

und ohne Zeitverlust aus einem Scheidetrichter langsam 25 bis 30 cc conc. Salpetersäure zufließen gelassen; die Schwefelsäurelösung wird in Eis gestellt und muss man dafür sorgen, dass die Temperatur nicht über 15° steigt. Ist die Salpetersäure hinzugegeben, so lässt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und es scheidet sich ein weicher plastischer Niederschlag aus; man lässt 12 Stunden stehen und giesst in viel Wasser, wobei ein flockiges weisses Pulver erhalten wird von folgenden Eigenschaften: es ist löslich in Aceton, Essigäther, in Alkohol und Methylalkohol, aus der alkoholischen Lösung ist es durch Wasser gelatinös fällbar; im Volumeter liefert es von 200,9 bis 202,01 cc NO<sup>\*</sup>). Das Product wird durch Auflösen in Alkohol und Fällern mit Wasser gereinigt. In conc. Salpetersäure ist es spielend leicht löslich. Natürlich kann aus diesen Versuchen nur der Schluss gezogen werden, dass es möglich ist, eine Art von Pentanitrocellulose zu erhalten, die man vielleicht als Pentanitrocellulosedextrin, oder als Pentanitroamyloid bezeichnen könnte, und die in Alkohol löslich ist.

Das Ergebniss dieses Capitels, kurz zusammengefasst, lautet:

„Die durch Nitriren mit Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure entstehende Pentanitrocellulose ist in Ätheralkohol unlöslich; die Löslichkeit der in diesen Gemischen entstehenden Producte scheint erst (in Übereinstimmung mit Vieille) zu beginnen, wenn der Gehalt an Stickstoff auf etwa 190 cc NO heruntergeht. Die Annahme, dass in diesem Körper ein chemisches Individuum, die Enneanitrocellulose (C<sub>24</sub>) vorliegt, ist allermindestens ebenso berechtigt, wie die Annahme einer Tetra- oder Trinitrocellulose (C<sub>12</sub>) nach Eder. Durch Methoden, bei denen die Nitrocellulose bez. die Cellulose in Lösung gebracht werden, gelingt es hingegen, zu Nitroderivaten einfacherer Cellulosen zu kommen, die dem Stickstoffgehalte nach als Pentanitrocellulose anzusprechen sind und die in Ätheralkohol und sogar in reinem Alkohol löslich sind.“

Das Verhalten der durch Nitriren mit verdünnten Säuren entstehenden Producte soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein,

\*) Letzterdings angestellte Versuche zeigen, dass man auf diese Weise zu noch höher nitrirten Producten (bis 220 cc NO für 1 g), die sämmtlich in Alkohol löslich sind, gelangen kann.

jedoch genügt ein Blick auf die von Bruley<sup>12)</sup> gegebene Tabelle, um sich zu überzeugen, dass die Verhältnisse hier bei Weitem nicht so einfach liegen, wie es die Eder'sche oder Vieille'sche Theorie verlangen. Das Bestreben, complicirte Erscheinungen zu schematisiren und auf einfache Regeln zurückzuführen, wenn auch dadurch der Wirklichkeit Gewalt angethan wird, ist nur geeignet, die Sache zu verwirren, anstatt sie zu vereinfachen. Klarheit kann nur durch systematische sorgfältige Versuche über die Bedingungen, unter denen lösliche und unlösliche Pentanitrocellulosen entstehen, in dieses Gebiet gebracht werden.

[Schluss folgt.]

### Eine einfache Methode zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure bez. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes.

Von

Prof. Dr. A. Stutzer und Dr. R. Hartleb.

In der Landwirthschaft legt man in neuerer Zeit mit Recht grossen Werth auf die Düngung der Felder mit Kalk oder Mergel. Der überwiegend grosse Theil der deutschen Ackerböden leidet an einem Mangel an Kalk, und lässt durch eine rationelle Kalkdüngung der Ertrag des Feldes oft ganz wesentlich sich steigern. Um zu beurtheilen, ob ein Boden eine Kalkdüngung nöthig hat oder nicht, pflegt man zunächst eine Prüfung mit Salzsäure vorzunehmen. Braust der Boden nach dem Übergiessen mit Säure auf, entweicht Kohlensäure, so ist eine hinreichende Menge von kohlensaurem Kalk vorhanden, denn um diesen handelt es sich bekanntlich und nicht um den im Boden enthaltenen kieselsauren oder schwefelsauren Kalk. Dies Verfahren ist unzuverlässig, wenn das Aufbrausen ein nur schwaches ist, und gerade bei solchen kalkarmen Böden will man eine Gewissheit darüber haben, ob die Zufuhr von Kalk voraussichtlich lohnend sein wird oder nicht. Man wird in solchen Fällen die Ausführung einer chemischen Analyse nicht umgehen können.

