

Enthält die Grundluft Ammoniak?

Von

Ludwig Rinck.

(Vorgetragen am 12. Juli 1880).

Nachdem v. Pettenkofer durch seine Untersuchungen über die Verbreitungsart der Cholera in Indien bewiesen hatte, dass der Boden, beziehungsweise die in demselben vor sich gehenden, noch unbekanntem Prozesse in einem wesentlichen Zusammenhange mit jenen Epidemien stehen, begann er im Jahre 1870 die Bodenluft zu untersuchen und bestimmte hier zuerst den Kohlensäuregehalt der Grundluft in verschiedenen Tiefen und zu verschiedenen Zeiten. Seine erste Versuchsreihe, welche sich von Ende September 1870 bis Mitte November 1871 erstreckte, ergab, dass die Kohlensäuremenge des Bodens von der Tiefe nach der Oberfläche hin ziemlich constant abnimmt, und nur in den obersten Schichten, wo sie zu sehr dem Einfluss von plötzlichen Aenderungen in der Temperatur und Windstärke der Atmosphäre ausgesetzt ist, grössere Schwankungen erleidet. Nach Ablauf eines Jahres zeigte die Zusammenstellung der mittleren Werthe für jeden einzelnen Monat, dass während der (Wintermonate) kälteren Monate, von Oktober bis April in 4 und in 1 $\frac{1}{2}$ Meter Tiefe der Kohlensäuregehalt der Grundluft, von der vorher erwähnten absoluten Verschiedenheit abgesehen, ein ziemlich gleichmässig geringer war, während derselbe in den warmen Monaten von Mai bis August sehr rasch, und zwar auch wieder in beiden Tiefen, bis zu einer beträchtlichen Höhe anstieg, um dann von Mitte September an wieder eben so steil und tief abzufallen. Diesen bedeutenden Unterschied des Kohlensäuregehaltes der Grundluft in den einzelnen Monaten leitete v. Pettenkofer von der verschieden starken Ventilation der Bodenluft ab ¹⁾.

1) Zeitschr. f. Biologie Bd. 7 S. 417.

„Im Winter ist der Kohlensäuregehalt der Grundluft nicht bloß deshalb viel geringer als im Sommer, weil vielleicht bei niedriger Temperatur weniger Kohlensäure gebildet wird, sondern auch weil die über dem Boden liegende schwerere Winterluft die wärmere Grundluft mehr verdrängt; und im Sommer sammelt sich mehr Kohlensäure im Boden, nicht nur weil vielleicht mehr erzeugt wird, sondern auch weil die darüber befindliche Atmosphäre wärmer und leichter, als die Grundluft ist, und diese viel weniger verdrängt und fortführt“.

Es handelte sich nun darum, die Quelle dieser Kohlensäureentwicklung zu finden.

Da wies denn v. Pettenkoffer nach, dass die Kohlensäure der Grundluft nicht von dem Grundwasser an die darüber befindliche Luft abgegeben wird, sondern in den oberhalb des Grundwassers gelegenen Bodenschichten durch die Zersetzung thierischer und pflanzlicher Stoffe gebildet wird.

Dass in Wirklichkeit die Kohlensäuremenge des Bodens von der Intensität dieser Prozesse im Boden abhängig ist, zeigen sehr deutlich die beiden Parallelversuchsreihen von Fleck¹⁾. Dieser erhielt bei der ersten Versuchsreihe im Dresdener botanischen Garten, von Juni bis November 1872, in einer Tiefe von sechs Metern im Mittel 51 pro mille Kohlensäure; dagegen bei einer Versuchsreihe, welche auf einem mit Föhren bewachsenen und seit sehr langer Zeit ungedüngten Sandhügel auf dem rechten Ufer der Elbe in derselben Zeit und in derselben Tiefe angestellt wurde, fand er nur einen Kohlensäuregehalt von 4,16 pro mille (als Mittelwerth).

Zugleich fand Fleck bei seinen Versuchen im botanischen Garten, dass mit der Zunahme der Kohlensäuremenge von oben nach unten der Sauerstoffgehalt der Grundluft abnahm, ein sicherer Beweis dafür, dass die Kohlensäure im Boden wirklich durch Oxydationsprozesse organischer Substanzen bedingt ist.

So sprechen denn die Thatssachen, welche wir durch v. Pettenkoffers Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Grundluft kennen, dafür, dass die Menge der in der Bodenluft enthaltenen Kohlensäure zugleich einen Massstab abgiebt für die Grösse der Verunreinigung des Bodens durch animalische und vegetabilische Substanzen.

1) Zeitschr. f. Biologie Bd. 9 S. 254—257.

Es fragt sich nun, ob diese in der Grundluft vorkommende Kohlensäure sämmtlich freie Kohlensäure ist.

