in verschiedenen Wassern entsprechen können.

Da manche organische Verbindungen Kaliumpermanganat nur langsam und schwierig reduciren, hat man auch Versuche gemacht, dieses Reagens bei der Prüfung auf organische Substanzen in Wasser durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen.

## V. Methode von Fleck<sup>1)</sup>.

Ein bestimmtes Quantum des zu untersuchenden Wassers wird 10 Minuten lang mit einer überschüssigen, mit Natriumhydrat ver-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie N. F. IV, 364. — Kubel-Tiemann Anleitung zur Untersuchung von Wasser etc. II. Aufl. 107.



setzten Lösung von Silbernitrat in unterschwefligsaurem Natrium gekocht, welche man zuvor auf eine  $\frac{1}{10}$  normale Jodkaliumlösung gestellt hat. Mit Hülfe der letzteren bestimmt man nach beendigter Reaction die Menge des in Lösung gebliebenen Silbers. Aus dem Unterschiede zwischen der dabei gefundenen und der zum Versuche angewandten Silbermenge ergibt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers reducirte Silbermenge, aus der sich die auf die organischen Stoffe übertragene Menge Sauerstoff leicht berechnen lässt. Die Endreaction bei dem Titriren der alkalischen Silberlösung mit der  $\frac{1}{10}$  normalen Jodkaliumlösung wird durch Tüpfeln mit einer Lösung aus gleichen Theilen concentrirter Salzsäure, Kaliumbichromat- und Stärkelösung erkannt; sobald man den geringsten Ueberschuss von Jodkaliumlösung hinzugesetzt hat, zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden beim Tüpfeln zusammengebrachten Tropfen eine blaue Färbung.

Die bei diesem Verfahren in Anwendung kommenden, titrirten Lösungen sind sehr veränderlich; die Endreaction wird dabei, wie bei allen Tüpfelanalysen, leicht überschritten, wodurch häufig Wiederholungen des Versuches nothwendig werden.

---

Um festzustellen, ob organische Substanzen im Allgemeinen besser durch Chamäleonlösung oder eine alkalische Silberlösung angezeigt werden, haben wir uns wässrige Auflösungen einer grösseren Anzahl von organischen Verbindungen im Verhältniss von 1 : 100 000 (1 mg in 100 ccm) bereitet und bestimmt, wieviel Sauerstoff unter den bei dem Kubel'schen und dem Fleck'schen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen auf 1 mg des betreffenden organischen Körpers übertragen wird. Wir stellen in der folgenden Tabelle den gefundenen Werthen diejenigen Mengen Sauerstoff gegenüber, welche zur vollständigen Oxydation der angewandten organischen Substanzen zu Kohlensäure und Wasser, resp. zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff erforderlich sein würden.

1 mg Substanz	mg Sauerstoff		
	abgegeben von der Chamäleon- lösung	alkalischen Silberlösung	zur vollständi- gen Oxydation erforderlich
Weinsäure $C_4H_6O_6$	0.40	0.24	0.533
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	0.457	0.44	1.066
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	0.605	0.28	1.123
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	0.043	0.28	1.967
Phenol $C_6H_6O$	0.980	—	2.383
Schwefelsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8aq$	0.719	0.20	1.798
Salzsaures Dimethylamin $C_2H_7NHCl$	0.228	0.00	1.472
Aethenyldiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_2$	1.852	0.20	2.666
Salzsaures Anilin $C_6H_7N, HCl$	1.302	0.08	1.915
Asparagin $C_4H_8N_2O_2 + H_2O$	0.112	0.00	0.96
Harnstoff $CH_4N_2O$	0.00	0.00	0.800
Allantoin $C_4H_6N_4O_3$	0.023	0.00	0.810
Leucin $C_6H_{11}NO_2$	0.217	0.12	2.015
Tyrosin $C_9H_{11}NO_2$	0.510	0.12	1.812

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich ist, wirkt die gleiche Menge derselben organischen Substanz im Allgemeinen stärker reducierend auf die Kaliumpermanganatlösung, als auf die alkalische Silberlösung ein und ist daher durch das erstere Reagens besser, als durch das letztere nachzuweisen.

