

## Veränderlichkeit von Stickstoffverbindungen ( $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_3$ und $\text{NH}_3$ ) im Ostseewasser.

Von cand. phil. H. PILWAT.

(Eingeg. 18. Juli 1935.)

Aus der Seefischereistation Neukuhren (Samland) des Fischereiinstituts der Universität zu Königsberg, Pr.

Aus dem Süßwasser liegen einige ältere Untersuchungen über die Veränderungen von Stickstoffverbindungen und ihre Ursachen vor (1a). Anlässlich von Nährstoffuntersuchungen in der Ostsee war es notwendig festzustellen, wie schnell und in welchen Ausmaßen die im Seewasser hauptsächlich vertretenen Verbindungen des Stickstoffs ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_3$ ) Veränderungen während eines längeren Transportes oder Stehenlassens unterworfen sind. Für den Ab- bzw. Aufbau der einzelnen Stoffe können wohl hauptsächlich biologische Vorgänge verantwortlich gemacht werden. Es wurden 2 Untersuchungen vorgenommen, von denen sich der erste Versuch im Mai über 21,5 h ausdehnte, während der zweite, im Oktober, über 24 h lief. Das Seewasser stammte aus Küstennähe (Samlandküste) und hat wahrscheinlich durch Einschwemmungen vom Lande eine Erhöhung des Gehalts an Stickstoffverbindungen erfahren. Der Salzgehalt betrug bei Versuch I 6,82%, bei Versuch II 6,24%. Die Untersuchungen erfolgten nach den bekannten colorimetrischen Verfahren:  $\text{NO}_2$  nach Griess-Ilosvay mit  $\alpha$ -Naphthylamin-Sulfanilsäure (4),  $\text{NO}_3$  nach Harvey (5) mit reduziertem Strychnin, Schwefelsäure und  $\text{NH}_3$  nach Buch (1,2), nach Auffällung mit Bariumchlorid und Carbonatlauge mit Nessler's Reagens.

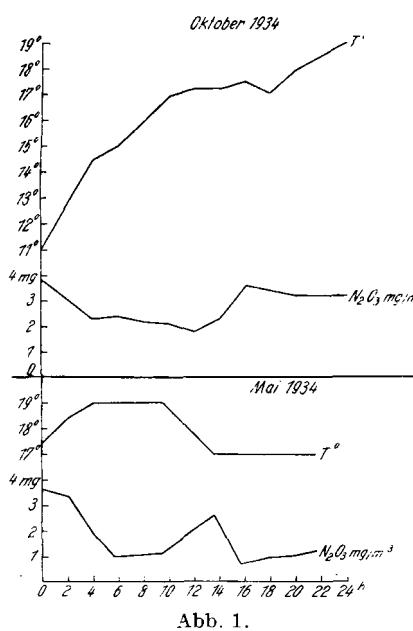


Abb. 1.

die Temperatur des Laboratoriums auch die Nitrit-Kurve gleichmäßiger verläuft. Die nitrifizierenden bzw. denitrifizierenden Bakterien müssen bei einer gewissen Temperatur optimale Bedingungen vorfinden. Tritt eine Erhöhung bzw. ein Abfall der Temperatur ein, so muß das Seewasser der einen oder der anderen Gruppe günstigere Lebensbedingungen bieten, was schlagartig in der Nitritkurve zum Ausdruck kommt. Nach 20 h hat scheinbar diese auf- bzw. abbauende Tätigkeit der Bakterien ihre Grenze erreicht. Vielleicht spielt hier auch das Licht eine Rolle, denn während Stunde 1—12 bei Tageslicht untersucht wurden, herrschte bei Stunde 12—24 Dunkelheit. Trotz langsamen Anstiegs der Nitritwerte gegen Ende der Untersuchungen wird aber der hohe Anfangswert in beiden Untersuchungen nicht wieder erreicht, so daß man, wenn man Nitrituntersuchungen nicht sofort oder aber spätestens nach 2 h vornehmen kann, immer mit einem Fehler von etwa 50% zu rechnen hat, womit derartige Untersuchungen wertlos werden. Es wäre hier an der Zeit, geeignete Konservierungsmethoden

zu finden, vor allem, da ja bei Untersuchungen mit kleinen Fahrzeugen die Proben immer erst nach einem weit größeren Zeitraum als 2 h zur Verarbeitung gelangen werden.