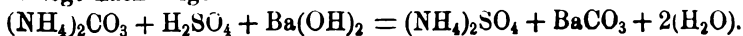
Da nämlich im Boden viele organische Substanzen zerfallen, welche Stickstoff enthalten, so wäre es möglich, dass diese stickstoffhaltigen Verbindungen bei ihrer Zersetzung nicht blos salpetersaure und salpetrigsaure Salze bilden, sondern dass dabei auch Ammoniak entsteht. Dieses würde sich dann wohl nicht als freies Ammoniak finden, sondern sich mit einem Theile der freien Kohlensäure zu kohlen-saurem Ammoniak verbinden, und müsste ebenfalls, wie die Kohlensäure allein, bei der Durchleitung durch Barytwasser einen weissen Niederschlag von kohlen-saurem Baryt bilden.

Ich stellte mir also auf Veranlassung des Herrn Professor Rosenthal und des Herrn Privatdocenten Dr. Th. Weyl die Aufgabe, zu untersuchen, ob neben der freien Kohlensäure auch Ammoniak in der Grundluft sich findet, und wenn dies der Fall ist, weiter nach den Bedingungen, resp. Prozessen zu suchen, durch welche der etwaige Ammoniakgehalt der Grundluft verändert wird.

Ehe ich aber zur Untersuchung der Grundluft selbst überging, stellte ich zuvor mehrere Vorversuche an, um aus denselben womöglich zu ersehen, welches Material als Quelle des kohlen-sauren Ammons anzusehen sei.

I. Versuch.

Um zu sehen, ob das in der Grundluft etwa enthaltene Ammoniak nicht etwa vom Boden zurückgehalten wird, wurde in eine kupferne, luftdicht verschlossene, und mit feinem Kies gefüllte Flasche eine sehr verdünnte Lösung von kohlen-saurem Ammoniak gegossen und durch das Gefäss ein Luftstrom geleitet, welcher vor seinem Eintritt in das Kupfergefäss durch zwei, mit verdünnter Schwefelsäure und mit Barytwasser gefüllte Flaschen ging. Dieselben mussten Spuren von Ammoniak und Kohlensäure, welche sich in der Luft des Laboratoriums befinden konnten, zurückhalten. Der so gereinigte Luftstrom strich, nachdem er das Gefäss verlassen hatte, wiederum, erst durch eine gemessene Menge titrirter Schwefelsäure, dann durch Barytwasser. Auf diese Weise wurde das durch den Luftstrom mitgerissene kohlen-saure Ammoniak zerlegt nach folgender Formel:



Die Durchleitung des Luftstroms geschah mit Hilfe einer Wasserluftpumpe, der Versuch dauerte ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde.

Am Ende des Versuchs hatte die Acidität der titrirten Schwefelsäure abgenommen, in der Barytwasserflasche befand sich ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Der Versuch zeigt also, dass das kohlensaure Ammoniak von dem Boden nicht zurückgehalten wird.

Die Quellen des Ammoniaks in der Grundluft konnten nun sein:

- 1) thierische N-haltige
 - 2) pflanzliche N-haltige
- } Substanzen.

Von dieser Voraussetzung ausgehend wurden nun folgende Versuche angestellt. Ein Zinkkasten von 50 cm Höhe und quadratischem Querschnitt, dessen Seite 21 cm lang ist, wurde mit Kies gefüllt, so zwar, dass, um die Beschaffenheit des natürlichen Bodens möglichst nachzuahmen, die obersten Schichten aus sehr feinem Sand bestanden, während nach unten hin immer gröberer Kies folgte. Als Deckel des Kastens diente eine 8 cm hohe Zinkkappe von ebenfalls quadratischem Querschnitt, dessen Seite um so viel kürzer war als die des Kastens, dass der Deckel genau in die obere offene Fläche des Kastens hineinpasste und hier luftdicht festgekittet werden konnte. An dem so geschlossenen Kasten befanden sich drei Oeffnungen, die erste in dem Deckel zum Einfüllen der bei den Versuchen verwandten Flüssigkeiten, die zweite an der unteren Fläche des Kastens, zum Abfluss der betreffenden Flüssigkeiten, und die dritte an der Vorderfläche des Kastens in deren unterem Viertel; durch diese letztere wurde die Luft aus dem Kasten ausgesogen¹⁾.

II. Versuch.

Es werden nun am 23. November 1879 in den Zinkkasten 5 Liter von in alkalischer Gährung begriffenem Harn gegossen. Die Elüssigkeit verbleibt 24 Stunden lang in dem Kasten, und wird am 24. November durch das in der Bodenöffnung befindliche, und bis dahin verschlossene Rohr abgelassen. Am folgenden Tage wurde nun, wieder unter den im ersten Versuch angegebenen Cautelen, eine unbestimmte Menge Luft zum qua-

1) Alle drei Oeffnungen wurden während der Versuche mit Kautschukstopfen verschlossen.

litativen Nachweis des Ammoniak mittelst der Wasserluftpumpe durch den Zinkkasten gesogen, und durch Nessler's Reagens durchgeleitet. Vor dem Nessler'schen Reagens war noch eine leere Flasche eingeschaltet, um die von dem Luftstrom aus dem Kasten mitgerissene Flüssigkeit, die dort noch zurückgeblieben war, aufzufangen. Nach längerem Durchleiten der Luft war in Nessler's Reagens eine ziemlich starke braunrothe Fällung, in der darauffolgenden Flasche mit Aetzbaryt ein reichlicher weisser Niederschlag entstanden.