Fleck hat als Vortheil seiner Methode hervorgehoben, dass durch dieselbe flüchtige organische Verbindungen besonders scharf angezeigt

werden. Um auch nach dieser Richtung das Fleck'sche Verfahren mit dem von Kubel angegebenen zu vergleichen, haben wir mittelst beider Methoden ein bei gewöhnlicher Temperatur mit Leuchtgas gesättigtes Wasser untersucht und dabei die folgenden Resultate erhalten. Es wurden an 100 ccm des betreffenden Wassers abgegeben:

	von der Chamäleon- lösung	von der alkalischen Silberlösung
mg Sauerstoff	1.25	1.12.

Die Chamäleonlösung zeigt mithin noch etwas schärfer als die alkalische Silberlösung die Verunreinigung des Wassers mit Leuchtgas an.

Aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen glauben wir zum Nachweis der organischen Substanzen in Wasser das Kubel'sche Verfahren den übrigen bis jetzt erörterten Methoden vorziehen zu sollen.

Bei Innehaltung der bei dem Kubel'schen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen wird auf gleiche Mengen derselben organischen Verbindungen bei verschiedenen Versuchen stets dieselbe Menge Sauerstoff übertragen; gleiche Mengen verschiedener organischer Verbindungen nehmen aber, wie aus der mitgetheilten Tabelle ersichtlich ist, verschiedene Mengen von Sauerstoff auf. Die von verschiedenen Wassern reducirten Mengen von Kaliumpermanganat werden sich daher nur dann wie die Mengen der dadurch angezeigten organischen Substanzen verhalten, wenn in den betreffenden Wassern gleichartige Gemenge von organischen Verbindungen vorkommen.

Wir haben bereits früher erwähnt, dass auch die nach der Methode von Frankland und Armstrong in verschiedenen Wassern bestimmten Mengen organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs sich nur dann wie die Mengen der organischen Substanzen verhalten, deren Bestandtheile sie bilden, wenn die soeben erwähnte Voraussetzung zutrifft.

Nun sind in gewissen abgegrenzten Bezirken des Erdbodens (z. B. dem Untergrunde bebauten Landes, dem Untergrunde von Städten etc.) in der That häufig dieselben Bedingungen zur Verunreinigung des Wassers gegeben, und die ein und demselben Bezirk entstammenden Wasser werden aus dem Erdboden desselben daher im Grossen und Ganzen auch gleichartige Gemische organischer Verbindungen aufnehmen. Die aufgenommene Menge des Gemisches wird immer erheblich schwanken, da die organischen Ueberreste meist ungleich im Erdboden vertheilt sind. Zu diesen mehr gewöhnlichen organischen Verunreinigungen können sich aussergewöhnliche gesellen, wenn das Wasser z. B. directe Zuflüsse von Latrinen etc. erhält. Die Gleichartigkeit der in verschiedenen Wassern desselben Bezirks vorhandenen Gemische von organischen Substanzen kann dadurch sofort

erheblich gestört werden. Die Reduction einer erheblichen Menge Kaliumpermanganat kann mithin bei zwei verschiedenen Wassern in dem einen durch eine grössere Menge schwierig oxydirbarer organischer Verbindungen, in dem zweiten durch eine kleinere Menge leicht zersetzbarer organischer Körper veranlasst sein.

Es fragt sich nun, ob in beiden Fällen eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers angezeigt wird.

Die Anwesenheit grosser Mengen, selbst schwierig oxydirbarer organischer Substanzen in Wasser verdient Berücksichtigung, weil dieselben nur in Oberflächenwasser aus einem Erdboden, der reich an organischen Ueberresten ist, gelangen. Die Anwesenheit kleinerer Mengen von stark reducirenden organischen Verbindungen wird ebenso zu beachten sein, wenn organische Fäulnissproducte im Allgemeinen Kaliumpermanganat stärker reduciren, als die Körper, aus welchen sie entstanden sind.

Um der letzteren Frage näher zu treten, haben wir eine verdünnte Eiweisslösung, in frischem Zustande und nachdem dieselbe in Fäulniss übergegangen war, mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Von der Chamäleonlösung wurden abgegeben:

	an 100 ccm	mg Sauerstoff
1) frischer Eiweisslösung am 17. Mai 1877		0.329
2) derselben in Fäulniss übergegangenen Lösung am 29. Mai 1877		0.335
3) derselben gefaulten Lösung am 26. Juni 1877		0.409
4) derselben gefaulten Lösung am 13. Juli 1877		0.391.

Das verdampfte Wasser wurde bei den obigen Versuchen sorgfältig ergänzt. Wie ersichtlich ist, reagirten die gefaulten Lösungen in der That etwas stärker, als die frische Lösung mit Kaliumpermanganat.

