

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 51.

20. Dezember 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemstr. 53/54
sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräben 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18²². **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5^{1/2}. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.
Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

J. Litzendorff: Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden und in Pflanzen 2209.
O. Gottlob: Über Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschukarten 2213.
F. Utz: Über den Gehalt des Honigs an Mineralstoffen 2222.

Referate:

Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 2225.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Vereinigte Staaten von Nordamerika 2228; — Neu-York; — Argentinien; — England: Kartell für industriellen Alkohol; — Brüsseler Zuckerkonvention; — Rußland; — Petersburg; — Spanien; Hohlglastrust; — Paris; — Schweiz; — Wien 2229; — Berlin; — Erfurt; — Hamburg; — Stuttgart; — Handelsnotizen 2230; — Dividenden; — Dividendenschätzungen; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Generalversammlung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft; — Académie des Sciences morales et politiques 2232; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 2233; — Patentlisten 2234.

Verein deutscher Chemiker:

Eingabe an den Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten betr. Gebührenordnung 2238; — Märkischer Bezirksverein: Sitzung vom 19. 6. 1907: Max Voigt: „Über Fixierung von Luftstickstoff“ 2239; — Sitzung vom 25. 9. 1907: Dr. H. Herzfeld: „Über Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel“; — Sitzung vom 16. 9. 1907: Dr. A. Neuburger: „Gewinnung von Eisen und Stahl auf elektrischen Wege“ 2240.

Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden und in Pflanzen.

Von JAKOB LITZENDORFF.

(Aus dem landwirtschaftlich bakteriologischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingeg. d. 1./10. 1907.)

Das 1,4-Diphenyl-3,5-endanilodihydrotriazol (kurz Nitron genannt) ist von Busch¹⁾ zuerst dargestellt und wegen der Schwerlöslichkeit seines Nitrats zur Salpetersäurebestimmung empfohlen worden. Die Methode wurde von Gubier²⁾ nachgeprüft und brauchbar gefunden. Nitron eignet sich auch sehr gut zur Bestimmung kleiner Nitraten in Wässern³⁾. Nach Busch kann man bei einer Konzentration von 10 mg N₂O₅, entsprechend 2,6 mg N pro 100 ccm Wasser, die Fällung noch direkt, ohne vorheriges Eindampfen, vornehmen. Nitrit kann ebenfalls durch Nitron bestimmt werden, nachdem es durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung in Nitrat übergeführt ist⁴⁾. Endlich hat Busch die Nitronmethode

zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Nitrocellulose erfolgreich angewendet⁵⁾.

Da in unserem Institute sehr häufig die Nitratgehalte von Böden bestimmt werden müssen, so suchte ich die neue, bequeme Methode für diese Untersuchungen einzuführen. Die Herstellung des Bodenauszugs erfolgte in der Weise, daß je 2 kg Erde mit 4 kg Wasser übergossen und nach der Methode von Buhler⁶⁾ und Fickenday⁶⁾ eine halbe Stunde geschüttelt wurden. Für einige Untersuchungen wurden auch Erde und Wasser eine Stunde lang im Autoklaven bei 120° erhitzt. Zur Kontrolle der mit Nitron erzielten Resultate dienten zwei Methoden. Einmal wurde das Nitrat nach Schlösing unter Benutzung des Schulze-Tiemannschen Apparates gasometrisch bestimmt. Dabei bleibt bekanntlich ein nicht zu vernachlässigender Teil des Stickoxydes im Entwicklungskolben zurück. Für diesen mit der Konzentration des Nitrates wechselnden Anteil waren Korrekturen nötig, die mit Hilfe einer aus umkrystallisiertem Kaliumnitrat hergestellten Lösung von bekanntem Gehalt bestimmt wurden. Bequemer für Massenbestimmungen ist die Reduktion des Nitrats mit 10 g Zink- und 5 g Eisenpulver und Natronlauge. Das Ammoniak wurde in $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytlauge titriert. Eine Fällung

¹⁾ Berl. Berichte **38**, 861—866 (1905).

²⁾ Diese Z. **18**, 494—499 (1905).

³⁾ Busch, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 464—468.

⁴⁾ Berl. Berichte **39**, 1401—1403 (1906).

⁵⁾ Diese Z. **19**, 1329 (1906).