Für die Versuchsstationen ist die Ermittelung des Gehaltes eines Bodens an kohlensaurem Kalk eine recht umständliche Arbeit, insbesondere wenn solche Analysen nicht oft verlangt werden. Man nimmt 10 oder 20 g von dem lufttrockenen Boden, übergiesst diesen mit verdünnter Säure und treibt durch

<sup>12)</sup> Mémorial des poudres et salpêtres T. VIII (1895—1896), S. 119.

Kochen die Kohlensäure aus. Die Wasserdämpfe werden durch Wasser anziehende Mittel zurückgehalten und dann in besonderen Apparaten die  $\text{CO}_2$  absorbiert. Die anderen, indirecten Methoden zur Ermittlung der  $\text{CO}_2$  sind um so unbrauchbarer, je geringer der Gehalt des Bodens an gebundener  $\text{CO}_2$  ist, und können solche Verfahren kaum in Betracht kommen. Nur die directe Methode gibt zuverlässige Zahlen. Diese passt aber nicht in das sonstige System der in Versuchsstationen gebräuchlichen Verfahren (Bestimmung von  $\text{N}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und dergl.), sie verlangt eine fortwährende Beaufsichtigung einer jeden Einzelbestimmung, und wegen des verhältnissmässig grossen Aufwandes an Zeit und Mühe müssen dem Einsender der Proben ziemlich hohe Analysenkosten berechnet werden. Der Landwirth nimmt infolgedessen nur selten Veranlassung, eine Untersuchung seiner Böden auf den Gehalt an kohlensaurem Kalk ausführen zu lassen. Die bisherigen Schwierigkeiten bei der analytischen Bestimmung müssen aus dem Wege geräumt werden, die Untersuchung muss leicht sich ausführen lassen, die Methode soll in das System der sonstigen in Versuchsstationen gebräuchlichen Verfahren hineinpassen und die Untersuchung darf nicht kostspielig sein. Sind diese Ziele erreicht, so werden die landwirthschaftlichen Versuchsstationen mit noch grösserem Nachdruck als bisher auf die Nothwendigkeit der Untersuchung des Bodens auf den Gehalt an kohlensaurem Kalk hinweisen und der intelligente Landwirth gern bereit sein, die Böden der verschiedenen Schläge in dieser Hinsicht untersuchen zu lassen und auf Grund der gewonnenen Erkenntniss über den etwaigen Mangel des Bodens an kohlensaurem Kalk sich entschliessen, die Kalkdünger überall dort anzuwenden, wo sie nöthig sind.

Bei Ausarbeitung einer einfacheren analytischen Methode gingen wir von folgender Idee aus: Wenn man Erde mit der Lösung eines Ammoniaksalzes versetzt und die Flüssigkeit längere Zeit kocht, so wird vermuthlich eine den Carbonaten des Kalkes, der Magnesia u. s. w. äquivalente Menge von Ammoniak in Form von Ammoniumcarbonat entweichen. Dieses Ammoniumcarbonat lässt sich abdestilliren und in einer Vorlage in verdünnter Säure auffangen. Aus der Menge des auf solche Weise ermittelten Ammoniaks lässt die entsprechende Menge der im Boden vorhanden gewesenen gebundenen Kohlensäure sich berechnen. Würde dieses Verfahren genaue Resultate geben, so könnte man die Apparate benutzen, wie sie in landwirthschaftlichen Versuchsstationen zur Bestimmung

des Ammoniaks im Gebrauch sind, und könnte man gleichzeitig eine Anzahl von Analysen ohne grosse Mühe und Kosten ausführen.

Diese Voraussetzungen haben wir in vollem Maasse bestätigt gefunden. Der Assistent am hiesigen Institute, Herr Dr. Meissner, hat eine Reihe von Untersuchungen zunächst unter Benutzung von chemisch reinem kohlensaurem Kalk ausgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass es nicht gleichgültig ist, wieviel von dem Ammoniaksalz (Ammoniumsulfat oder Chlorammonium) man auf eine bestimmte Menge des kohlensauren Kalkes einwirken lassen muss. Ein Überschuss von Ammoniaksalz schadet nicht, dagegen gibt eine geringe Menge zu niedrige Zahlen. Für 0,5 g  $\text{Ca CO}_3$  genügen 5 g Chlorammonium. Beide Substanzen bringt man in Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas, übergiesst sie mit 200 cc destillirtem Wasser und hält die Flüssigkeit 45 Minuten lang im Sieden. Gleichzeitig wird eine blinde Bestimmung ohne Zusatz von  $\text{Ca CO}_3$  ausgeführt. Alle anderen Glasarten, die wir versuchten, erwiesen sich als unbrauchbar, nur bei Verwendung von Kochkolben aus Jenaer Glas und gleichen Vorlagen zum Auffangen des Destillates in verdünnter titrirter Schwefelsäure erhielten wir Zahlen, die mit der berechneten Menge des verwendeten  $\text{Ca CO}_3$  übereinstimmten. Bei dem blinden Versuch werden nur ganz unerhebliche Mengen von Alkali aus dem Glase gelöst, selbstverständlich haben wir dieses geringe Quantum stets in Abzug gebracht.