Einige von O. Schottler<sup>1)</sup> gemachte Beobachtungen scheinen mit diesem Ergebniss im Einklang zu stehen. Derselbe hat gefunden, dass verunreinigte Trinkwasser nach längerem Stehen zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen mehr Kaliumpermanganat als im frischen Zustande bedürfen.

Wir haben als einen Vortheil des Kubel'schen Verfahrens wiederholt hervorgehoben, dass dabei auch die flüchtigen organischen Substanzen berücksichtigt werden. Von verschiedenen Seiten ist dagegen betont worden, dass flüchtige organische Verbindungen in verunreinigten Wassern überhaupt nicht vorkommen.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für analyt. Chemie 1877, 360.

Um zur Entscheidung auch dieser Frage beizutragen, haben wir eine Anzahl verunreinigter Wasser der Destillation unterworfen. Wir benutzten dazu eine circa 600 ccm fassende, mit Glastubus versehene Retorte, deren Hals unter einem stumpfen Winkel gebogen und an dem einen Ende ausgezogen war. Dieselbe wurde mit einem Kühler verbunden. Die beschriebene Einrichtung gestattet, das Wasser aus einer zunächst aufwärts gerichteten Retorte rasch zu destilliren, ohne dass dabei Anthelle desselben überspritzen. Zum Versuch wurden stets 500 ccm filtrirtes Wasser angewandt. Eine erste Probe des zu untersuchenden Wassers wurde für sich allein, eine zweite nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) und eine dritte nach Hinzufügen von 5 ccm Sodalösung (1:10) der Destillation unterworfen.

Wir ermittelten zunächst, wieviel Kaliumpermanganat von 100 ccm des betreffenden Wassers reducirt wird, und untersuchten dann in gleicher Weise die zu erst, zu zweit, zu dritt und zu viert übergehenden 100 ccm des Destillats.

Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

#### I. Pankewasser <sup>1)</sup>.

100 ccm des Wassers reducirten 41.98 mg Kaliumpermanganat oder bedurften zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 10.62 mg Sauerstoff.

##### a) Destillation des neutralen Wassers.

Die ersten 100 ccm d. Dest. red. 5.05 mg  $\text{KMnO}_4$  od. nahm. 1.28 mg O auf

- zweiten -	- - -	- 2.59 -	- - -	- 0.65 -	- - -
- dritten -	- - -	- 1.56 -	- - -	- 0.39 -	- - -
- vierten -	- - -	- 1.06 -	- - -	- 0.27 -	- - -

##### b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die ersten 100 ccm d. Dest. red. 4.51 mg  $\text{KMnO}_4$  od. nahm. 1.14 mg O auf

- zweiten -	- - -	- 2.73 -	- - -	- 0.69 -	- - -
- dritten -	- - -	- 1.78 -	- - -	- 0.45 -	- - -
- vierten -	- - -	- 1.61 -	- - -	- 0.40 -	- - -

##### Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die ersten 100 ccm d. Dest. red. 4.28 mg  $\text{KMnO}_4$  od. nahm. 1.08 mg O auf

- zweiten -	- - -	- 1.92 -	- - -	- 0.48 -	- - -
- dritten -	- - -	- 1.07 -	- - -	- 0.27 -	- - -
- vierten -	- - -	- 1.04 -	- - -	- 0.26 -	- - -

<sup>1)</sup> Die Panke ist ein Bach, welcher den nordwestlichen Theil Berlins durchströmt und dabei stark verunreinigt wird.

## II. Spreewasser am Kupfergraben in Berlin geschöpft.

100 ccm des Wassers reducirten 5.13 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 1.29 mg Sauerstoff.

### a) Destillation des neutralen Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 0.39 mg  $\text{K}\text{a}\text{MnO}_4$  oder nahmen 0.10 ccm O auf.

Die danach überdestillirenden 300 ccm wurden mit einander vereinigt.

100 ccm des Gemisches reducirten 0.16 mg  $\text{K}\text{a}\text{MnO}_4$  oder nahmen 0.04 mg O auf.

### b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillats reducirten 1.20 mg  $\text{K}\text{a}\text{MnO}_4$  oder nahmen 0.30 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 ccm des Destillats wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0.43 mg  $\text{K}\text{MnO}_4$  oder nahmen 0.11 mg O auf.

