

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

1872. Heft II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1872.

In Commission bei G. Franz.

Herr Vogel trägt vor:

1) Ueber den Ammoniakgehalt des Schneewassers.

Nachdem die hohe Bedeutung des Ammoniaks für die Vegetation durch die berühmten Arbeiten J. v. Liebig's richtig erkannt und namentlich das Ammoniak als ein nie fehlender Bestandtheil der Atmosphäre nachgewiesen worden, musste es selbstverständlich nahe liegen, die natürlichen Gewässer, wie auch die meteorischen Niederschläge auf einen Gehalt an Ammoniak zu prüfen. Es dürfte eigentlich auffallend erscheinen, dass die Untersuchung des Wassers auf Ammoniak um so Vieles später stattgefunden, als die Feststellung der Thatsache, dass in der atmosphärischen Luft Ammoniak vorhanden. Der Ammoniakgehalt der Luft ist bekanntlich schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts von Scheele und zu Anfang dieses Jahrhunderts von Saussure nachgewiesen worden. Scheele ¹⁾ bezeichnet die weissen krystallinischen Bildungen, welche sich an den Rändern mit Salzsäure gefüllter Flaschen nach längerem Stehen in bewohnten Räumen ansetzen, als Ammoniaksalze und Saussure ²⁾ führt als Beweis für das Vorhandensein des Ammoniaks in der Atmosphäre die Beobachtung an, dass eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde an freier Luft nach und nach Ammoniakthonerde-alaun auskrystallisiren lässt.

Es mag hier bemerkt werden, dass diese älteste Methode des Ammoniaknachweises in der Atmosphäre nach meinem Dafürhalten ein passendes Mittel ist, um das Ammoniak in der Luft so zu sagen in greifbarer Weise erkennen zu lassen.

1) Opuscula II, S. 373.

2) Chemische Untersuchung über die Vegetation. 1805.

Bringt man eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde in einem Uhrglase unter einer Glocke in die Nähe eines mit Ammoniakflüssigkeit gefüllten Gefässes, so absorbiert die Lösung der schwefelsauren Thonerde alsbald so viel Ammoniak, dass eine feste Masse entsteht und das Uhrglas, ohne etwas von seinem Inhalte zu verlieren, umgekehrt werden kann. Ich habe Lösungen von schwefelsaurer Thonerde an Orten mit starker Ammoniakentwicklung, wie z. B. in Stallungen u. s. w., in flachen SchaaLEN aufgestellt und es ergab sich bisweilen schon nach wenigen Stunden Stehens an der Luft die Bildung von Ammoniakthonerdealaun. Derselbe bedeutend unlöslicher in Wasser als die schwefelsaure Thonerde lagert sich in kleinen glänzenden Oktaedern, beweglich in der Flüssigkeit, auf dem Boden des Gefässes ab und kann sehr leicht zum Zwecke quantitativer Bestimmung auf dem Filtrum gesammelt werden. Ebenso kann eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde sehr wohl dazu dienen, um den Ammoniakgehalt des Steinkohlenleuchtgases nachzuweisen. Leitet man einen Strom von Steinkohlenleuchtgas durch eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde geeigneter Concentration, so sieht man alsbald, je nach dem grösseren oder geringeren Ammoniakgehalte des Leuchtgases, einen krystallinischen Absatz eintreten. Es bilden sich glänzende oktaedrische Krystalle, welche durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, sich auf das deutlichste als Ammoniakthonerdealaun erweisen. Mit kaustischem Kali behandelt entwickeln sie Ammoniak, welches sich durch den Geruch, sowie durch das Blaufärben eines darüber gehaltenen rothen Lakmuspapieres und die bekannten weissen Nebel eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes charakterisirt. In der Hitze blähen sich die Krystalle unter Verlust von Krystallwasser zu einer porösen schwammigen Masse auf und hinterlassen in starker anhaltender Glühhitze reine Thonerde. Bekanntlich zeigt Steinkohlenleuchtgas eine deutlich alkalische Reaktion, — ein rothes Lakmuspapier dem Gas-

strome ausgesetzt färbt sich alsbald blau; — leitet man aber Leuchtgas in einem langsamen Strome durch ein mit befeuchteten Stücken von schwefelsaurer Thonerde gefülltes Rohr, so ist das auf der anderen Seite des Rohres ausströmende Gas nicht im mindesten mehr alkalisch. Auch zum anschaulichen Nachweise des Ammoniakgehaltes im Tabaksrauche hat sich die Lösung von schwefelsaurer Thonerde als sehr geeignet ergeben.