Die Lösung des  $\text{Ca CO}_3$  erfolgt bei Anwendung von 5 g Chlorammonium ziemlich schnell, während bei geringeren Mengen des Ammoniaksalzes die Lösung zu lange Zeit in Anspruch nimmt, und hatte ausserdem im letzteren Falle das  $\text{Ca CO}_3$  die unangenehme Eigenschaft, dass dieses an den Wänden des Destillationskolbens sich hinaufzieht, so dass die Lösung eine unvollkommene bleibt. Dieser Übelstand fällt fort, wenn eine grössere Menge des Ammoniaksalzes genommen wird.

Sodann sind vergleichende Untersuchungen unter Benutzung von lufttrocken gemachter Erde gemacht. Zunächst ist das alte Verfahren angewendet, indem von sehr kalkreicher Erde 5 g, von kalkarmer 20 g durch Säure zersetzt und die beim Erhitzen entweichende  $\text{CO}_2$  im Kaliapparate aufgefangen wurde. Darauf sind die Erden in der vorhin angegebenen Weise mit Ammoniaksalzlösung destillirt. Verwendet wurden 7 Erdproben mit sehr verschiedenem Gehalt an gebundener  $\text{CO}_2$ . Nachstehende Zahlen geben die Menge des im Boden enthaltenen Calciumcarbonats an, welches aus dem bei

der Analyse gefundenen Quantum an  $\text{CO}_2$  berechnet wurde.

	Neue Methode	Alte Methode	Differenz	
	Proc.	Proc.	Proc.	
1.	10,52	10,64	0,12	Schwarzerde aus Podolien
2.	0,38	0,38	0,0	
3.	0,15	0,17	0,02	Ackererde aus Schlesien
4.	1,79	1,82	0,03	

Diese Übereinstimmung ist eine zufriedenstellende. Es lag die Frage nahe: Wie wird ein Boden in dieser Hinsicht sich verhalten, der sehr reich an Eisenverbindungen ist? Bekanntlich kommen in den Tropen Böden mit 10 bis 15 Proc. Eisenoxyd nicht selten vor, und ist anzunehmen, dass ein Theil dieses Eisens in Form von Carbonat vorhanden ist.

Zu orientirenden Versuchen nahmen wir frisch bereitetes Eisenoxydhydrat, setzten Chlorammonium hinzu und erhitzen. Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wirkte auf das Ammoniumsalz nicht zersetzend ein. Nun wurde Ferrocarbonat hergestellt, indem eine Lösung von Eisenvitriol durch eine äquivalente Menge von Natriumbicarbonat zersetzt und der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen wurde. Dann sind gleiche Antheile des Niederschlages, ohne solchen zu trocknen oder auch nur abzufiltriren, in verschiedener Weise zu analytischen Zwecken benutzt. Zunächst wurde das alte Absorptionsverfahren gebraucht, das Ferrocarbonat ist durch Säure zersetzt und wurde die Kohlensäure von der vorgelegten Kalilauge absorbirt. Als gleiche Mengen der Substanz nach dem neuen Destillationsverfahren mit Ammoniumsalzen erwärmt wurden, fanden wir nur ungefähr die Hälfte derjenigen Menge von  $\text{CO}_2$ , wie nach dem alten Verfahren. Und wenn wir vor dem Zusatze der Ammoniumsalze die Flüssigkeit (200 cc Wasser und Ferrocarbonat) zum Sieden erhitzen, nun erst die Ammoniumsalze zufügen und dann destilliren, so wurden nur ungefähr 25 Proc. vom Gesamtgehalte der  $\text{CO}_2$  gefunden. Wurden endlich die 200 cc Wasser mit dem Ferrocarbonat  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht und diese Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammoniumsalzen versetzt und destillirt, so war im Destillat gar keine  $\text{CO}_2$  vorhanden. Dies beweist die (auch schon früher bekannte) leichte Zersetzbarkeit des Eisencarbonates. Hieraus schlossen wir, dass man den Gehalt eines Bodens an fest gebundener Kohlensäure ( $\text{Ca CO}_3$ ,  $\text{Mg CO}_3$ ) bei Vorhandensein der locker gebundenen  $\text{CO}_2$  des Eisens wird bestimmen können, wenn man den lufttrocknen Boden mit Wasser zunächst einige Zeit kocht, wobei die  $\text{CO}_2$  des Eisencarbonates entweicht.