### c) Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillats reducirten 0.60 mg  $\text{K}\text{a}\text{MnO}_4$  oder nahmen 0.15 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 ccm des Destillats wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0.30 mg  $\text{K}\text{a}\text{MnO}_4$  oder nahmen 0.07 mg O auf.

## III. Brunnenwasser aus der Georgenstrasse.

100 ccm des Wassers reducirten 1.96 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Verbindungen 0.49 mg Sauerstoff.

In diesem Falle wurde nur das Destillat des neutralen Wassers untersucht.

Die zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats reducirten 0.13 mg  $\text{K}\text{a}\text{MnO}_4$  oder nahmen 0.03 mg Sauerstoff auf.

Die danach übergehenden Antheile des Destillats übten auf Chämäleonlösung nicht mehr eine reducirende Wirkung aus.

Wir haben die Destillation in neutraler, saurer und alkalischer Lösung vorgenommen, um dem Einwande zu begegnen, dass die reducirende Einwirkung der Destillate ausschliesslich auf einem Gehalt derselben an salpetriger Säure oder Ammoniak beruhe.

In den untersuchten Fällen waren keine oder nur ganz unerhebliche Mengen von salpetriger Säure vorhanden. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kaliumpermanganat ist bekannt.

Die Destillate der neutralen und alkalisch gemachten Wasser enthielten dagegen erheblichere Mengen von Ammoniak. Um den Einfluss festzustellen, welchen diese Verbindung auf verdünnte Chamäleonlösung ausübt, haben wir eine Anzahl reiner Ammoniaksalzlösungen mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten:

1) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 10 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0.11 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0.03 mg Sauerstoff auf.

2) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 20 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0.21 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0.05 mg Sauerstoff auf.

3) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 50 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0.47 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0.12 Theile Sauerstoff auf.

4) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 100 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0.91 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0.24 mg Sauerstoff auf.

5) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 1 mg Ammoniak enthielten, übten auf Chamäleonlösung keine reducirende Wirkung mehr aus. Ein so hoher Ammoniakgehalt aber wird nur selten, selbst in Destillaten verunreinigter Wasser gefunden.

Die obigen Zahlen zeigen mithin deutlich, dass man bei der Untersuchung der natürlichen Wasser auf organische Substanzen auch darin vorhandene flüchtige organische Verbindungen zu berücksichtigen hat.

Nach unseren Erfahrungen gewährt sogar die Prüfung des Wassers auf flüchtige organische Verbindungen, welche, wie aus den angeführten Versuchen ersichtlich ist, sich unschwer ausführen lässt, einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage, ob das Wasser directe Zuflüsse von Fäulnisheerden erhalten hat.

Das Kubel'sche Verfahren hat den Nachtheil, dass dadurch die im Wasser vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe nicht besonders gekennzeichnet werden. Diese Aufgabe wird bis zu einem gewissen Grade durch ein von Wanklyn, Chapman und Smith <sup>1)</sup> angegebenes Verfahren gelöst, welches man daher bei der Wasseruntersuchung zweckmässig anwenden kann, um die Resultate der Kubel'schen Methode zu ergänzen.

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. N. S. V, 591. Wanklyn, Water Analysis. IV. edit. 25. Fresenius, Quantitative Analyse. VI. Aufl. II. Theil. 172.

#### IV. Verfahren von Wanklyn, Chapman und Smith.

Dasselbe beruht darauf, dass aus vielen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, namentlich den bei Fäulnisprocessen gebildeten, unter dem Einflusse einer alkalischen Lösung von mangansaurem Kalium Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Behufs Bestimmung desselben werden 500 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Apparat, wie wir ihn für die Prüfung des Wassers auf flüchtige organische Verbindungen beschrieben haben, der raschen Destillation unterworfen. Die zuerst übergegangenen 200 ccm des Destillats enthalten das im Wasser vorhandene freie Ammoniak, welches darin durch die bekannte colorimetrische Probe mittelst Nessler'scher Lösung bestimmt werden kann. Sobald 200 ccm übergegangen sind, unterbricht man einen Augenblick die Destillation, fügt zu der Flüssigkeit in der Retorte 50 ccm einer Lösung, welche im Liter 200 g Kaliumhydrat und 8 g Kaliumpermanganat enthält und durch vorheriges längeres Erhitzen von jeder Spur von Ammoniak befreit worden ist, und destillirt von Neuem, bis nochmals 150—200 ccm übergegangen sind. Dieses Destillat enthält das von den im Wasser anwesenden stickstoffhaltigen Verbindungen herstammende Ammoniak, dessen Menge wiederum auf colorimetrischem Wege mit Hilfe von Nessler'schem Reagens ermittelt wird.