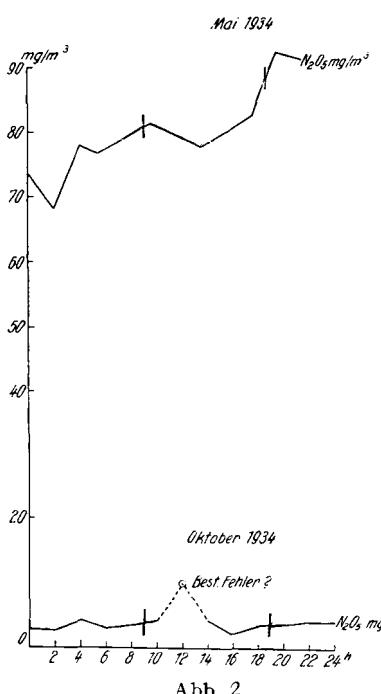


Abb. 2.

bewahrt und war daher im gleichen Medium während der ganzen Dauer des Versuchs nur den Lichtunterschieden zwischen Tag und Nacht unterworfen. Diese Lichtunterschiede scheinen auf die Tätigkeit der nitrifizierenden bzw. denitrifizierenden Bakterien beim Oktoberversuch ohne Einfluß gewesen zu sein, denn die bei Tagesbeleuchtung (1.—10. h) erwarteten Schwankungen im Nitratgehalt blieben aus. Vom Anfang bis zum Ende des Versuchs verläuft die Nitratkurve (Oktober) innerhalb für den Nitratgehalt noch erträglicher Grenzen recht geradlinig. Die Tätigkeit der Bakterien scheint erst nach einem späteren Zeitpunkt als 24 h fühlbar zu werden. Es ist jedenfalls für Nitratbestimmungen mit geringem  $\text{NO}_3$ -Gehalt eine solche Eile wie bei Nitritbestimmungen nicht nötig, wenn sich auch auf Nitrat zu untersuchende Proben, wenn sie längere Zeit stehen, so erheblich verändern können, daß eine Konservierung mit 3%iger  $\text{HgCl}_2$ -Lösung unvermeidlich ist.

Der jahreszeitliche Unterschied in den Nitratwerten ist sehr beträchtlich. Während die Werte im Mai um etwa 80 mg/m<sup>3</sup> als Mittelwert schwanken, sind die Werte im Oktober infolge des Sommerverbrauchs der Organismen auf etwa 3,0 mg/m<sup>3</sup> gesunken. Eine Verfolgung der biologischen Vorgänge in dieser Zeitspanne Mai—Oktober müßte eine starke Wucherung der Organismen im Mai und ein plötzliches Absterben im Oktober infolge Mangels eines unbedingt zum Leben nötigen Nährstoffes ergeben. Der langsame, aber stetige Anstieg der Nitratkurve im Mai ist ohne Zweifel auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen. Temperaturbeeinflussung kann hier nicht die Ursache der Schwankungen sein, aber es scheint, als ob die Tätigkeit der Bakterien bei Tageslicht (Abb. 2.) weit stärker ist als in der Dunkelheit, was die Schwankungen zu Anfang und Ende der Nitratkurve für Mai beweisen könnten. Ist der Nitratgehalt eines Wassers hoch, so ist eine Konservierung der Proben also angebracht.

Nitrates scheinen den großen Schwankungen, denen Nitrite unterliegen, nicht unterworfen zu sein. (Abb. 2.) Bei dem weitaus größeren Gehalt des Seewassers an Nitraten spielen Schwankungen von 2—3 mg/m<sup>3</sup> kaum eine Rolle, vor allem auch deshalb, weil bei der etwas ungenauerer Bestimmung der Nitrat diese Werte noch innerhalb der Fehlertoleranz liegen. Eine Abhängigkeit der Nitratschwankungen von der Temperatur läßt sich, wie Abb. 2 (vgl. Abb. 1) zeigt, nicht nachweisen. Das Untersuchungswasser wurde in einer braunen Glasflasche auf-

Ähnlich den Nitratwerten sind auch die Ammoniakwerte Schwankungen unterworfen. Die Zersetzung der organischen Substanz geht zunächst so schnell vor sich, daß innerhalb ganz kurzer Zeit 100- und mehr prozentige Schwankungen im  $\text{NH}_3$ -Gehalt auftreten können.

