

97. L. Spiegel: Die Bedeutung des Nitrit-Nachweises im Trinkwasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Zum Nachweis geringer Mengen von salpetriger Säure hat jüngst¹⁾ H. Erdmann ein neues Reagens angegeben, nämlich die 1,8-Amidonaphthol-4,6-disulfosäure nach vorangehender Einwirkung von Sulfanilsäure. Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Prof. Erdmann und der von ihm mit der Versendung betrauten Firma in Besitz des Reagens gelangt, fand ich die Empfindlichkeit desselben etwas geringer als die von Kaliumjodid-Stärke und des Lunge-Ilosvay'schen Reagens. Der Vortheil, dass es einerseits mit anderen Körpern keine ähnliche Reaction liefert, andererseits durch solche nicht in seiner Wirkung beeinträchtigt wird, mag es aber in vielen Fällen als geeigneten Ersatz jener erscheinen lassen.

Wenn aber Erdmann in seiner Mittheilung und mehr noch in der Gebrauchsanweisung zu der gesetzlich geschützten »Wasserprüfungsmethode Bagdad«, welche der von der Firma Schwarzlose versandten Probe beiliegt, diese Reaction als ausschlaggebend für die Beurtheilung von Trinkwasser hinstellt, so fordert dies zum Widerspruch heraus. Denn es beruht auf unrichtigen bezw. übertriebenen Vorstellungen über die Bedeutung des Auftretens von Nitrit im Wasser. Auch Andere haben wohl schon dieses Auftreten als ein unter allen Umständen verdächtiges Zeichen aufgefasst, aber so schroff wie Hr. Erdmann (in der erwähnten Gebrauchsanweisung) hat noch Niemand die Sätze aufgestellt:

»Die salpetrige Säure fehlt in keinem Wasser, welches mit kleinen (durch Geruch und Geschmack nicht mehr wahrnehmbaren) Mengen thierischer Stoffe verunreinigt ist« und

»Andererseits ist jedes gute Trinkwasser frei von salpetriger Säure.«

Wären diese Behauptungen richtig, so wären mit einem Schlage die Einwände der Hygieniker gegen die chemischen Wasseruntersuchungsmethoden beseitigt; denn diese stützen sich darauf, dass die chemische Untersuchung einerseits zur Beanstandung guten Wassers führen kann, andererseits die wirklich vorhandene Verunreinigung nicht immer nachweist²⁾. Leider aber sind die angeführten Sätze so wenig begründet, dass im Gegentheil diesen Einwänden durch sie nur neue Nahrung geboten wird.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, Gründe und Gegenstände einer kurzen Besprechung zu unterziehen, muss aber zuvor noch auf

¹⁾ Diese Berichte 33, 210.

²⁾ Vergl. z. B. Flügge, Zeitschr. f. Hygiene 22, 445.

die mehrerwähnte Gebrauchsanweisung zurückkommen, weil deren Inhalt zum Vergleich mit dem Folgenden dienen soll.

Diese Anweisung enthält zum Schlusse 3 Farbenmuster zum Vergleiche mit der bei Einhaltung der Vorschrift in dem zu untersuchenden Wasser nach einer Stunde entwickelten Färbung und eine Angabe, wie das Wasser danach zu beurtheilen sei. Ich habe mit Lösungen bekannten Nitritgehaltes ermittelt, welcher Concentration diese Färbungen ungefähr entsprechen und füge diese Werthe bei:

Farbe No. I (eben wahrnehmbare Rosafärbung) $\frac{1}{10000000}$ -Normal-
lösung = 0.0014 mg Stickstoff im Liter »würde einem zwar nicht
guten, aber doch zur Noth verwendbaren Wasser entsprechen«,

Farbe No. II (rosaviolett) $\frac{1}{1000000}$ -Normallösung = 0.014 mg
im Liter »einem zu Trinkzwecken völlig unzulässigen Wasser«,

Farbe No. III (intensives leuchtendes Bordeauxroth) $\frac{1}{100000}$ -Nor-
mallösung = 0.14 mg im Liter »einem höchst gefährlichen und ge-
sundheitsschädlichen Wasser«.