Bezüglich der Einzelheiten dieses Verfahrens verweisen wir auf die angezogenen Beschreibungen desselben.

Die Methode ist einfach und leicht auszuführen; sie giebt gleichmässige Resultate, wenn man streng die dabei vorgeschriebenen Bedingungen innehält. Da vor dem Zusatz der Kaliummanganatlösung 200 ccm Wasser überdestillirt werden, so können kleine Antbeile sehr flüchtiger, organischer Stickstoffverbindungen sich der Reaction entziehen.

Es ist nicht ganz leicht, eine völlig von Ammoniak freie Kaliummanganatlösung zu bereiten, welcher Umstand zuweilen zu einer beachtenswerthen Fehlerquelle der obigen Methode wird und Controlversuche mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser nothwendig macht.

Wir haben auch mittelst dieses Verfahrens die früher erwähnten, im Verhältniss von 1 : 100 000 hergestellten Lösungen geprüft, welche stickstoffhaltige, organische Verbindungen enthalten und stellen in der folgenden Uebersicht den gefundenen Ammoniakmengen diejenigen gegenüber, welche man finden müsste, wenn der gesammte Stickstoff der betreffenden Verbindungen in der Form von Ammoniak austräte.



Aus 1 mg der nachstehenden organischen Verbindungen	sind entwickelt mg Ammoniak	sollten entwickelt werden mg Ammoniak
Chininsulfat (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 8 aq	0.04	0.08
Salzsaures Aethylamin C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N, HCl	0.08	0.21
Salzsaures Dimethylamin C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N, HCl	0.08	0.26
Aethenyldiphenyldiamin C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	0.12	0.16
Salzsaures Anilin C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N, HCl	0.08	0.13
Asparaginsäure C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	0.12	0.13
Harnstoff CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	0.60	0.57
Allantoin C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.43
Leucin C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	0.13	0.13
Tyrosin C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	0.09	0.11.

Wie aus der vorstehenden Tabelle erbellt, wird durchaus nicht immer die Gesamtmenge des in den betreffenden organischen Verbindungen vorhandenen Stickstoffs in der Form von Ammoniak entwickelt; es ist jedoch bemerkenswerth, dass dies bei einigen Körpern, wie Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin, welche sich durch Zersetzung eiweissartiger Körper bilden, ziemlich vollständig geschieht.

Eine möglichst vollständige Entwicklung des Stickstoffs der in Wasser vorhandenen, organischen Verbindungen in der Form von Ammoniak ist natürlich nur insofern von Interesse, als dadurch ein deutlicherer, qualitativer Nachweis der letzteren ermöglicht wird.

Die Resultate der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith gestatten jedoch keinen Rückschluss auf die im Wasser vorhandene, absolute Menge stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen, und die bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Wasser mittelst dieses Verfahrens gefundenen Ammoniakmengen werden sich wiederum nur dann wie die Mengen der dadurch angezeigten, stick-

stoffhaltigen Verbindungen verhalten, wenn in den verschiedenen Wassern gleichartige Gemische organischer Verbindungen zugegen sind.

Wir haben die Richtigkeit dieser Sätze bereits bei Besprechung der Methoden von Frankland und Armstrong, sowie von Kubel begründet und brauchen daher an dieser Stelle darauf nicht nochmals zurückzukommen.

Im Vorstehenden haben wir die in dem natürlichen Wasser vorkommenden, mikroskopischen Organismen absichtlich nicht erwähnt, weil deren Auffindung Aufgabe der mikroskopischen und nicht der chemischen Untersuchung des Wassers ist.

Noch bitten wir jedoch eine kurze Bemerkung über die Schlüsse machen zu dürfen, welche häufig aus den Resultaten der chemischen Analyse des Wassers gezogen werden.

Abgesehen von ästhetischen und industriellen Rücksichten ist bei der Beurtheilung, ob ein Wasser als Gebrauchswasser tauglich sei oder nicht, in letzterer Zeit vorzüglich die im Anfang dieses Aufsatzes mitgetheilte Ansicht von der Verbreitung von Krankheitsfermenten massgebend gewesen und noch massgebend. Die Richtigkeit dieser Ansicht vorausgesetzt, ist es wahrscheinlicher, dass Krankheitsfermente in einem verunreinigten als in einem reinen Wasser zugegen sind, und dieser grösseren Wahrscheinlichkeit wegen werden namentlich die mit Fäulnisprodukten beladenen Wasser vom Gebrauch als Trinkwasser ausgeschlossen. Dies hat umsomehr zu geschehen, weil zur Zeit auch die Frage noch nicht entschieden ist, ob sich unter Umständen bei Fäulnisprocessen chemische Verbindungen bilden, welche selbst in grosser Verdünnung gesundheitsschädlich wirken können.