Um nun den Ammoniakgehalt der in dem Zinkkasten befindlichen Luft auch quantitativ zu bestimmen, wurden an demselben Tage mittelst eines Gasometers langsam 10 Liter Luft durch den Zinkkasten gesogen. Das Ammoniak wurde bestimmt durch eine hinter dem Kasten eingeschaltete titrirte Schwefelsäure.

Vor dem Versuche bedurften von dieser Schwefelsäure zu ihrer Neutralisation:

$$10 \text{ cbc } \text{H}_2\text{SO}_4 = 24 \text{ cbc } \text{NaOH}.$$

Nach der Durchleitung von 10 Liter Luft:

$$10 \text{ cbc } \text{H}_2\text{SO}_4 = 22,25 \text{ cbc } \text{NaOH}.$$

Es wurden also während des Versuchs 1,75 cbc Schwefelsäure durch Ammoniak neutralisirt.

Dieser Versuch wurde am 8. Dezember Nachmittags wiederholt, und es entsprachen diesmal nach Durchleitung von 10 Liter Luft:

$$10 \text{ cbc } \text{H}_2\text{SO}_4 = 23,2 \text{ cbc } \text{NaOH}.$$

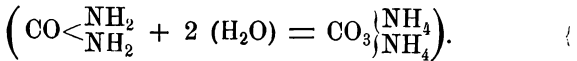
Es wurden also diesmal bei der Durchleitung der Luft blos 0,8 cbc der Schwefelsäure durch Ammoniak neutralisirt.

Diese Verschiedenheit des Ammoniakgehaltes bei beiden Versuchen rührt wohl zum grossen Theil daher, dass bei diesen Versuchen als blossen Vorversuchen auf Temperatur, Barometerstand, und besonders auf die gleiche Geschwindigkeit bei der Durchleitung der Luft keine Rücksicht genommen wurde, und die Durchleitung im zweiten Versuch eine schnellere war, als im ersten.

Zugleich wurde in diesem und den folgenden Versuchen die durchgeleitete Luft auf Schwefelwasserstoff geprüft, indem dieselbe durch eine Flasche mit Natronlauge geleitet wurde; Schwefelwasserstoff bildet mit der Natronlauge Schwefelnatrium, und dieses gibt mit Nitroprussidnatrium eine violette Färbung.

Bei den letzten Versuchen ergab diese Prüfung auf Schwefelwasserstoff ein negatives Resultat.

Jedenfalls liess dieser Versuch erwarten, dass sich auch im Boden aus dem Harnstoff unter dem Einflusse niederster Organismen kohlen-saures Ammoniak bilden würde:



Dieser Körper müsste sich dann bei der Aspiration der Grundluft nach der in diesen schematischen Versuchen angewandten Methode leicht nachweisen lassen.

III. Versuch.

Nachdem nun der Zinkkasten mit einer sehr grossen Menge Wasser so lange durchspült worden war, bis nicht nur die durchgeleitete Luft, sondern auch das abfliessende Waschwasser mit Nessler's Reagens keine Ammoniakreaction mehr zeigte, wurden in denselben am 8. Januar 1880 etwa fünf Liter einer jauchigen Flüssigkeit gegossen, welche aus dem langsam fliessenden, sehr schmutzigen Inhalte eines Grabens entnommen war. Die Jauche blieb bis zum 12. Januar in dem Kasten, und wurde an diesem Tage grösstentheils wieder abgelassen. Am 14. Januar wurde wieder mit Hülfe der Wasserluftpumpe etwa 30 Minuten lang Luft durch den Kasten gesogen, und es zeigte sich keine Spur von Trübung in Nessler's Reagens.

Ebenso ergaben weitere 3 Versuche

am 19. Januar (1 Stunde Dauer),

am 21. Januar ($\frac{3}{4}$ Stunde Dauer),

am 2. Februar ($\frac{3}{4}$ Stunde Dauer)

ein vollständig negatives Resultat. Schwefelwasserstoff war ebenfalls nicht nachzuweisen.

Es scheint also, dass diese schmutzigen, lange stehenden Pfützen, in denen doch auch Zersetzungen organischer Substanzen, besonders niederster Organismen, stattfinden, gar keinen, oder jedenfalls nur einen sehr minimalen Einfluss auf den Ammoniakgehalt des unter ihr und in ihrer Umgebung befindlichen Bodens haben werden.