Gewisse Beruhigungen treten nach einiger Zeit in der Kurve auf, werden aber im Oktober wieder durch erneute Schwankungen abgelöst. Die Temperatur ist auf die Ammoniakbestimmung ebenso wie auf die Nitratbestimmung ohne Einfluß (vgl. Abb. 1). Ammoniakproben müssen also sofort untersucht werden.

Recht interessant ist noch ein Vergleich der Anfangswerte für Nitrat mit denen für Ammoniak. Ist der Nitratgehalt im Mai infolge noch nicht genügenden Verbrauchs durch die

Organismen hoch, so ist der Ammoniakgehalt verhältnismäßig niedrig. Wegen des stark im Aufblühen begriffenen tierischen und pflanzlichen Lebens kann sich das Zersetzungprodukt Ammoniak nicht bilden. Ist dagegen im Oktober wahrscheinlich schon längere Zeit die Vegetationsperiode im Abklingen, so bildet sich recht schnell Ammoniak. Wir haben also im Oktober ein Minimum im Nitratgehalt, dafür ein Maximum im Ammoniakgehalt. Im Mai ist das Umgekehrte der Fall. Dieses sich im Winter sehr stark bildende  $\text{NH}_3$  wird dann wahrscheinlich von den Bakterien über  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}_3$  oxydiert, so daß das Ammoniak als Nitrat wieder in den Lebensprozeß eingeschaltet wird. Eine direkte Aufnahme von  $\text{NH}_3$  durch die Organismen kommt wohl nicht in Frage.

#### Zusammenfassung.

Es wurden 2 über 21,5 bzw. 24 h laufende Versuche zwecks Feststellung der Veränderung von Stickstoffverbindungen im Seewasser gemacht.

### VERSAMMLUNGSBERICHTE

#### Forschungs- und Beratungsstelle für Sperrholz. Sitzung des Ausschusses für Oberflächenbehandlung am 19. Juni 1935 in Berlin<sup>1)</sup>.

In der vierten Versuchsreihe, betr. den Feuchtigkeits- und Bewitterungsschutz von Holz und Sperrholz, zeigten sich trotz der gleichartigen Behandlung recht erhebliche Unterschiede zwischen den einzelnen Holzarten. Besonders auffällig war das Verhalten verschiedener befeuchteter Kiefernplatten. Bei der Untersuchung fand Prof. Liese, daß sich zwischen Holz und Anstrich während der einjährigen Feuchtlagerung Pilze gebildet hatten, die später zu wuchern anfingen. Dadurch traten dann Risse in dem Anstrich ein, und von hier ging die Zerstörung des Farbfilm weiter. Bei den Anstrichen handelte es sich um Nitrolacke.

Die fünfte Versuchsreihe umfaßt 31 Anstrichsysteme für die Bewitterung und 30 Anstrichsysteme für die Befeuchtung (im Laboratorium). Die Durchführung der Versuche erfolgt

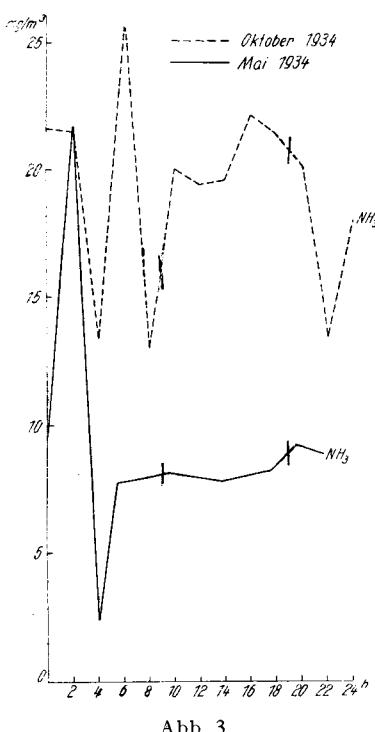


Abb. 3.

Es wurde festgestellt, daß sich in nicht konservierten Wasserproben sowohl  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_3$  recht stark und recht schnell verändern. Der Nitritgehalt sinkt mit der Versuchsdauer. Das Sinken des Nitritgehalts steht in Zusammenhang mit dem Ansteigen der Wassertemperatur. Der Nitratgehalt bleibt, wenn Nitrat nur wenig vertreten ist, fast gleich. Bei größerem Gehalt des Wassers an Nitrataten steigt die Kurve mit der Versuchsdauer. Der Ammoniakgehalt schwankt sowohl nach der positiven wie auch nach der negativen Seite während der Versuchsdauer recht stark.