Die erste quantitative Bestimmung des Ammoniaks in der Atmosphäre verdanken wir den berühmten Arbeiten J. v. Liebig's, welcher wie bekannt in den Jahren 1826 und 1827 in 17 verschiedenen Rückständen abgedampften Regenwassers salpetersaures Ammoniak nachgewiesen. In der Folge wurde in fast allen Gewässern, im Fluss-, im Brunnenwasser u. s. w. Ammoniak aufgefunden. Auf diese Versuche in qualitativer Hinsicht ist selbstverständlich die Anwendung des weit später entdeckten Nessler'schen Reagens, womit auf das Leichteste und Entschiedenste auch äusserst geringe Spuren von Ammoniak im Wasser aufgefunden werden können, nicht ohne wesentlichen Einfluss geblieben. Neuerer Zeit ist auch das von Lex³⁾ angegebene Reagens auf Ammoniak und Ammoniaksalze in meinem Laboratorium vielfach zur Anwendung gekommen. Setzt man nämlich zu einer ammoniakhaltigen Flüssigkeit einige Tropfen in Wasser gelösten Phenol's und hierauf ein wenig filtrirte Chlorkalklösung, so nimmt die Flüssigkeit, besonders leicht beim Erwärmen, eine grüne Farbe an, die selbst bei minimalem Ammoniakgehalte nach wenigen Minuten deutlich zum Vorschein kommt. Böttger bemerkt bei Besprechung dieses Reagens, (a. a. O.) dass es ihm geschienen habe, als ob das von Bohlig vor einigen Jahren empfohlene Reagens auf Ammoniak und Ammoniaksalze noch weit empfindlicher sei, als das von Lex angegebene. Das

3) Buchner's Repertorium. B. 21. S. 51.

Bohlig'sche Reagens besteht bekanntlich darin, dass man zu ungefähr 40 Cubikcentimeter einer auf Ammoniak zu prüfenden Flüssigkeit 5 Tropfen einer Quecksilberchloridlösung von $\frac{1}{50}$ Gehalt setzt. Entsteht dadurch augenblicklich eine weisse Trübung oder Fällung, so deutet diess auf eine Anwesenheit von freiem oder von kohlensaurem Ammoniak. Dieses Reagens ist so ausserordentlich empfindlich, dass es in einer Flüssigkeit, welche auch nur $\frac{1}{200000}$ jener Basis enthält, noch ganz deutlich eine weisse Trübung hervorbringt, z. B. in einem destillirten Wasser, bei dessen Darstellung man nicht die Vorsicht gebraucht hatte, das dazu verwendete Quell- oder Brunnenwasser zuvor mit etwas saurem schwefelsauren Kali zu versetzen. Bis zu der angegebenen Gränze lassen sich ausser freiem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak auch die übrigen Ammoniaksalze nachweisen, wenn der zu untersuchenden Flüssigkeit, nach erfolgtem Zusatz der Quecksilberchloridlösung, noch 5 Tropfen einer Lösung von reinstem kohlensauren Kali (1 : 50) hinzugefügt werden. Vergleichende Versuche haben gezeigt, dass das Nessler'sche, sowie auch das Bohlig'sche Reagens an Empfindlichkeit über dem von Lex empfohlenen stehen. Bei Verdünnungen von Ammoniak in Wasser, welche durchaus keine grüne Färbung mit Phenol und Chlorkalklösung wahrnehmen liessen, trat die Reaktion der beiden anderen Reagentien noch unzweifelhaft ein.

