

Zur Kalkbestimmung nach der Citratmethode.

Von **Max Passon.**

(Mittheilung aus der Landwirthschaftlichen
Versuchsstation Posen.)

In dieser Zeitschrift 1898 Heft 34 veröffentlichte ich folgendes Verfahren zur Bestimmung des Kalkes:

„Die kalkhaltige Substanz wird in verdünntem Königswasser im $\frac{1}{2}$ -Literkolben bis zur vollkommenen Lösung, abgesehen vom Sand, gekocht. Nach dem Erkalten wird aufgefüllt und ein aliquoter Theil in ein Becherglas gebracht. Im Becher wird nach Zusatz von Phenolphthalein so viel verdünntes Ammoniak (1 Theil von dem gewöhnlichen plus 2 Theile Wasser) zugesetzt, bis deutliche Rothfärbung neben dem entstehenden Niederschlag auftritt. Hierauf wird so viel 10 proc. Citronensäure hinzugesetzt, bis die alte Farbe wiederkehrt und der entstandene Niederschlag sich vollkommen gelöst hat. Hat man das erreicht, so setzt man noch 10 ccm 10 proc. Citronensäure hinzu, um eine wirkliche citronensaure Lösung zu erhalten. Darauf wird der Inhalt des Bechers mit Wasser auf etwa 200 ccm gebracht und der Kalk direct ohne Rücksicht auf Eisen, Thonerde, Magnesia und Phosphorsäure mit einem Überschuss von Ammoniumoxalat im Kochen ausgefällt. (Zugesetzt wurde bei diesem Verfahren das Ammonoxalat in wässriger Lösung.) Der Niederschlag fällt hart krystallinisch und setzt sich bald ab, wäscht sich auch sehr leicht aus. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird mit dem Filter verascht, geglüht und als Ca O gewogen.“

Im Jahrgang 1899 dieser Zeitschrift Heft 48 brachte ich einen weiteren Beitrag zu dieser Methode, in dem darauf hingewiesen wird, dass diese Methode sowohl wie die übliche Acetatmethode bei Gegenwart von grösseren Mengen von Mangan versagt, dass sie dadurch zur Untersuchung von Thomaschlacken z. B. auf Kalkgehalt unbrauchbar ist, dass sie aber bei der Untersuchung von Bodenauszügen bessere Resultate liefert als die Acetatmethode.

Nachgewiesen wurde dies durch Untersuchungen von künstlich hergestellten Lösungen von bekanntem Kalkgehalt, die mit Lö-

sung von Eisenoxyd-Thonerde- und Phosphatsalzen in einer Weise verunreinigt waren, wie etwa die Bodenauszüge zusammengesetzt zu sein pflegen. Während in solchen Lösungen nach der Acetatmethode höhere als die berechneten Zahlen gefunden wurden, lieferte die Citratmethode durchweg innerhalb der natürlichen Fehlergrenzen die theoretischen Werthe, so dass ich diese Methode für die Erdanalyse für besonders brauchbar erachtete.

Seitdem wurden eine grosse Anzahl von Erdanalysen nach dieser Methode angefertigt und hierbei die Fehlerquellen einem eingehenden Studium unterworfen. Es stellte sich hierbei heraus, dass eine möglichst scharfe Neutralisation mit ganz verdünntem Ammoniak (1 : 5) von Vortheil ist, und dass der Überschuss von Ammonoxalat ein grosser sein muss. Es fiel manchmal bei Erdlösungen mit geringem Kalkgehalt bei Zusatz von 50 ccm Ammonoxalat noch keine Spur von Niederschlag und erst bei noch grösserem Überschuss fiel der Kalk aus. Dies war ein technischer Mangel in der Analyse, weil man nie sicher war, ob die Fällung auch quantitativ vor sich gegangen war.

Ich habe nun die Methode in einer Weise abgeändert, welche dieselbe nicht nur vereinfacht, sondern auch vollkommen sicher macht.

Der aliquote Theil des Bodenauszugs wird im Becherglas mit stark verdünntem Ammoniak (1 : 5) ohne Zusatz von Phenolphthalein sorgfältig neutralisirt, bis der entstandene Niederschlag nach einigem Umschwenken des Becherglases sich nicht mehr löst. Hierauf werden sofort von der verdünnten Wagner'schen Lösung (20 g krystallisirte Citronensäure und 0,1 g Salicylsäure im Liter), wie sie in jedem agriculturchemischen Laboratorium vorrätzig ist, 25 ccm zugesetzt, wobei der entstandene Niederschlag innerhalb weniger Minuten sich klar auflösen muss. Ist dies nicht der Fall, so ist die Arbeit zu verwerfen, und die Neutralisation noch einmal vorzunehmen. Hat sich der Niederschlag aber innerhalb weniger Minuten gelöst, so setze ich noch 12—13 ccm derselben verdünnten Wagner'schen Lösung zu, bringe den Inhalt des Bechers mit Wasser auf etwa 200 ccm und erhitze über Pilzbrenner auf Drahtnetz bis zum lebhaften Kochen. Um ein Springen des Bodens der Bechergläser