Erdmann begründet die Wichtigkeit des Nachweises sehr kleiner Nitritmengen damit, dass diese ein Hinweis auf das Vorkommen pathogener Bacterien wären. Nun ist es richtig, dass eine ganze Anzahl von solchen unter geeigneten Umständen Nitrit producirt (ein Verhalten, das zuweilen zur Diagnose einzelner Arten mit herangezogen wird), aber die Mengen, welche auf solche Weise gebildet werden, sind doch vielfach so gering, dass ich bis auf Weiteres bezweifle, dass Erdmann's Verfahren ihre Entdeckung nach ergiebiger Verdünnung mit nitritfreiem Wasser gewährleisten würde. Mit den bisherigen empfindlichsten, in dieser Beziehung dem Erdmann'schen z. Th. überlegenen Reagentien kann man z. B. nach Beijerinck ¹⁾ in Choleraculturen, welche bei Zusatz von Säuren die Indolroth-Reaction geben, vielfach kein Nitrit nachweisen; und selbst die hier nach äusserst geringe, zum Zustandekommen der Rothreaction erforderliche Nitritmenge findet sich in den Culturen nicht immer, sondern muss zuweilen noch künstlich zugeführt werden. Dass trotz Gegenwart nitrit erzeugender Mikroben und genügenden Nährmaterials keine Nitrite im Wasser nachgewiesen werden können, dafür kann ich aus meiner eigenen Erfahrung anführen, dass die Untersuchung des Spreewassers in den Jahren 1885/86 ²⁾ niemals die geringste Spur

¹⁾ Centralbl. f. Bacteriol. 12, 715.

²⁾ Veröffentlicht von Proskauer und Plagge, Zeitschr. f. Hygiene 2, 401; Proskauer, ebenda 9, 103.

von Nitriten zeigte, während zur gleichen Zeit Heraeus¹⁾ daraus einen Nitritbildner isoliren konnte.

Es ist ferner durchaus verfehlt, anzunehmen, dass vorwiegend pathogene Bacterienarten Nitrite bilden. Diese Eigenschaft findet sich vielmehr auch unter den saprophytischen Arten weit verbreitet. Solche Nitritbildner finden sich, wie u. A. Heraeus zeigte, in fließendem Wasser, im Erdboden, selbst in der Luft, und einzelne können ihre Wirksamkeit auch bei ansiebigem Luftzutritt entfalten. Erst neuerdings hat wieder Beijerinck²⁾ eine Streptothrixart, welche energisch Nitrit bildet, als weit verbreitete, insbesondere auch an den Wurzeln vieler Pflanzen haftende und seiner Meinung nach die Humificirung des Bodens wesentlich fördernde Erdbacterie beschrieben.

Vor Allem aber finden sich Quantitäten Nitrit, welche im Vergleich zu den durch pathogene Mikroorganismen erzeugten recht beträchtlich genannt werden müssen, in den meteorischen Niederschlägen. Chabrier³⁾ fand darin von 0.00 (ganz vereinzelter Befund) bis 1.03 mg Nitrit-Stickstoff pro Liter, meistens, wenigstens in den Winter- und Frühjahrs-Monaten, ca. 0.3 mg.

Auch die älteren Angaben von Goppelsroeder⁴⁾ und Knop⁵⁾ über den angeblichen Nitratstickstoff der Niederschläge müssen wohl nach den experimentell gestützten Darlegungen Chabrier's auf Nitrit-Stickstoff bezogen werden. Goppelsroeder fand 0.1—3.5 mg im Liter der Niederschläge⁶⁾, Knop gewöhnlich 0.026—0.26 mg und, dadurch veranlasst, im Quell-, Fluss-, Teich-, Brunnen- und Drain-Wasser 0.026—0.0026 mg Stickstoff. Man vergleiche diese Werthe mit den von Erdmann aufgestellten Kriterien, und das Unberechtigte derselben wird sofort in die Augen springen, insbesondere die Falschheit der Behauptung, dass »jedes gute Trinkwasser frei von salpetriger Säure« sei.

Im Einklange damit steht der Gehalt, den Wasser z. B. im Laboratorium durch den Einfluss brennender Gasflammen u. dgl. annimmt. Destillirt man gänzlich nitritfreies Wasser aus einem Kessel mit Gasfenerung, so kann es mit dem Erdmann'schen Reagens bereits eine Färbung = Nr. I der Farbenskala annehmen, sodass ein auf Grund der Anweisung untersuchender Chemiker schon genöthigt wäre, ein aus solchem Wasser bereitetes Mineralwasser zu beanstan-

1) Inaugural-Dissertation Berlin 1886; Zeitschr. f. Hygiene 1, 193.