Im Laufe des vergangenen Winters habe ich einige Versuche über den Ammoniakgehalt des Schnees unter verschiedenen Umständen ausgeführt, deren vorläufig gewonnene Resultate ich hier mitzutheilen mich beehre, indem ich die Arbeit noch nicht als eine völlig abgeschlossene zu betrachten gesonnen bin. Auch über den Ammoniakgehalt des Schnees liegen schon mehrere Versuchsreihen vor, der Gegenstand ist bearbeitet worden in Frankreich von Boussingault und Filhol, in Deutschland von Wolf und Knopp. Indess die Resultate jener Versuche zeigen ungewöhnlich grosse Differenzen unter

sich. In manchen Schneewässern findet sich nach den erwähnten Angaben absolut keine Spur von Ammoniak, während in einem Schnee, welcher im Jahre 1853 in Frankreich gefallen, 1 Centigramm Ammoniak und darüber per Liter Schneewasser auf das bestimmteste nachgewiesen ist. Gerade diese bedeutenden Abweichungen in den bisherigen Angaben haben mich veranlasst, noch einige Versuche über diesen Gegenstand zu unternehmen.

Die Aufsammlung der zu den Versuchen dienenden Schneemengen geschah in der Art, dass man den Schnee mittelst Porcellanschalen in grosse mit weiten Oeffnungen und Glasverschluss versehene Glasgefässe von ungefähr 4 Liter Inhalt brachte. Es ist, wie ich mich überzeugt habe, nothwendig, jede Berührung des Schnees mit den Händen möglichst zu vermeiden. Diese mit Schnee gefüllten wohlverschlossenen Glasgefässe wurden in der Nähe des Ofens aufgestellt und das hieraus durch allmäliges Schmelzen des Schnees entstandene Wasser diente zu den Bestimmungen, welche zunächst den Gegenstand der folgenden Bearbeitung bilden.

Es scheint hier der Ort über die Methode der Ammoniakbestimmung im Wasser einige Beobachtungen anzuführen. Die gewöhnliche am längsten im Gebrauche befindliche Methode besteht bekanntlich darin, dass man ungefähr 1 Liter Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auf beiläufig 20 C.C. Flüssigkeit verdampft, concentrirte Natronlauge hinzufügt und nun durch einen Liebig'schen Kühlapparat destillirt. Das in einer Vorlage mit Salzsäure aufgefangene Destillat wird mit Platinchlorid versetzt und aus der nach dem Trocknen gewonnenen Menge des Ammoniumplatinchlorides die Ammoniakmenge berechnet. Die Methode ist, wie nicht geläugnet werden darf, eine ziemlich umständliche und ich hielt es daher für wünschenswerth, namentlich für eine ausgedehntere Versuchsreihe, statt derselben eine etwas einfachere in Anwendung bringen zu können.

Ich habe es versucht die beiden für die Bestimmung des Ammoniakgehaltes in den Ackererden gebräuchlichen Methoden, welche ich bei Gelegenheit der Untersuchung verschiedener Erdarten so häufig benutzt habe, auch für die Ammoniakbestimmung im Wasser zu benützen. Was die erstere dieser beiden Methoden, von Knopp und Wolf herrührend, betrifft, so habe ich nach einigen vorläufigen Versuchen von derselben Umgang genommen, indem die hiemit gewonnenen Resultate, so vortrefflich die Methode für die Bestimmung des Ammoniak's in den Ackererden bekanntlich ist, für die Bestimmung des Ammoniak's im Wasser mir nicht hinreichend zuverlässig erscheinen wollten. Doch abgesehen hiervon gehört wie man weiss die Manipulation mit dem Azotometer gerade nicht zu den einfachen und würde auch in dieser Beziehung kaum einen Vorthail vor der direkten Bestimmung des Ammoniak's als Ammoniumplatinchlorid darbieten.

Dagegen habe ich mit Schlösing's Methode der Ammoniakbestimmung in Ackerden unter geringer Abänderung des bekannten Verfahrens brauchbare Resultate erzielt. Diese Methode zeichnet sich bekanntlich durch Einfachheit und Bequemlichkeit vor anderen aus und dürfte sich daher, wenn es sich um die Ausführung zahlreicher Versuche handelt, besonders eignen.