#### Literaturverzeichnis.

- (1a) A. Willer, Experimentelle Studien zur Salpeterdüngung in Teichen, Fisch.-Ztg. **18**, [1915], A. Willer, Verhalten des Salpeters in Teichen. Z. Fisch. N. F. **4**, [1919], K. Lantzsch, Stickstoffumsetzung im Gewässer, Allg. Fisch.-Ztg. **20**, [1921]. Eingehende Betrachtungen über die Vorgänge siehe H. Fischer, Naturwissenschaftliche Grundlagen des Pflanzenbaues und der Teichwirtschaft. Ulmer, Stuttgart, dann auch noch Wielenbacher Versuche, Allg. Fisch.-Ztg. 1912 ff.
- (1) K. Buch, Rapp. et proc. verb. Cons. Int. **53**, 36 [1929]. —
- (2) K. Buch, Havsforskningsinst. Skrift **18**, 1 [1923]. —
- (3) F. Gessner, Naturwiss. **21**, 649 [1933]. — (4) P. Griess, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 427 [1879]. — (5) H. W. Harvey, J. mar. biol. Assoc. Plymouth I. T. **14**, 71 [1927]; II. T. **15**, 183 [1928]. — (6) A. P. Orr, J. mar. biol. Assoc. Plymouth **14**, 55 [1926]. — (7) H. Wattenberg, Annalen d. Hydrographie usw. **59**, 95 [1931]. — (8) R. Witting, Oefv. af Finska Vet. Soc. Förh. **56**, 1 [1914]. — (9) K. Brandt, Wiss. Meeresunters. N. F. **20**, 203 [1927]. — (10) K. Brandt, Wiss. Meeresunters. N. F. 1. T. **4**, 2. T. **6**, 3. T. **18**. — (11) K. Brandt, Rapp. et proc. verb. Cons. Int. **53**, 1 [1929].

[A. 74.]

#### Berichtigung.

#### Neuere Anschauungen und Arbeiten auf dem Gebiete der Extraktion, Schwellung und Hydrierung der Steinkohle.

Von Dr. E. Moehrle<sup>1)</sup>.

Wir werden darauf aufmerksam gemacht, daß die in der oben erwähnten Arbeit mehrfach gebrachte Bezeichnung „Bakelite“ warenzeichenrechtlich geschützt ist und daher als Trivialbezeichnung für Phenolformaldehydkondensationsprodukte nicht ohne Genehmigung der Bakelite Gesellschaft benutzt werden darf. Damit ist gleichzeitig gesagt, daß mit den in dieser Arbeit genannten Produkten nicht ausschließlich die Bakelite-Erzeugnisse der Bakelite Gesellschaft gemeint sind.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **48**, 509 [1935].

in der gleichen Weise wie früher, jedoch erstrecken sich die neuen Arbeiten auf Buche, Erle und Pappel. Außerdem wird durch eine Reihe von Vergleichsproben der Anschluß an die früheren Arbeiten gewährleistet. Zu den früheren Bewitterungsstellen kommen drei neue hinzu, nämlich die Bäuerliche Werksschule Andernach, das Holztechnikum Rosenheim und das Nordseelager Klappholttal auf Sylt. Der neue Versuch umfaßt ungefähr 2500 Proben. In dem Bestreben, einen möglichst elastischen Anstrich zu schaffen, waren einige der beteiligten Firmen offenbar zu weit gegangen. Infolgedessen waren nach den bisherigen Beobachtungen mehrere der Anstriche den mechanischen Beanspruchungen nicht gewachsen.

Eine weitere Reihe von Versuchen befaßte sich mit der **Oberflächenbehandlung (Porenfüllung) von Gabelflächen**. An dem Versuch, der an drei verschiedenen Stellen vorgenommen wurde, waren 21 verschiedene Porenfüller beteiligt. Zehn Porenfüller waren nur für Öllack, 8 für Nitrolack und 3 für beide Lackierungen bestimmt. Zu diesen 21 Porenfüllern gehörten 19 verschiedene Öllacke und 14 verschiedene Nitrolacke. Die Porenfüller und die Materialien für die Anstriche wurden von den Lackfabriken eingesandt, die Oberflächenbehandlung, Aufbewahrung und spätere Be-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu den Bericht, diese Ztschr. **48**, 341 [1935].