2) Centralbl. f. Bacteriol. [II] 6, 1.

3) Compt. rend. 68, 540 u. 73, 485.

4) Journ. für prakt. Chem. [2] 1, 109 u. 2, 58.

5) Kreislauf des Stoffes. Leipzig 1868.

6) Da die Bestimmung nach der Indigomethode erfolgte, würden sich für Nitrit-Stickstoff noch höhere Werthe berechnen.

den. Lässt man das Wasser aber gar einige Tage in der Nähe eines brennenden Bunsenbrenners, so erhält man eine Reaction, welche Nr. II, ja selbst Nr. III, also »einem höchst gefährlichen und gesundheitsschädlichen Wasser« entsprechen kann. Zu ähnlichen Resultaten gelangte ich, wenn das Wasser kurze Zeit mit Thierkohle geschüttelt wurde, eine Thatsache, die mit Rücksicht auf die vielfach in Haushaltungen zur Reinigung des Wassers im Gebrauch befindlichen Kohlefilter Beachtung verdient.

Es müsste nach alledem Wunder nehmen, wenn die Angaben Erdmann's den Thatsachen entsprächen. Inwieweit dies bei dem ihm persönlich zu Gebote stehenden Materiale der Fall war, lässt sich nicht beurtheilen, da bisher keine Publication desselben vorliegt. Dagegen sind von anderen Orten längst Befunde bekannt, welche das Gegentheil zeigen. Dass Spreewasser trotz offenkundiger Verunreinigungen kein Nitrit enthielt, ist bereits angegeben. Ich will hier nur noch die Resultate Harazim's über Untersuchung des Grundwassers in Breslau¹⁾ anführen. Bei dieser sehr eingehenden Untersuchung ergaben sich tadellose Brunnen, deren Anlage »jede Infectionsgefahr ausschloss«, mit Nitritgehalt, der als »stark« bezeichnet wird, und andererseits Brunnen, deren Benutzung zu Trinkzwecken als unzulässig nur unter besonderen Bedingungen zulässig bezeichnet werden musste, in denen keine Spur von Nitrit gefunden wurde. Flügge gelangt auf Grund dieser Untersuchungen zu dem Schluss, dass Nitrit sich stets in feinporigem, lehmhaltigem, dauernd feuchtem Boden finde.

Wir können hiernach dem Auftreten von Nitritverbindungen im Wasser keinen anderen Werth beimesen, als dem der anderen Stickstoffverbindungen. Es erscheint aber nicht unbedenklich, gerade sie zum Maassstabe dafür zu machen. Denn die salpetrige Säure ist gerade dasjenige Product, welches am allerschnellsten, und zwar vielfach auch durch Bacterienthätigkeit, wieder verschwindet. Erdmann giebt dies selbst zu, indem er empfiehlt, die etwaigen Vergleichslösungen frisch zu bereiten; er macht dann aber auf Grund eines Falles, in welchem das betreffende Wasser vermuthlich in verschlossener Flasche oder unter sonstigen besonderen Bedingungen aufbewahrt war, die kühne Annahme, dass die salpetrige Säure die Lebenszeit der sie erzeugenden Mikroorganismen erheblich überdaure²⁾. Mannigfache Beobachtungen der Bacteriologen sprechen indessen dagegen, diese Erscheinung als Regel zu betrachten.

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene 22, 400.

²⁾ In der Mittheilung vermisste ich übrigens den Nachweis, dass die Nitritbildner wirklich abgestorben waren. Bei der bekannten Widerstandsfähigkeit der Milzbrandsporen, um die es sich in diesem Falle handelt, wäre dieser Nachweis aber durchaus nothwendig.

Es kommt somit dem Nachweis von Nitrit weder im positiven noch im negativen Sinne die ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserversuchung zu, welche Erdmann ihm beilegt. Jeder auf dem Gebiete erfahrene Chemiker weiss, dass nur die Gesamt-Untersuchung eines Wassers unter Berücksichtigung der Bodenverhältnisse ein einigermaßen zutreffendes Urtheil gestattet. Hierbei mag ihm, der die Resultate in ihrer wahren Bedeutung zu würdigen weiss, das neue Reagens an Stelle weniger specifischer von Nutzen sein. Nach der ganzen Art des Erdmann'schen Vorgehens scheint, er aber dasselbe für Laien bestimmt zu haben.

