

oder schwaches Kochen die Werte beeinflusst, zeigt besonders deutlich in Tabelle 2 der Versuch mit dem jungen Moostorf.

Hiermit glauben wir, in mehr als erschöpfender Weise die Unbrauchbarkeit der Albertschen Methode dargetan zu haben. Es ist dies zu bedauern, da wir sonst in dieser Methode Einfachheit und Schnelligkeit vereinigt finden.

Richtigstellen müssen wir schließlich noch Alberts Behauptung, es könnten bei der Methode Tacke-Süchting nur zwei Bestimmungen am Tage gemacht werden. Im hiesigen Laboratorium werden ohne Schwierigkeiten vier Bestimmungen nebeneinander gemacht, die etwa 5 Stunden Arbeit erfordern, wobei noch reichlich Zeit für andere Arbeiten erübrigt wird. Die schlechte Übereinstimmung der Werte, die Albert mit unserer Methode erhielt, beruht lediglich auf einem Irrtum Alberts bei der Titration der Kohlensäure nach Winkler. Es ist durchaus nötig, sich streng an die gegebenen Vorschriften zu halten.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von H. Süchting und Th. Arnd.

Die von mir kürzlich mitgeteilte neue Methode zur Ermittlung der Bodenacidität war — wie gern zugegeben werden soll — rasch durchgearbeitet worden, da es mir einerseits infolge dringend zu erledigender anderer Arbeiten an Zeit fehlte, andererseits aber die gute Übereinstimmung der erhaltenen Resultate sowie die Wichtigkeit des Gegenstandes eine vorläufige Mitteilung darüber berechtigt erscheinen ließen. Am Schlusse meiner Abhandlung bemerkte ich daher auch, daß es in erster Linie der Zweck meiner Mitteilung sei, die

Fachgenossen zur Nachprüfung der neuen Methode zu veranlassen. Der Boden ist eben keine einheitliche Substanz und neue Methoden zu seiner Untersuchung müssen erst eine lange Probezeit bestehen, bis ihre allgemeine Anwendbarkeit erwiesen ist. Es kann daher nur freudig und dankbar begrüßt werden, daß Süchting und Arnd sich der Mühe unterzogen haben, meine Angaben einer Nachprüfung zu unterwerfen.

Da Herr Süchting so freundlich war, mir schon vor einiger Zeit Mitteilung über die Ergebnisse seiner Untersuchungen zu machen, so konnte ich inzwischen einige weitere orientierende Versuche ausführen. Ich habe mich dabei überzeugt, daß tatsächlich zu weilen — aus mir noch nicht klar erkennbarer Ursache — die mit meiner Methode erhaltenen Resultate nicht so zuverlässig sind, wie die nach dem Verfahren von Tacke-Süchting gewonnenen, wiewohl letzteres — wenn man einige dabei zu beachtende Kunstgriffe kennt — zweifellos sehr exakt arbeitet. Wie es mir scheint, läßt sich aber der Mangel meiner Methode in einfacher Weise dadurch beheben, daß man es möglichst vermeidet, einen größeren Überschuß an Ammoniumsalz sowohl, wie an Barytlauge zu verwenden. Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse, welche ich auf diese Weise mit vier hinsichtlich ihrer Acidität möglichst verschiedenen Substanzen gewonnen habe.

Hierbei habe ich derart verfahren, daß zunächst die zur Neutralisierung der Bodensäuren ungefähr erforderliche Menge Barytlauge ermittelt wurde. Zu diesem Zwecke gibt man zu der abgewogenen und in Wasser suspendierten Bodenprobe einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und läßt dann, unter gutem Umschütteln, aus der Bürette nach und nach so lange Barytlauge zufließen, bis eine deutlich erkennbare und andauernde Rotfärbung eintritt (bei schlecht sich absetzenden Substanzen macht man Tüpfelproben). Im vor-

Boden und angewandte Menge	Angewandt		Gefunden		Nach Tacke-Süchting			
	Ba(OH) ₂ ccm ¹⁾	5% NH ₄ Cl ccm	Säure als CO ₂ %	Im Mittel	CO ₂ zurück- titriert g	CO ₂ frei- gemacht g	Säure als CO ₂ %	Im Mittel
1. Bleichsand, 30 g . .	10	2	0,1481	0,1495	0,1221	0,0453	0,1501	0,1501
	10	2	0,1510					
	10	2	0,1503					
	10	2	0,1496					
2. Humoser Flotssand, 20 g	15	4	0,3345	0,3338	0,1039	0,0633	0,3165	0,3260
	15	4	0,3425					
	15	4	0,3305					
	15	4	0,3180					
3. Buchenmoor, 5 g .	20	5	1,693	1,696	0,0830	0,0842	1,684	1,684
	20	5	1,701					
	20	5	1,700					
	20	5	1,690					
4. Cassler Braun, 2,5 g ²⁾	25	6	4,332	4,370	0,0583	0,1089	4,356	4,312
	25	6	4,436					
	25	6	4,228					
	25	6	4,416					

1) Titer der Barytlauge: 10 ccm = 22,30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄.

2) Ein anderes Präparat als das früher untersuchte.

liegenden Falle wurden auf diese Weise ermittelt für Bodenprobe:

- 1— 8 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- 2—13 „ „
- 3—19 „ „
- 4—22 „ „

Die auf Grund dieser Vorprobe zur Analyse verwendeten Mengen sind aus der Tabelle ersichtlich. 10 ccm des angewandten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erfordern 0,12 g NH_4Cl , hat man daher eine Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalte vorrätig, so ergibt sich auch sofort die Anzahl Kubikzentimeter, welche man davon der Bodensuspension zuzufügen hat. Es ist dann immer noch ein reichlicher Überschuß an Ammoniumsalz vorhanden, da ja nahezu die Gesamtmenge des zugefügten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch die Bodensäuren gebunden wird.