IV. Versuch.

Am 28. Januar 1880 wurde ein halbes Pfund Pferdefleisch fein zerhackt und mit etwa 5 Liter Wasser, dem einige Cubik-

centimeter einer faulenden Fleischextractlösung zugefügt waren, übergossen. Am 2. Februar roch dieses Infus, welches bis dahin immer in der Nähe des geheizten Ofens gestanden hatte, stark faulig. Es wird daher an demselben Tage sammt dem fein zerhackten Fleisch in den vorher sorgfältig durchspülten Zinkkasten eingefüllt und bleibt in demselben bis zum 11. Februar; dann wird die Flüssigkeit wieder abgelassen. Ein an demselben Tage angestellter Versuch von etwa 20 Minuten Dauer zeigte noch keine deutliche Ammoniakreaction mit Nessler's Reagens. Bei den folgenden Versuchen am 16. und 23. Februar (von je $\frac{1}{2}$ Stunde Dauer) blieb das Resultat zunächst das gleiche. Da der Geruch der aus dem Kasten angesogenen Luft die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff vermuthen liess, so wurde dieselbe durch eine Flasche mit Natronlauge geleitet, und in der That liess sich in letzterer durch Nitroprussidnatrium der Schwefelwasserstoff deutlich constatiren. Es wurde daher bei dem am 26. Februar angestellten Versuche von $\frac{1}{2}$ Stunde Dauer vor Nessler's Reagens eine Flasche mit Natronlauge eingeschaltet, und es entstand nun eine schwache, aber deutliche Ammoniakreaction.

Es wurde demnach bei der Fäulniss des Fleisches sehr wenig freies oder kohlen saures Ammoniak gebildet und deshalb auch von einer quantitativen Bestimmung desselben bei diesem Versuche abgesehen.

V. Versuch.

Um schliesslich zu sehen, ob auch bei der Fäulniss vegetabilischer Substanzen freies, resp. kohlen saures Ammoniak gebildet wird, wurde am 8. Juni ein Gemenge von fein zerschnittenem Salat und Kohlgemüse mit etwa 2 Liter Wasser und einigen cbc eines faulenden Fleischinfuses übergossen und in einer offenen Flasche an einem sonnigen Platze im Hofe des Laboratoriums aufgestellt. Unter täglichem Zusatz von etwas Wasser zum Wiederersatz für das inzwischen verdunstete ging der Inhalt der Flasche ziemlich rasch in Fäulniss über, und wurde am 19. Juni in den Zinkkasten gegossen. Derselbe war nach dem letzten Versuche sehr sorgfältig gereinigt und mit frischem Kies, wie vorher, gefüllt worden. Die Flüssigkeit wurde am 22. Juni wieder abgelassen und am 24. Juni wurde mittelst der Wasserluftpumpe Luft durch den Kasten gesogen und durch vorgelegtes

Nessler'sches Reagens geleitet. Nach einer etwa 1-stündigen Durchleitung der Luft zeigte sich in Nessler's Reagens noch keine ausgesprochene Fällung.

Ungefähr das gleiche Resultat ergab ein zweiter Versuch, welcher am 26. Juni angestellt wurde, und ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden dauerte. Am 2. Juli wurde ein dritter Versuch von etwa einer Stunde Dauer angestellt. Dabei entstand nun in dem vorgelegten Nessler'schen Reagens allmählig eine, nicht sehr starke, gelblich-braune Trübung, welche wohl durch Ammoniak bedingt sein wird.

Am 28. Juni war auch die Luft des Zinkkasten auf Schwefelwasserstoff untersucht worden. Nach $1\frac{3}{4}$ stündiger Durchleitung zeigte die vorgelegte Natronlauge mit Nitroprussidnatrium keine Schwefelwasserstoffreaction.

Es scheint also aus diesen letzten Versuchen hervorzugehen, dass bei der Fäulniss vegetabilischer Substanzen vielleicht gar kein oder nur äusserst wenig freies Ammoniak gebildet wird.

Es haben also diese an einem Modell angestellten, schematischen Versuche ergeben, dass bei der Fäulniss im Boden unter genügendem Luftzutritt aus pflanzlichen und thierischen Stickstoff-haltigen Substanzen zugleich mit Kohlensäure unter Umständen auch Ammoniak gebildet wird, vorausgesetzt, dass die bei diesen Versuchen künstlich geschaffenen Verhältnisse auf den natürlichen Boden und die in demselben vor sich gehenden Prozesse einfach übertragen werden können.

Es kam daher jetzt darauf, das Ammoniak in der Grundluft selbst nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke wurde nach dem Vorgange v. Pettenkofer's¹⁾ in dem Hofe des physiologischen Instituts ungefähr $2\frac{1}{2}$ Meter von der Mauer des Institutsgebäudes entfernt der Boden in der Ausdehnung von etwa 1 Quadratfuss bis zur Tiefe von $\frac{1}{2}$ Meter ausgehoben. In diesem Schacht wurden zwei eiserne Gasröhren (1zöllige), welche unten durch massive eiserne Coni verschlossen waren und dicht über diesem Verschluss seitlich von mehreren Oeffnungen durchbohrt waren, eingerammt. Die eine derselben war 1 m, die andere $3\frac{1}{2}$ m lang, so dass also die Oeffnungen derselben, durch welche die Grundluft angesogen werden sollte, 1,5 m bzw. 4,0 m unter der Bodenoberfläche lagen.