Schlösing's Methode besteht bekanntlich darin, dass man die auf Ammoniak zu prüfende Bodenart flach ausgebreitet mit concentrirter Natronlauge übergiesst, darüber eine Schaale mit einem gemessenen Volumen titrirter Schwefelsäure bringt und nun das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt. Der Abschluss geschieht durch Absperren mit Quecksilber oder durch sorgfältiges Verstreichen mit Klebwachs. Nach 48 Stunden Stehen an einem warmen Orte ist die ganze Menge des auf diese Weise zu erhaltenden Ammoniak's aus der Erde ausgetrieben und von der darüber befindlichen Säure absorbirt.

Durch Titriren der Schwefelsäure mit Natronlauge erhält man den Ammoniakgehalt der untersuchten Erde.

Diese Methode habe ich unter folgender Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks im Schneewasser verwendet. In ein offenes in die Quecksilberwanne tauchendes Glasrohr wurde das auf ungefähr 10 C.C. abgedampfte Wasser von oben aus der Platinschaale worin zuletzt das Abdampfen vorgenommen worden, hineingespült. An einem Platindraht befestigt liess man ein Glas mit einem gemessenen Volumen titrirter Schwefelsäure in das Rohr einhängen und bewerkstelligte den oberen Schluss des Rohres mit einem Korke und Verstreichen mit Klebwachs. Von unten durch das Quecksilber hindurch wurden nun Stücke Natronhydrates in das Wasser gebracht, bis keine Lösung mehr stattfand. Durch Vorversuche hatte ich mich überzeugt, dass aus einer wässrigen Ammoniak- oder Salmiaklösung durch Zusatz von kaustischem Natron im Ueberschuss nach 24stündigen Stehen an einem warmen Orte das Ammoniak gänzlich verflüchtigt ist.

Die Abänderung der Schlösing'schen Methode nach der angegebenen Weise bietet den Vorthail, dass beim Vermischen der auf Ammoniak zu prüfenden Substanz, hier des zu untersuchenden Wassers, kein Verlust vor Schliessung des Apparates eintreten kann, ein Verlust, der sonst kaum vermeidlich erscheint.

Die Aufsammlung des Schnee's geschah, wie schon oben erwähnt, durch Aufstellen von geräumigen Porcellanschalen, die Aufnahme des Schnee's von den verschiedenen Lagerstätten ebenfalls mit Porcellanschalen ohne irgend den Schnee mit der Hand zu berühren, um einem hiedurch möglicherweise vermehrten Ammoniakgehalt vorzubeugen. Die gesammelten Schneemassen wurden hierauf in grosse Glascylinder mit Glasverschluss eingefüllt und in diesen, an einem warmen Orte stehend, das Schmelzen veranlasst. Wenn nöthig, fand

Filtration des Schneewassers statt. Das Abrauchen eines genau abgemessenen Liters erfolgte anfangs in Porcellanschalen unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure im Wasserbade, zuletzt in einer Platinschale bis auf ungefähr 10 oder 6 C.C. Das so vorbereitete Wasser diente in der beschriebenen Vorrichtung zur Ammoniakbestimmung.

Den Gegenstand der Untersuchung bilden folgende verschiedene Schneesorten :

- 1) frischgefallener und unmittelbar aufgenommener Schnee
 - a) bei 0° C
 - b) bei — 3° C
 - c) bei — 9° bis — 15° C
- 2) Schnee, der 24 Stunden auf einem im Herbste vorigen Jahres gedüngten Gartenbett gelegen.
- 3) Derselbe Schnee, nachdem er 24 Stunden auf einer Wiese gelegen.
- 4) Derselbe Schnee, der 24 Stunden auf dem Zinkdache eines einstöckigen Hauses gelegen.

Zur leichteren Uebersicht stelle ich die erhaltenen Resultate nebeneinander; die Zahlen beziehen sich auf 1 Liter des nach dem Schmelzen des Schnee's erhaltenen Wassers.

- 1) Schneewasser von frischgefallenem in Porcellangefäßen gesammelten Schnee

a) bei 0°	0,003
b) bei — 3° C	0,002
c) bei — 9° bis 15° C	0
- 2) Schneewasser von Schnee 1^a, welcher 24 Stunden auf einem im Herbste des vorigen Jahres gedüngten Gartenbeete gelegen
- 3) Schneewasser von demselben Schnee, welcher 24 Stunden auf einer Wiese gelegen
- 4) Derselbe Schnee, der 24 Stunden auf dem Zinkdache eines einstöckigen Hauses gelegen

0,012
0,009
0,004.