Die so gewonnenen Resultate stimmen mit den nach der Methode Tacke-Süchting erhaltenen durchaus befriedigend überein. Ich werde jedoch sobald als möglich noch eine größere Zahl verschiedener Böden nach dieser Richtung hin untersuchen und hoffe, dann nachweisen zu können, daß meine Methode zwar verbesserungsbedürftig, aber nicht unbrauchbar ist. Auf den übrigen Inhalt der Abhandlung von Süchting-Arnd einzugehen, behalte ich mir bis dahin vor.

Prof. Dr. Albert.

Bemerkungen zu dem Aufsatz von Dr. Klut: „Beitrag zur Frage der Entstehung von Ammoniak in eisen- und mangan- haltigen Tiefenwässern.“

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 1.12. 1909.)

Verf. bespricht die Entstehung von Ammoniak im Boden¹⁾, welches einerseits auf die Einwirkung von Bakterien und andererseits auf chemisch physikalische Vorgänge zurückzuführen sei. Die letzte Art der Entstehung soll in der Weise zustande kommen, daß das Oberflächenwasser die in den oberen Erdschichten gebildeten Nitrats und Nitrite, sowie das stets vorhandene Kohlendioxyd absorbiert. Sickert dieses Wasser nun weiter in die Tiefe und stößt dort auf Eisensulfid (Schwefelkies), so soll eine Umsetzung in der Weise vor sich gehen, daß die freie Kohlensäure unter Mitwirkung des Druckes der darüber lagernden, häufig recht hohen Erdschichten, das Schwefeleisen in Ferrobicarbonat verwandelt unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff soll dann die Nitrats und Nitrite zu Ammoniak reduzieren, welches sich mit noch vorhandenem Kohlendioxyd zu Ammoniumcarbonat verbindet. —

Verf. hat nun durch Versuche nachzuweisen versucht, ob durch die Einwirkung von schwefel-

haltigen Eisen- und Manganmineralien auf Kohlendioxyd und nitrathaltige Wässer in vitro Ammoniak gebildet werde und somit die obige Erklärung in praxi auch tatsächlich zuträfe. Zu diesem Zwecke wurden die Mineralien zerkleinert und je 10 g zu einem Liter Wasser getan. Nach gehörigem Umschütteln wurden die Gemische 24 Stunden stehen gelassen. Je 200 ccm wurden alsdann mit Magnesiumoxyd versetzt und die Hälfte abdestilliert. In allen Destillaten wurde vom Verf. Ammoniak gefunden, und zwar in Mengen von 0,4—0,8 mg im Liter.

Um etwa vorkommende biologische Vorgänge auszuschließen, wurde vom Verf. ein Versuch mit Schwefelkies wiederholt unter gleichzeitiger Sterilisation der in Frage kommenden Stoffe, aber sonst gleicher Versuchsanordnung. Es wurden dabei dieselben Befunde erhalten, wie oben angegeben, so daß also für die Ammoniakbefunde biologische Vorgänge nicht in Frage kommen und diese lediglich auf chemische Vorgänge zurückzuführen sein sollen. Die vom Verf. eingangs beschriebene Theorie der Bildung von Ammoniak in den tieferen Erdschichten ist ohne Frage sehr einleuchtend, und die erwähnten Vorgänge dürften sich wohl zweifellos so abspielen. Daß aber die Bildung von Ammoniak in vitro bei gewöhnlichem Druck in derselben Weise von statten gehen soll, mußte sehr auffallend erscheinen.

Ich habe infolgedessen mehrere Versuche in der von Klut angegebenen Weise mit Schwefelkies ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß ich zum Nachweise von Ammoniak nicht destillierte, sondern einen Teil des Wassers, welches 24 Stunden über Schwefelkies gestanden hatte, mit ammoniakfreier Sodanatronlauge aussedimentierte und dann eine Prüfung auf Ammoniak vornahm. Ich verwandte für meine Versuche Hamburger Leitungswasser, welches kein Ammoniak, einige Milligramm Salpetersäure und ca. 8 mg Kohlendioxyd enthielt. Um die Bildung von Ammoniak zu erhöhen, setzte ich dem Wasser pro Liter 20 mg Salpetersäure (N_2O_5) als Kaliumnitrat hinzu und leitete so lange Kohlendioxyd ein, bis der Gehalt pro Liter 120 mg betrug. In dem aussedimentierten Wasser konnte ich kein Ammoniak nachweisen, auch wenn ich die Gemische statt 24 Stunden 48 oder 72 Stunden stehen gelassen hatte. Bei einer Probe konnte ich nach 24 Stunden auf Zusatz von Neblers Reagens eine geringe Gelbfärbung konstatieren, nach 48 Stunden blieb aber dasselbe Wasser auf Zusatz von Neblers Reagens vollkommen farblos, so daß die am ersten Tage gefundene Gelbfärbung ohne Zweifel auf eine Verunreinigung zurückzuführen war.

Klut gibt nicht an, ob er neben seinen Versuchen auch blinde Versuche zur Ausführung gebracht hat. Da Klut für die Destillationen 200 ccm verwandte und Ammoniakmengen von 0,4—0,8 mg im Liter fand, so betrugen dieselben für 200 ccm 0,08—0,16 mg. Das sind aber Mengen, die beim Destillieren aus der Magnesia oder aus der Apparatur hineingelangt sein können. Ich verstehe auch nicht, aus welchem Grunde Klut für seine Versuche die Destillationsmethode gewählt hat, da man durch Aussedimentieren mit einer Sodanatronlauge, die absolut frei von Ammoniak ist, viel eher

¹⁾ Mitteilungen aus der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung Heft 12, 1909.