1) Zeitschrift für Biologie Bd. 7 S. 396—399.

Von diesen Eisenröhren wurden Bleiröhren nach der Mauer des Gebäudes hin und durch dieselbe in das Laboratorium hineingeleitet. Der ausgehobene Schacht wurde mit Sandstein ausgemauert, so dass über den Ort, wo die Röhren eingerammt waren, eine quadratische, durch eine Platte verschliessbare Oeffnung von etwa 35 cm Seite offen blieb. Von den beiden Röhren wird die eine, 4,0 m tiefe, als Röhre A, die andere, 1,5 m tiefe, als Röhre B bezeichnet werden.

Die Stelle im Boden, an welcher die Luft angesogen werden sollte, war so gewählt, dass sie so ziemlich die normale, d. h. die in der Umgegend von Erlangen vorherrschende sandige Bodenbeschaffenheit zeigte, und ebenso möglichst unabhängig war von äussern Einflüssen, welche auf den etwa bestehenden Ammoniakgehalt der Grundluft nach der einen oder andern Richtung hin einwirken könnten.

Der Boden liegt seit langer Zeit brach, ist nicht inficirt, besonders lange nicht gedüngt; die Abtritte ferner sind von dieser Stelle 22 Meter entfernt, die Grube ist sorgfältig in Cement gemauert und am Grunde sowohl wie an den Seiten auf das vollkommenste mit eingestampftem Thon umgeben, so dass keine Flüssigkeit aus der Grube in den Boden eindringen kann; sie sind also wohl ohne Einfluss auf diese Stelle des Bodens; endlich — die Abwässer des Laboratoriums werden in gläsernen Steingutröhren in der entgegengesetzten Richtung nach der Strasse hin fortgeleitet, so dass an der Stelle, wo die Röhren in die Tiefe gehen, keinerlei Verunreinigung stattfindet.

Die beiden ersten Versuche wurden zum Zwecke des qualitativen Nachweises von Ammoniak angestellt. Es wurde daher am 1. Mai Vormittags von 11 Uhr bis Nachmittags 2 $\frac{1}{2}$ Uhr aus der Röhre A mittelst der Wasserluftpumpe Luft angesogen, welche durch Nessler's Reagens gehen musste. Es zeigte sich bald eine anfangs sehr schwache, später aber immer deutlicher sichtbare Trübung, die zuletzt in einen deutlichen Niederschlag überging.

Derselbe Versuch wurde Nachmittags von 2 $\frac{3}{4}$ Uhr bis 6 $\frac{1}{4}$ Uhr an der 1 $\frac{1}{2}$ Meter tiefen Röhre B angestellt, und ergab dieselbe Trübung und denselben Niederschlag, wie bei der Röhre A; in beiden Versuchen wurde die Menge der angesogenen Luft nicht gemessen. Doch liess die langsame Entstehung und die geringe Menge des Niederschlags, welche sich bei diesen 3 $\frac{1}{2}$

Stunden dauernden Versuchen bildete, schon voraussehen, dass die folgenden quantitativen Versuche nur einen sehr geringen Ammoniakgehalt der Grundluft ergeben würden, der in keinem Verhältniss steht zu der Kohlensäuremenge, welche in der Bodenluft vorhanden ist.

Bei den folgenden Versuchen wurde nun das Ammoniak quantitativ bestimmt und wurde dazu eine Normalschwefelsäure benützt, von welcher ein Cubikcentimeter genau einem Cubikcentimeter Natronlauge entsprach. Ein Cubikcentimeter der letzteren entsprach 0,017 gr Ammoniak. Da ich in folgenden Versuchen aber nicht blos dem Gewichte nach, sondern hauptsächlich dem Volumen nach das Ammoniak bestimmen wollte, so musste ich das Gewicht eines Liter Ammoniak bei 0° C. und 760 mm Barometerstand kennen. Dieses ist nun von den verschiedenen Autoren verschieden gross angegeben; ich habe daher zu den folgenden Berechnungen den in der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut ¹⁾ angegebenen Werth benützt. Darnach wiegt ein Liter Ammoniak bei Normaltemperatur und -druck 0,7752 gr.

Die ersten Versuche wurden nun derart angestellt, dass durch einen ganz mit Wasser gefüllten Gasometer Luft aus den Röhren angesogen wurde, deren Quantität durch Abmessen des aus dem Gasometer abfliessenden Wassers gemessen wurde. Doch traten mehrmals Unregelmässigkeiten im Abflusse des Wassers ein, so dass die Quantität der angesogenen Luft nur sehr ungenau bestimmt werden konnte. Es wurde deshalb für die hier folgenden Versuche das Verfahren in der Weise geändert, dass eine etwa 11 Liter fassende Flasche bis zu einer bestimmten, 10 Liter bezeichnenden, Marke gefüllt wurde, wornach das Wasser durch Heberwirkung abfloss. Es konnte dadurch immer die gleiche Quantität Luft, und zwar mit ziemlich gleichmässiger Geschwindigkeit angesogen werden.