zu vermeiden, regulire ich die Flamme so, dass der rothe Gluthkreis auf dem Drahtnetz kleiner ist, als der Boden des Bechers. Kocht der Inhalt der Becher lebhaft, so setze ich festes Ammonoxalat zu, und zwar anfangs nur einige Körnchen, weil bei grösserem Zusatz ein heftiges Aufschäumen eintritt, so dass die Flüssigkeit leicht überschäumen kann. Später kann man grössere Portionen des Oxalatsalzes zusetzen, ohne diesen Übelstand befürchten zu müssen. Mit dem Zusatz von festem Ammonoxalat wird so lange fortgefahren, bis kein neuer weisser Niederschlag mehr entsteht, was bei einiger Übung leicht erkannt wird. Nun wird die Flamme gelöscht und wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, mit wässriger Oxalatlösung nachgeprüft, was aber nur da nothwendig ist, wo ein sehr reichlicher Niederschlag entstanden ist. Ich lasse nun über Nacht stehen, filtrire, wasche, verasche und glühe erst am nächsten Tage.

Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Theerfarbenchemie.

Von Dr. A. Buntrock, Elberfeld.

[Schluss von S. 247.]

Primäre Tetraazofarbstoffe.

An Verfahren, welche die Darstellung Diamingrün ähnlicher Farbstoffe zum Gegenstand haben, sind folgende zu nennen:

Zunächst stellen J. R. Geigy & Co. (amerikan. Pat. 628 233) aus diazotirtem o-Chlor-p-nitranilin und 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure einen Monoazofarbstoff her, kuppeln diesen mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, wie Tetrazodiphenyl, und lassen auf das so gewonnene Zwischenproduct 1. Mol. eines Phenols, wie Salicylsäure, Phenol, Kresol, Kresotinsäure, zur Einwirkung kommen. Die Farbstoffe färben Baumwolle in gut licht-, säure- und seifenechten grünen Tönen.

Die Basler chemische Fabrik vorm. Sandoz (franz. Pat. 287 971) erhält analoge Farbstoffe mittels Dichloranilin, Dichlortoluidin oder Trichloranilin:

1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfos. ← Dichloranilin
Benzidin → Salicylsäure.

Diese grünen Farbstoffe zeichnen sich durch besondere Alkaliechtheit aus, und es scheint, dass die Alkaliechtheit durch die Gegenwart mindestens zweier Chloratome im Anilinrest bedingt ist; Farbstoffe aus Monochloranilin sind weniger alkaliecht, wenn auch im Übrigen die aus o-Monochloranilin erhältlichen Producte recht werthvoll sind. Von Dichloranilinen werden verwendet: 1.3.4-, 1.4.5- und 1.2.4-Dichloranilin.

Die Salicylsäure der obigen Formel kann nach Sandoz & Co. übrigens auch durch m-Diamine, Naphtolsulfosäuren, Naphtylaminsulfosäuren, Dioxynaphtaline und Amidonaphtolsulfosäuren ersetzt werden und man erhält so blaue und graue bis schwarze Farbstoffe.

Polyazofarbstoffe.

Farbstoffe dieser Klasse stellt K. Oehler (D.R.P. 109 424) dar, indem er den aus 2 Mol. diazotirtem p-Nitranilin bez. Amidoacetanilid und 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure erhaltenen Disazofarbstoff reducirt bez. verseift, den entstandenen Tetraamidodisazofarbstoff tetrazotirt und mit 2 Mol. 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure oder 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin combinirt. Der tetrazotirte Tetraamidodisazofarbstoff kann auch zunächst mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolsulfosäure G zu einem Zwischenproduct verbunden und dieses dann mit 1 Mol. der gleichen Amidonaphtolsulfosäuren, m-Diamine etc. combinirt werden.

Zum Schluss seien hier noch 2 Patente von W. Epstein (D.R.P. 103 660 und 103 685) aufgeführt, nach welchen braune Farbstoffe aus Diazoverbindungen des m-Phenylendiamins und m-Toluylendiamins hergestellt werden. Eine verdünnte Lösung von 2 Mol. m-Phenylendiamin und 3 Mol. Nitrit wird in verdünnte Salzsäure eingegossen, und die entstandene Diazolösung mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G gekuppelt. Oder 3 Mol. Toluylendiamin werden mit 4 Mol. Nitrit diazotirt und nach erfolgter Diazotirung mit gleichfalls 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure-G umgesetzt.

Safraninazofarbstoffe.

Man hat sich bisher stets darauf beschränkt, bei der Darstellung von indoinartigen Safraninazofarbstoffen auf 1 Mol. β -Naphtol auch nur 1 Mol. eines diazotirten Safranins zur Einwirkung zu bringen. Man ging hierbei von der Voraussetzung aus, dass β -Naphtol überhaupt nur fähig sei, mit 1 Mol. Diazosafranin zu kuppeln. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. 105 433 und 108 497) nun stellen blaue basische wasserlösliche Safranindisazofarbstoffe dar, indem sie auf 1 Mol. β -Naphtol 2 Mol. eines diazotirten Safranins in neutraler, saurer oder ammoniakalischer Lösung einwirken lassen. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Verwendung von Phenosafranin und folgenden asymmetrischen Dialkylsafraninen: as. Dimethyl(äthyl)phenosafranin, Dimethyl(äthyl)tolusafranin, Dimethyl(äthyl)phenotolusafranin, Dimethyl(äthyl)-pheno-p-