Will man diese zur Beurtheilung des Trinkwassers nach dem Nitritgehalt anleiten, wozu ja die Möglichkeit des scharfen und bequemen Nachweises verlockt, und was unter besonderen Umständen statthaft sein kann, so empfiehlt sich jedenfalls ein Reagens, das eine sehr auffällige Reaction erst bei einem wirklich verdächtigen Gehalt zeigt, nicht aber ein solches, das dem Unkundigen auch harmloses Wasser verleiden kann. Vorbedingung ist natürlich, dass die Reaction durch andere Bestandtheile des Wassers nicht beeinflusst wird, eine Vorbedingung, die von einigen der empfindlichsten Nitrit-Reagentien nicht erfüllt wird.

Ich schlage hierfür das Guajacol oder Kreosot vor, das in den in Betracht kommenden Fällen, bei Expeditionen in unbekannte Gebiete, meist zur Verfügung steht. Guajacol giebt nach Adrian¹⁾ in verdünnter wässriger Lösung mit salpetriger Säure eine charakteristische Orangefärbung, Kreosot eine mehr gelbliche. Adrian empfahl die Reaction zur Untersuchung des Guajacols, für den vorliegenden Zweck ist sie meines Wissens noch nicht verwendet. Ich habe daher einige Versuche hierüber angestellt. Zur Verwendung kam eine durch Schütteln von Guajacol mit Wasser und Filtriren hergestellte Lösung, das Gemisch derselben und der zu prüfenden Nitritlösung wurde mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es ergab sich, dass die Färbung bei $\frac{1}{100000}$ -Normalnitritlösung noch fast sofort sehr deutlich auftritt und sich noch bei $\frac{1}{1000000}$ -Normallösung innerhalb $\frac{1}{2}$ —1 Stunde zu vollkommener Deutlichkeit entwickelt. Oxydirende Agentien, wie Nitrate, Chlorate, Wasserstoff-superoxyd, rufen keine Färbung hervor und beeinträchtigen auch das Zustandekommen der Reaction nicht. Eisenoxydsalze, welche in stärkerer Lösung mit Guajacol eine Färbung liefern, sind bei den praktisch in Betracht kommenden Concentrationen belanglos. So beeinflusst selbst ein Gehalt von 20 mg Eisen im Liter weder Art noch Intensität der Färbung selbst bei sehr verdünnten Nitritlösungen.

¹⁾ Journ. pharm. chim. [6] 5, 174.

Ob man das Erdmann'sche oder das hier vorgeschlagene Reagens in Anwendung bringen will, davor muss man sich jedenfalls hüten, ein falsches Sicherheitsgefühl, das verhängnissvolle Folgen haben könnte, hervorzurufen. Man darf nicht verschweigen, dass selbst gänzliche Abwesenheit von Nitriten die Unschädlichkeit eines Wassers nicht garantirt.

Berlin, Privatlaboratorium.

98. H. v. Pechmann und Wilhelm Bauer:

Ueber das benachbarte Dihydrotetrazin (Osotetrazin).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Vor längerer Zeit hat H. v. Pechmann¹⁾ gezeigt, dass Diphenylosazone durch Oxydation die beiden Imidwasserstoffatome verlieren und in gefärbte Verbindungen übergehen, welche einen ringförmigen Complex von zwei Kohlenstoff- und vier benachbarten Stickstoff-Atomen enthalten, z. B.



Diese ringförmigen Oxydationsproducte wurden damals als Osotetrazone bezeichnet, wofür Brühl in seinem Handbuch der Heterosechringe (Roscoe-Schorlemer's Ausführl. Lehrb. d. Chemie, Bd. 7) den Namen Osotetrazine vorschlägt, den wir adoptiren. Durch die Entdeckung dieser Verbindungen war gleichzeitig das Problem gestellt, ihre Muttersubstanzen, das einfachste Osotetrazin oder benachbarte Dihydrotetrazin und das benachbarte Tetrazin:



zu isoliren.

Auf Veranlassung des Einen von uns hat daher vor vier Jahren Hr. Dr. Harold Auden²⁾ versucht, phenylirte Osotetrazine, welche in den Phenylen Hydroxylgruppen enthalten, durch Wegoxydation der Benzolringe zum einfachsten Osotetrazin abzubauen. Zu diesem

¹⁾ Diese Berichte 21, 2157.

²⁾ Ueber einige neue Osazone, Dissertation, Tübingen 1897.