Bei den nun folgenden Versuchen sind die mit Hülfe des Gasometers angestellten ihrer Ungenauigkeit wegen weggelassen, und nur die mit Hülfe des zweiten Verfahrens ermittelten Werthe angeführt.

1) Gmelin-Kraut, anorg. Chemie. 1. Bd. 2. Abtheilg. S. 493.

I. Versuch.

Am 5. Juni wurden aus der Röhre A 20 Liter Luft angesogen und durch die titrirte Schwefelsäure geleitet. Der Versuch dauerte etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden, Temp. = 15° C., Barometerstand = 732,5 mm.

Die nachfolgende Titrirung der Schwefelsäure zeigte, dass ein Cubikcentimeter derselben durch Ammoniak neutralisirt war.

Es waren also in diesen 20 Liter Luft 0,017 gr, oder dem Volumen nach 21,929 cbc Ammoniak enthalten, was einen pro mille-Gehalt von 1,0964 ergibt.

Ich führe hier bloß die bei den Versuchen selbst gefundenen Werthe von NH_3 an, da eine Reduction derselben auf Normaltemperatur und -druck bei der geringen Zahl der Versuche mir ohne wesentliche Bedeutung zu sein schien.

II. Versuch.

Am 6. Juni, Vormittags, wurden aus der Röhre B unter denselben Bedingungen und mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit 20 Liter angesogen. Dauer des Versuchs $1\frac{1}{2}$ Stunde. T. = 16° C., B = 736,7.

Die Titrirung ergibt:

20 cbc H_2SO_4 = 19,0 cbc NaOH = 0,017 gr NH_3 = 21,929 cbc NH_3 ;
pro mille: 1,0964 cbc NH_3 .

III. Versuch.

Am 6. Juni, Nachmittags, wurden aus der Röhre B unter den gleichen Bedingungen, wie bei den vorigen Versuchen, 20 Liter Luft angesogen. Dauer: $1\frac{1}{2}$ Stunde. T. = 15° C., B = 736,7.

Die Titrirung ergibt:

20 cbc H_2SO_4 = 19,0 cbc NaOH = 0,017 gr NH_3 = 21,929 cbc NH_3 ;
pro mille 1,0964 cbc NH_3 .

IV. Versuch.

Am 8. Juni werden aus der Röhre A 20 Liter Luft angesogen. Bedingungen die früheren. Dauer des Versuchs $1\frac{1}{2}$ St., T. = 16° C., B. = 736,9.

Die Titrirung ergibt:

20 cbc H_2SO_4 = 18,9 cbc NaOH = 0,0187 gr NH_3 = 24,1219 cbc NH_3 ;
pro mille 1,20609 cbc NH_3 .

Nach diesen Versuchen befindet sich eine allerdings sehr
Sitzungsberichte der phys.-med. Soc. 12. Heft.

geringe Menge von Ammoniak in der Grundluft. Doch scheint die Quantität desselben nicht mit der nämlichen Regelmässigkeit, wie dies bei der Kohlensäure der Fall ist, von der Tiefe nach der Oberfläche zu abzunehmen, sondern in verschiedenen Tiefen ungefähr gleich zu sein. Allerdings zeigen diese vier Versuche den gewissermassen normalen Ammoniakgehalt der Grundluft nur sehr relativ an. Es bedürfte vielmehr zu einer genaueren Feststellung der unter veränderten Verhältnissen in der Grundluft vorhandenen Ammoniakmenge einer viel grösseren Anzahl von Versuchen, als ich sie für jetzt ausführen konnte.

Doch genügt es vorläufig, festgestellt zu haben, dass überhaupt Ammoniak in einem von äussern Verunreinigungen möglichst freien Boden vorkommt. Wahrscheinlich ist dieses Ammoniak als kohlen-saures Ammoniak an einen Theil der freien Kohlensäure gebunden.

Nach diesen Versuchen wurden am 12. Juni ungefähr 20 Liter Harn an der Stelle, wo die Bleiröhren in die Tiefe gehen, in den oben erwähnten Schacht gegossen, wo sie langsam in den Boden einsickern mussten.

Am 14. Juni wurde die so inficirte Luft des Bodens zum ersten Male untersucht, und zwar wurde in diesem und in den folgenden Versuchen immer aus beiden Röhren zu gleicher Zeit je 10 Liter Luft angesogen.

I. Versuch.

Am 14. Juni werden aus beiden Röhren je 10 Liter Luft gesogen. Dauer des Versuch $1\frac{1}{4}$ St. T. = 18° C., B. = 737,5.

Die Titrirung ergibt:

Bei Röhre A: 20 cbc H_2SO_4 = 19,2 cbc NaOH
 = 0,0136 gr NH_3
 = 1,75432 cbc NH_3 p. m.

Bei Röhre B: 20 cbc H_2SO_4 = 19,4 cbc NaOH
 = 0,0102 gr NH_3
 = 1,31475 cbc NH_3 p. m.