Aus den angestellten hier mitgetheilten Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

1) Der Ammoniakgehalt des Schneewassers ist von verschiedenen Umständen abhängig. Der Schnee, welcher bei einer sehr tiefen Temperatur gefallen, enthält kein Ammoniak. In dem bei -15° C (Dezember 1871) gefallenen Schnee konnte sogar mit dem empfindlichen Nessler'schen Reagens keine Reaktion auf Ammoniak beobachtet werden. Hiemit stimmen auch frühere Angaben von Knopp und Wolf überein, welche im Schnee eines Schneefalles bei -19° C (Januar 1861) kein Ammoniak nachweisen konnten. Wenn im Schneewasser eines bei sehr niedriger Temperatur gefallenen Schnee's mitunter Ammoniak aufgefunden worden ist, so rührt diess nach meinem Dafürhalten davon her, dass der Schnee in offenen Gefässen und in bewohnten Räumen zum Schmelzen gebracht war. Es ist absolut nothwendig, dass der mit aller Vorsicht aufgesammelte Schnee in einem wohlverschlossenen Gefässe schmelze; wird diese Maasregel versäumt, oder bleibt das Schneewasser in offenen Gefässen stehen, so sind wenige Tage schon hinreichend, um in diesem Schneewasser, wenigstens mit den empfindlichsten Reagentien Ammoniak zu finden. In solchem Falle ist aber der Ammoniakgehalt nicht ein ursprünglicher des frisch gefallenen Schnees, sondern er tritt nur in Folge der Ammoniakaufnahme aus der Atmosphäre auf.

2) Es scheint, dass der Ammoniakgehalt des Schneewassers überhaupt mit der Temperatur, welche beim Schneefalle stattgefunden, im nahen Zusammenhange stehe, indem der bei -3° C gefallene Schnee (1. b.) einen etwas geringeren Ammoniakgehalt ergab, als der bei 0° C gefallene Schnee. (1. a.) Hiemit stimmen auch die Resultate der von Wolf und Knopp im Jahre 1861 angestellten Versuche überein. Bei einem Schneefall in Möckern nach längerer Zeit anhaltender Kälte konnte kein Ammoniak im Schneewasser nachgewiesen werden.

3) Der Schnee nimmt vermöge seiner Porosität in kürzester Zeit von seiner Unterlage Ammoniak auf; er wird um so reicher an Ammoniak sein, je mehr Ammoniak in dem Boden, auf welchem er gelagert, vorhanden ist, selbstverständlich unter der Voraussetzung einer nicht zu ungewöhnlich niedrigen Temperatur. Diess ergibt sich auf das deutlichste aus den Versuchszahlen des Schnees 2 und 3. Aehnliche Einflüsse der Lagerung des Schnee's auf dessen Ammoniakgehalt, wenn auch nicht so bestimmt ausgesprochen, lassen sich aus den Versuchen Boussingault's (1853) und Filhol's in Toulouse (1855) abnehmen.

4) Die Differenzen in den früheren Angaben des Ammoniakgehaltes im Schneewasser erklären sich am einfachsten aus den Umständen, unter welchen der Schnee aufgesammelt worden. —

2) Ueber die Lichtwirkung verschieden gefärbter Blätter.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass auf den photographischen Bildern von Landschaften die Baumblätter ein eigenthümliches Verhalten zeigen; sie fallen stets ganz gleichmässig schwarz aus. In früheren Jahren, da zur Erzeugung von Lichtbildern noch eine längere Dauer der Exposition nothwendig war, konnte man geneigt sein, diese auffallende Erscheinung der unausgesetzt fortgehenden Bewegung der Blätter zuzuschreiben, da dieselben bekanntlich auch bei vollkommener Windstille doch stets einen geringen Grad von Beweglichkeit zeigen. Nachdem aber der Photographie schon längst momentane Aufnahmen gelungen sind, musste selbst-