Ob das vorherige Auskochen mit Wasser bei den deutschen Ackerböden nöthig sein wird, lassen wir dahingestellt; vermuthlich wird nur in seltenen Fällen der Gehalt der lufttrocken gemachten Erde an Eisencarbonat ein so grosser sein, dass dieser auf das analytische Resultat störend einwirkt. Dagegen war anzunehmen, dass das vorherige Erwärmen mit Wasser bei tropischen Böden, die oft 10 bis 15 Proc. Eisenoxyd enthalten, erforderlich sein wird. Um dies zu prüfen, verwendeten wir rothbraune Böden aus dem Berglande von Uhehe (Deutsch-Ostafrika) mit einem Gehalte von ungefähr 15 Proc. Eisenoxyd und untersuchten diese Böden nach dem alten und dem neuen angegebenen Verfahren. Die gefundene  $\text{CO}_2$  ist nachstehend berechnet auf  $\text{Ca CO}_3$ .

### Ergebnisse.

	Altes Verfahren:		Neues Verfahren:	
			Ammoniumsalz sofort zugesetzt	Ammoniumsalz erst nach vorherigem Kochen des Bodens mit Wasser zugesetzt
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
5.	0,06	0,02	0,00	
6.	0,42	0,09	0,09	
7.	0,29	0,04	0,04	

Bei anderen Versuchen ist nach dem alten Verfahren ein abgewogenes Quantum des Bodens mit Wasser zunächst gekocht und dann zersetzt. Jetzt wurden die gleichen Zahlen wie nach der Destillationsmethode erhalten.

Diese Resultate sind zufriedenstellend. Nach dem alten Absorptionsverfahren wird der Gesamtgehalt des Bodens an Kohlensäure gefunden, nach der von uns vorgeschlagenen Destillation ermittelt man nur die an Kalk und Magnesia fest gebundene Kohlensäure. Alkalicarbonate können im Boden nicht in Betracht kommen und würden solche selbstverständlich neben der  $\text{CO}_2$  des Calcium- und Magnesiumcarbonates mit bestimmt werden. Thatsächlich finden wir nach unserer Methode nur diejenige  $\text{CO}_2$ , welche im Boden in Form von Monocalciumcarbonat und Monomagnesiumcarbonat zugegen ist. Die Menge dieser Stoffe wollen wir wissen, wenn es sich um die Entscheidung der Frage handelt, ob ein Boden, nach Maassgabe der chemischen Analyse, gekalkt werden muss oder nicht, und dürfte somit unser Verfahren als ein zweckmässiges und leicht auszuführendes bezeichnet werden können.

Vielleicht empfiehlt es sich, in den für Landwirthe bestimmten Untersuchungsberichten den analytisch gefundenen Gehalt an fest gebundener  $\text{CO}_2$  anzugeben, jedoch ausserdem die Menge derselben auf  $\text{Ca CO}_3$  umzu-

rechnen, da der Landwirth bisher gewohnt ist, dass ihm dieser Gehalt angegeben wird. Für die Praxis ist es ziemlich gleichgültig, ob neben dem  $\text{CaCO}_3$  eine geringe Menge von  $\text{MgCO}_3$  im Boden vorkommt oder nicht.

Wir sind zur Zeit mit der Ausbildung einer chemisch - bakteriologischen Untersuchungsmethode der Ackerböden beschäftigt und glaubten schon jetzt über das erwähnte Verfahren berichten zu sollen.

Agriculturchemisches und bakteriologisches Institut der Universität Breslau, April 1899.

## Zur Werthbestimmung des Indigos.

Von

Wilhelm Holtzschmidt, Bonn.