II. Versuch am 16. Juni.

Dauer $1\frac{1}{4}$ St. T. = $20,0^{\circ}$ C., B. = 737,7.

1. Röhre A: 20 cbc H_2SO_4 = 19,2 cbc NaOH
 = 0,0136 gr NH_3
 = 1,75432 cbc NH_3 p. m.

2. Röhre B: Dasselbe Resultat wie bei A.

III. Versuch, 18. Juni.

Dauer $1\frac{1}{4}$ St. T. = $23,0^\circ$, B. = 736,4.

1. Röhre A: 20 cbc H_2SO_4 = 19,2 cbc NaOH
= 0,0136 gr NH_3
= 1,75432 cbc NH_3 p. m.
2. Röhre B: 20 cbc H_2SO_4 = 19,1 cbc NaOH
= 0,0153 gr NH_3
= 1,97361 cbc NH_3 p. m.

IV. Versuch, 22. Juni.

Dauer $1\frac{1}{2}$ Stunde, T. = $22,5^\circ$ C., B. = 733,7.

1. Röhre A: 20 cbc H_2SO_4 = 19,2 cbc NaOH
= 0,0136 gr NH_3
= 1,75432 cbc NH_3 p. m.
2. Röhre B: 20 cbc H_2SO_4 = 19 cbc NaOH
= 0,017 gr NH_3
= 2,1929 cbc NH_3 p. m.

V. Versuch, 24. Juni.

Dauer $1\frac{1}{4}$ St. T. $19,9^\circ$ C., B. = 735,2.

1. Röhre A: 10 cbc H_2SO_4 = 9,5 cbc NaOH
= 0,0085 gr NH_3
= 1,09645 cbc NH_3 p. m.
2. Röhre B: 10 cbc H_2SO_4 = 9,3 cbc NaOH
= 0,0119 gr NH_3
= 1,53503 cbc NH_3 p. m.

Aus diesen fünf Versuchen scheint hervorzugehen, dass durch den in den Boden gegossenen Harn der absolute Ammoniakgehalt der Grundluft etwas vermehrt wurde, was auch dem Uebergang des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak entspricht. Während aber bei dem ersten Versuche die in 4 Meter Tiefe gelegene Bodenschicht einen etwas grösseren Ammoniakgehalt zeigte, als die in $1\frac{1}{2}$ Meter Tiefe gelegene, so war in dem zweiten Versuch die Ammoniakmenge in beiden Bodenschichten die gleiche, und trat vom dritten Versuch an das umgekehrte Verhältniss ein, so dass in den drei letzten Versuchen die oberflächlichere Bodenschicht immer mehr Ammoniak enthielt als die tiefer gelegene. Das erstere Verhältniss ist leicht erklärlich und mag wohl, abgesehen von der dabei noch in Frage kommenden Ventilation der Bodenluft, daher rühren, dass der Harn an dem Tage, an

welchem er in den Boden gegossen wurde, noch nicht oder nur schwach in alkalischer Gährung begriffen war. Er sickerte durch den in den oberen Schichten sehr porösen Boden sehr rasch bis in ziemliche Tiefe und machte sich dann die bei fortschreitender Zersetzung eintretende Ammoniakentwicklung zuerst auf den Ammoniakgehalt der tieferen Luftschichten geltend. Unklar ist aber, weshalb vom dritten Versuch an die obere Luftschicht immer etwas mehr Ammoniak enthielt als die tiefere. Selbst wenn der Harn in allen Schichten des Bodens gleichmässig vertheilt geblieben wäre, und nun auch die Ammoniakentwicklung in allen Schichten eine gleichmässige wäre, so müsste doch auch hier die obere Luftschicht weniger Ammoniak enthalten als die tiefere, da dieselbe in viel directerer Verbindung steht mit der äussern, atmosphärischen Luft und von dieser durch Diffusion und Ventilation in ihrer Zusammensetzung viel mehr alterirt wird, als die um 2 Meter tiefer gelegene Luftschicht. Es werden daher weitere Versuche erst zeigen müssen, ob dieses eigenthümliche Verhältniss zwischen dem Ammoniakgehalt der oberen und unteren Luftschicht ein constantes bleibt, oder ob es blos bei einigen Versuchen ein zufälliges Ergebnis war.

Am 8. Juni, also zu der Zeit, wo der Boden noch rein war, wurde aus einer der beiden Röhren durch die Wasserluftpumpe eine unbestimmte Menge Luft angesogen, und durch vorgelegte Natronlauge geleitet, um zu sehen, ob sich in der Grundluft vielleicht auch Schwefelwasserstoff finden lässt. Nach einer etwa $\frac{3}{4}$ stündigen Durchleitung zeigte das zur Natronlauge hinzugefügte Nitroprussidnatrium keine Schwefelwasserstoff-Reaction. Wahrscheinlich wurde also etwa gebildeter H^2S durch die im Boden in genügender Menge vorhandenen Basen gebunden.

Am 26. Juni wurde nun an der Stelle, wo die Bleiröhren in die Tiefe gehen, ein Eimer voll Fäcaljauche, die aus der Abtrittsgrube entnommen war, in den Boden gegossen.

