

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 Nitrate 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 Nitrate 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 Sterilisierung 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.

in der Lage ist, Verunreinigungen ausschließen zu können.

Nach meinen Versuchen kann ich der Ansicht Klut s, daß die Bildung von Ammoniak, wie sie in den tieferen Erdschichten durch chemisch-physikalische Vorgänge zustande kommt, sich auch in vitro unter gewöhnlichen Druckverhältnissen abspielen soll, nicht beistimmen. [A. 229.]

Zuschrift an die Redaktion.

Die Seite 2427 (22 [1909]) gegebene Erklärung der von Herrn P a u l P i k o s beschriebenen „*Eigentümlichen physiologischen Reaktion des russischen Kienöls*“ erinnert an ein in der Solfatara bei Pozzuoli beobachtetes, sehr merkwürdiges Phänomen.

Wird an der Hauptfumarole des Vulkans, wo die heißen Gase am reichlichsten ausströmen, eine brennende Fackel oder auch ein einfaches Streichholz in die Nähe der Felsenwand gehalten, so beginnt augenblicklich ein dichter Nebel sich auszubreiten, welcher bald die ganze Kraterwand bedeckt und sogar die entferntesten Fumarolen erreicht. Im Verlaufe einiger Minuten verschwindet der Nebel wieder allmählich. Diese eigentümliche Erscheinung, welche die Besuchenden in Staunen setzt, hat noch keine Erklärung gefunden. Auch hier könnte eine chemische Verbindung Ursache der Erscheinung sein. Wahrscheinlicher jedoch ist die Nebelbildung auf eine Kondensation, bedingt durch die Gegenwart einer Flamme, zurückzuführen.

Nelson Foley.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Vereinigte Staaten von Amerika. Patentrecht. Bekanntlich hatte das noch heute gültige amerikanische Patentgesetz vom 3./3. 1897 bestimmt, daß für alle Patente, die vor dem 1./1. 1898 zur Einreichung gelangt waren, noch die Bestimmung des bisherigen Rechts geltend sein sollte, daß sie nämlich mit dem Ablauf des kürzesten ausländischen Patentess, das vor dem Datum der Erteilung des amerikanischen Patentess erteilt war, ihr Ende erreichten. Es konnte also für derartige Patente häufig der Fall eintreten, daß sie nur wesentlich kürzer als die allgemeine gesetzliche Dauer, welche 17 Jahre vom Datum der Erteilung an beträgt, in Kraft blieben. Nun bestimmt allerdings der Art. 4b der Brüsseler Zusatzakte zur Pariser Konvention, die für Amerika mit dem 14./9. 1902 in Kraft getreten ist, daß die Patente, die von den Angehörigen eines Unionstaates in den verschiedenen Unionsländern für eine Erfindung entnommen worden sind, von einander vollkommen unabhängig sein sollen, und daß diese Bestimmung alle diejenigen Patente mit umfaßt, die an dem Tage noch existierten, als diese Bestimmung in Kraft trat. Da nun das deutsche Reich am 1./5. 1903 der Pariser Konvention beigetreten ist, so würde diese Bestimmung an sich ohne weiteres auf alle amerikanischen Patente deutscher Reichsangehöriger Anwendung gefunden haben, die an dem genannten Datum noch in Kraft waren. Nach den Erfahrungen, die man mit der Anwendung dieser Unionsbestimmung in England gemacht hat, wo dieselbe bekanntlich glatt ignoriert wird, hätte man Zweifel hegen können, ob sich nicht auch die amerikanische Rechtsprechung auf einen ähnlichen Standpunkt stellen würde. Sehr erfreulicher Weise ist dies nicht der Fall; denn in einem Urteil des Richters Archbold in Sachen *Hennebique v. Myers*, 172 Fed. 879 ist inzwischen ausdrücklich festgestellt worden, daß durch die Bestimmung des Art. 4b der Pariser Konvention die erwähnte Vorschrift des amerikanischen Patentgesetzes solchen Patenten gegenüber, die von Angehörigen eines Unionstaates nachgesucht worden sind, außer Kraft gesetzt worden ist, so daß also die Patente der gekennzeichneten

Art die volle 17jährige Schutzdauer vom Erteilungstage ab genießen.

Diese wichtige Entscheidung dürfte eine große Zahl wertvoller, insbesondere auch chemischer Patente deutscher Erfinder betreffen, die an die Möglichkeit einer solchen Verlängerung ihrer Schutzrechte vielleicht gar nicht gedacht haben.

F. [K. 65.]

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Norwegen. Nach der unlängst veröffentlichten norwegischen Handelsstatistik für das Jahr 1908 belief sich der Gesamtwert des norwegischen Außenhandels auf 573,8 (1907: 590,7) Mill. Kronen; davon entfielen auf die Einfuhr 354,9 (361,6), auf die Ausfuhr 218,9 (229,1) Mill. Kr. Dem Gewichte nach belief sich die Einfuhr auf 3 700 000 (3 380 700), die Ausfuhr auf 3 086 300 (3 246 800) t. In den vorstehenden Ziffern sind schwedische Transitwaren nicht mit gerechnet. Die Ausfuhr schwedischer Eisenerze über Narvik betrug 1 517 827 (1 401 443) t i. W. von 15 178 300 (17 520 200) Kr.; davon wurden ausgeführt nach den Niederlanden 760 145 (763 256), nach Deutschland 375 642 (304 848) t. Am Warenverkehr mit Norwegen war Deutschland folgendermaßen beteiligt (in 1000 Kr.): Einfuhr 111 582 (101 386), Ausfuhr 37 482 (39 852). — Von Ein- und Ausfuhrwaren i. J. 1908 (1907) seien nach dem Werte in 1000 Kr. folgende genannt. Einfuhr: Steinkohlen, Koks und Preßkohlen 31 821 (30 281), Maschinen und Geräte 18 946 (19 305), Eisenwaren 17 393 (18 355), Öle 14 758 (11 954), Metalle, rohe und halb verarbeitete: Eisen und Stahl 13 079 (13 956), andere 3317 (4492), Fett und Talg usw. 9956 (8504), Zucker 9538 (8783), Kupferwaren 3185 (3116), Leinkuchen, Ölkuchen, Ölmehl 2881 (2619), Wein 2879 (2935), Farbstoffe und Farben 2754 (2504), Fabrikate von Talg, Öl, Gummi usw. 2512 (2206), Teer, Gummi, Harz usw. 2503 (2389), Spirituosen 2306 (2071), Papier und Papierwaren 2209 (2544), Kochsalz 2128 (2124), Zement 1529