Bei der Sulfonierungsmethode, darin bestehend, dass man den feingepulverten Indigo mit conc. Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade sulfonirt und alsdann die entstandene Indigodisulfonsäure mittels Kaliumpermanganats zu Isatin oxydirt, sind vornehmlich zwei Fehlerquellen in Betracht zu ziehen, ohne deren Vermeidung es nicht möglich ist, richtige und übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Die eine Fehlerquelle beruht darauf, dass durch eine zu starke Erhitzung während des Sulfonierungsprocesses unter der Mitwirkung von kohliger Substanz die Bildung von schwefliger Säure leicht ermöglicht wird; die andere besteht darin, dass beim nachherigen Titriren der Indigodisulfonsäurelösung mit Kaliumpermanganat der Endpunkt der Reaction mitunter nur schwer wahrgenommen werden kann.

Zwar scheinen die bei einer Erwärmung bis  $85^\circ$ , unter welcher Temperatur die Sulfonierung des Indigos für gewöhnlich ausgeführt wird, die wahrnehmbaren sauer reagirenden Ausdünstungen wohl der Bildung von  $\text{SO}_2$  zuzuschreiben zu sein, obwohl es gewiss nicht ausgeschlossen sein dürfte, dass, da doch die Temperatur nicht an allen Stellen gleichmässig sein kann, und daher auch theilweise hin und wieder eine höhere Temperatur eintreten wird, auch hier schon die Bildung von  $\text{SO}_2$ , wodurch natürlich eine Reduction von Farbstoff eintreten würde, nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit liegt. Leichter noch wird eine solche eintreten können beim Verdünnen des sulfonirten Reactionsproductes mit Wasser, wofern nicht unter besonderen Vorsichtsmaassregeln gearbeitet wird.

Man wird diese Fehlerquelle vermeiden, wenn man sowohl bei der Sulfonierung, wie auch später beim Verdünnen mit Wasser jede

nennenswerthe Entwicklung von Wärme zu verhindern im Stande ist.

Es empfiehlt sich nun die Sulfonierung des Indigos nicht mit conc. Schwefelsäure in der Wärme auszuführen, sondern sich hierzu einer conc. Schwefelsäure zu bedienen, welche mit 40 Proc. Phosphorsäureanhydrid versetzt ist; die Sulfonierung vollzieht sich alsdann ohne jedwede Anwendung von Wärme bei gewöhnlicher Lufttemperatur in kurzer Zeit unter Bildung der Indigodisulfonsäure.

Man verfährt in folgender Weise.

0,5 oder 1 g des fein gepulverten unentwässerten Indigos werden in einem etwa 7 cm langen Probirröhrchen von etwa 2 cm Durchmesser abgewogen und alsdann mit 10 cc der 40 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthaltenden conc. Schwefelsäure übergossen, mit einem Glasstäbchen gut durchgeknetet, in einen Exsiccator gestellt und das Durchkneten von Zeit zu Zeit wiederholt. Die zunächst eintretende grünliche Missfärbung geht bereits nach kurzer Einwirkung in ein intensives reines Dunkelblau über. In etwa zwei Stunden ist der Sulfonierungsprocess beendet, doch mag man, um ganz sicher zu gehen, dass alles Indigo auch wirklich in die Disulfonsäure umgewandelt ist, das Gläschen mit dem Reactionsproduct über Nacht im Exsiccator stehen lassen. Nunmehr beschicke man einen 500 cc-bez. einen 1000 cc-Kolben zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit Wasser, giesse durch einen Trichter den Inhalt des Gläschens hinzu, spüle mit kaltem Wasser nach, fülle nahezu bis zur Marke auf, und nach vollständigem Abkühlen genau bis zur Marke. Verfährt man in dieser Weise, so tritt nur eine ganz unerhebliche Erwärmung der Flüssigkeit ein. Die so erhaltene Lösung wird alsdann durch ein grosses doppeltes Fliesspapierfilter schnell filtrirt, da ohne Filtration derselben in Folge der in derselben suspendirt befindlichen Stoffe, wie Kohle u. s. w., übereinstimmende Resultate nicht zu erzielen sein würden, und titirt 25 cc in einer grossen weissen Porzellanschale unter Zusatz von 100 bis 125 cc Wasser mit  $\frac{1}{100}$  N.-Kaliumpermanganatlösung, welche man zweckmässig mit  $\frac{1}{100}$  N.-Oxalsäure eingestellt hat.

Es sei noch bemerkt, dass die Lösungen thunlichst bald nach ihrer Herstellung zu titriren sind, da sich dieselben beim Stehen z. B. von einigen Wochen um mehrere Procente abschwächen.

Zur Vermeidung der andern erwähnten Fehlerquelle thut man gut, nicht auf Farbe, sondern auf Wolken zu titriren, weil bei gewissen Indigosorten sonst ein genaues Beobachten der Endreaction nicht mit Sicherheit möglich ist. Beim Titriren verfähre man so, dass man tropfenweise die Chamäleonlösung