Am 30. Juni wurden aus beiden Röhren je 10 Liter Luft angesogen und durch titrirte Schwefelsäure geleitet. Der Versuch dauerte $1\frac{1}{2}$ Stunden, T. = $23,5^\circ C.$, B. = 737,0.

Die Titrirung nach dem Versuch gab bei beiden Röhren das gleiche Resultat, nämlich:

$$\begin{aligned} 10 \text{ cbc } H_2SO_4 &= 9,5 \text{ cbc } NaOH \\ &= 0,0085 \text{ gr } NH_3 \\ &= 1,09645 \text{ cbc } NH_3 \text{ p. m.} \end{aligned}$$

Es war also bis dahin noch keine Vermehrung des Ammoniaks zu konstatiren.

Am 2. Juli wurden aus beiden Röhren je 10 Liter Luft gesogen. Dauer der Durchleitung $1\frac{1}{2}$ Stunde, T. = $23,6^{\circ}$ C., B. = 740,0.

Die Titrirung ergab für die Röhre A: 0,0153 gr NH_3 , was einem pro mille-Gehalt von 1,9736 cbc NH_3 entspricht; bei Röhre B: 0,0136 gr NH_3 ; pro mille-Gehalt: 1,7543 cbc NH_3 .

Am 5. Juli wurden nochmals aus beiden Röhren je 10 Liter Luft angesogen; Dauer der Durchleitung $1\frac{1}{2}$ Stunde, T. = $18,5^{\circ}$ C., B. = 742 mm.

Die Titrirung ergab für Röhre A: 0,0153 gr NH_3 ; pro mille-Gehalt: 1,9736 cbc NH_3 ; für Röhre B: 0,0136 gr NH_3 , was einem pro mille-Gehalt von 1,7543 cbc NH_3 entspricht.

Es zeigte sich also nach dem Eingiessen von Harn und Mistjauche in den Boden jedesmal bald eine Vermehrung des NH_3 welche sich etwa 8 Tage lang auf der dabei erreichten Höhe erhielt, um dann, wie bei den Versuchen mit dem Harn, später wieder geringer zu werden.

Wenn ich nun zum Schlusse die Ergebnisse dieser gesammten Untersuchungen noch einmal recapituliren soll, so dürften dieselben kurz in folgendem enthalten sein:

1) Der „künstliche Boden“ (Versuch I, S. 8) ist nicht im Stande, kohlen-saures Ammoniak zurückzuhalten. Dasselbe wird vielmehr von einem durchgeleiteten Luftstrome aufgenommen und mitgerissen.

2) Im „künstlichen Boden“ wird aus Harn (Versuch II) eine reichliche Menge von kohlen-saurem Ammoniak gebildet. Fleischinfus dagegen (Versuch IV), Infus von faulenden Vegetabilien (Versuch V) und Jauche, die aus einem stinkenden Graben entnommen war (Versuch III), bildeten im „künstlichen Boden“ nur sehr geringe Mengen von kohlen-saurem Ammoniak.

3) Schwefelwasserstoff wurde in dem „künstlichen Boden“ nur aus dem faulenden Fleischinfuse (Versuch IV) gebildet.

4) Die Grundluft (natürlicher, nicht verunreinigter Boden) enthält unzweifelhaft Ammoniak, welches an Kohlensäure gebunden sein muss (Versuch I, II, III und IV Seite 15). Die NH_3 -Menge betrug bei diesen Versuchen im Mittel 1,0295 cbc NH_3 pro mille.

5) Das in der Grundluft enthaltene NH_3 stammt jeden-

falls zum Theil aus der atmosphärischen Luft, da diese mit der Grundluft in beständiger Berührung und beständigem Gasaustausch steht. Zugleich aber macht es der Umstand, dass in der Grundluft mehr NH_3 sich fand als in der atmosphärischen Luft unzweifelhaft, dass auch im Boden selbst Ammoniak gebildet werden kann, welches an Kohlensäure gebunden ist, und daher durch Aspiration nachgewiesen werden kann.

Die Ammoniakmenge in der Bodenluft nahm deutlich zu, als ich den Boden mit Harn und Mistjauche inficirte (Versuch I, II, III u. IV Seite 16 u. 17).

Die hier mitgetheilten Versuche sind nur als vorläufige zu betrachten. Insbesondere sind sie nicht zahlreich genug, um aus ihnen über die Frage entscheiden zu können, ob die NH_3 -Menge der Grundluft ein Mass abgibt für den Grad der Verunreinigung des Bodens, ein Verhältniss, welches durch die Untersuchungen v. Pettenkofer's für die Kohlensäure der Grundluft nachgewiesen worden ist, und welches auch für den Ammoniakgehalt der Grundluft als möglich erscheint.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1878-1880

Band/Volume: [12](#)

Autor(en)/Author(s): Rinck Ludwig

Artikel/Article: [Enthält die Grundluft Ammoniak? 119-134](#)