Es ist jedoch durchaus kein Postulat der obigen Ansicht von der Verbreitung von Krankheitsfermenten, dass jedes verunreinigte Wasser schädlich wirke. Wann dieser Fall eintreten wird, vermag zur Zeit weder der Arzt noch der Chemiker im Voraus zu bestimmen; man kann von beiden immer nur verlangen, dass sie entscheiden, ob ein Wasser im Sinne der obigen Ansicht verdächtig sei oder nicht.

Wie dies nicht anders erwartet werden kann, ist im Laufe der letzten dreissig Jahre eine ganze Reihe von Fällen bekannt geworden, in denen stark verunreinigte Wasser von Menschen und Thieren lange Zeit hindurch ohne Schaden genossen worden sind; auch hat man des Oefteren mit Sicherheit constatirt, dass sich epidemische Krankheiten verbreitet haben, ohne dass eine Verunreinigung des Wassers nachgewiesen werden konnte. Diese Beobachtungen sind sicherlich ein gewichtiger Grund für die beteiligten Kreise, die Verbreitung epidemischer Krankheiten auch auf noch anderen Wegen als durch das Wasser zu suchen; sie haben aber thatsächlich Veranlassung dazu gegeben, dass Manche den Verunreinigungen der natürlichen Wasser

die nöthige Beachtung entzogen und durch ihre Meinungsäusserung die öffentliche Wachsamkeit einzuschläfern versucht haben.

Dem gegenüber glauben wir von Neuem hervorheben zu sollen, dass eine grosse Anzahl wohl constatirter Thatsachen in der Literatur verzeichnet ist, welche zur Zeit keine andere Erklärung in Betreff der Entstehung und Verbreitung von epidemischen Krankheiten zulassen, als dass das Wasser davon die Ursache gewesen ist.

Diese Erwägungen, welche, wie man sieht, durch die erwähnten anderweitigen Beobachtungen nicht an Bedeutung verlieren, müssen nach wie vor namentlich die sanitätlichen Behörden veranlassen, die Verwendung stark verunreinigter Wasser, besonders zu Genusszwecken, nach Möglichkeit zu verhindern.

## Correspondenzen.

### 484. Wilhelm Michler aus Zürich, den 12. August 1879.

Sitzung am 19. Mai und 21. Juli 1879.

Hr. E. Schulze machte eine Mittheilung über die Amidosäuren, welche sich nach einer von ihm unter Mitwirkung von J. Barbieri ausgeführten Untersuchung in den Lupinenkeimlingen neben Asparagin vorfinden. Zur Darstellung derselben wurden die getrockneten Lupinenkeimlinge in der Wärme mit Weingeist extrahirt, die Extrakte durch Ausfällen mit Bleiessig etc. gereinigt, dann eingedunstet. Es liess sich in solcher Weise eine geringe Menge von Leucin gewinnen; auch Tyrosin war vorhanden, aber nur in Spuren. Ausserdem fand sich in etwas grösserer Menge eine dem Anschein nach neue Amidosäure vor, welche sich durch Ueberführung in die Kupferverbindung vom Leucin trennen liess. Sie enthielt annähernd 64 pCt. Kohlenstoff, 7 pCt. Wasserstoff und 9 pCt. Stickstoff. Beim Erhitzen im Glasröhrchen zerfiel sie in einen beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand und einen leicht flüchtigen, im kälteren Theile des Röhrchens in öligen, zu Krystallblättern erstarrenden Tropfen sich absetzenden Körper; die Lösung desselben in verdünnter Salzsäure gab auf Zusatz von Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag. Ausführlichere Mittheilungen über diese Amidosäure verschieben die Verfasser, bis sie nach Beschaffung grösserer Mengen von Material die Zersetzungsprodukte derselben genauer untersucht haben werden.

Auch aus den Kartoffelknollen, (welche nach früheren Untersuchungen ziemlich viel Asparagin enthalten) vermochten die Verfasser Leucin und Tyrosin in geringer Menge abzuscheiden.