⁶⁾ Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 1905, 239.

der in Lösung gegangenen organischen Substanz durch Kalkmilch wurde nicht vorgenommen, da diese bei den von mir verwendeten Böden das Resultat nicht beeinflusste. Beide Methoden lieferten sehr gut übereinstimmende Resultate, sowohl bei Bodenauszügen wie bei reinen Nitratlösungen. Bei Prüfung der Nitronmethode wurde das Nitrat aus je 100 ccm eben zum Sieden erhitzter Lösung durch Zusatz von 5—10 ccm 10%iger Nitronacetatlösung gefällt, nach längerem Stehen (die Zeit ist bei jedem Versuch angegeben) im Eisschrank und zuletzt in Eiswasser der Niederschlag in einen G o o c h schen Tiegel filtriert und bei 110° getrocknet. Bei allen Methoden wurde der Bodenauszug vor der Verarbeitung unter Zusatz von etwas Natriumhydroxyd, später unter Zusatz von Magnesia usta, auf passende Konzentration eingedampft. Bei sterilisierten Böden ging der Nitronanwendung eine Behandlung mit Ätzkali voraus, um die stark braun gefärbte Lösung einigermaßen zu klären. Für den durch die Löslichkeit des Nitronnitrats bedingten Fehler wurde eine Korrektur eingeführt.

Tabelle 1a zeigt uns Versuche mit Erde von einem Komposthaufen. Der Nitratgehalt ist künstlich durch Nitratzusatz gesteigert, die drei Methoden liefern gut übereinstimmende Resultate. Auch bei Tabelle 2 liefert die Nitronmethode in dem Auszuge aus Mistbeeterde brauchbare Werte. Die Behandlung mit Bleiessig ist bei einzelnen Versuchen aus Gründen erfolgt, die weiter unten erörtert werden.

Gute Resultate zeigt auch Tabelle 3 bei Konzentrationen von ca. 5 und 3 mg auf 100 ccm Lösung. Allerdings muß dem Niederschlag genügend Zeit zur Ausscheidung gewährt werden. Bei einem Gehalt von 1,4 mg N fallen die Fehlbeträge dagegen schon ziemlich ins Gewicht. In der Tabelle 4 geben die Böden B und C einigermaßen brauchbare Werte. Etwas sehr Auffälliges aber bemerkten wir bei den Versuchen mit Boden A. Trotz der Konzentration von 2,5 mg versagt hier die Methode völlig. Um dieses Verhältnis übersichtlich darzustellen, sind Versuche mit einem Bodenauszug und mit einer reinen Lösung in Tabelle 5 nebeneinander gestellt. Während im Bodenauszug bei 3 mg Gehalt viel zu niedrige Zahlen erhalten werden, kann man in reiner Lösung bis zu 2 mg heruntergehen, ohne schlechte Werte zu finden. Es entspricht dies etwa der Grenzzahl, die B u s c h angibt. Selbst bei 1 mg erhält man jedoch noch ziemlich richtige Werte, wenn man den Niederschlag 48 Stunden stehen läßt. Wie erklären sich nun die wechselnden Ergebnisse bei Boden? Sehen wir genauer zu, so finden wir, daß in den Fällen, in welchen zu wenig Stickstoff erhalten wurde, der Boden selbst sehr nitratarms war. Der Auszug mußte also sehr stark eingedampft werden. Entweder bildet sich nun die hemmende Substanz durch das lang andauernde Erhitzen, oder sie ist schon im ursprünglichen Auszuge und wird durch das Eindampfen oder wiederholtes kaltes Ausziehen neuer Bodenmengen mit derselben Flüssigkeit nur konzentrierter, also wirksamer.

Beide Möglichkeiten treffen zu. Sterilisiert man Boden mit Wasser im Autoklaven bei 120° eine Stunde lang, so ist im Auszuge die Krystallisationsgeschwindigkeit von Nitronnitrat ganz außerordentlich herabgesetzt. Dies zeigte Tabelle 1b, Bodenauslösung, die 6 mg Nitrastickstoff in 100 ccm ent-

hielt, gibt vollständig falsche Werte. Die niedrigsten Zahlen sind nach einigen Tagen erhalten, die mittleren nach 2—3 Wochen. Erst nach noch längerem Stehen nähern sich die Analysenbefunde dem richtigen Werte. Außer durch Eindampfen läßt sich jedoch der Nitratgehalt eines Bodenauszuges auch in der Weise anreichern, daß man die Flüssigkeit nach jedesmaligem Filtrieren wieder auf neue Bodenmengen einwirken läßt. Da das wiederholte Filtrieren von Boden bei Anwendung von Filtrierpapier eine recht zeitraubende Arbeit ist, so versuchte ich mit gutem Erfolge Filtrierschläuche, wie sie zum Klären des Weins dienen. Die Schläuche müssen eng sein, damit eine möglichst hohe Flüssigkeitsschicht entsteht, die durch ihren Druck das Filtrieren fördert. Das Filtrat ist schnell klar und es lassen sich große Mengen Flüssigkeit in kurzer Zeit bewältigen. Der durch wiederholtes Ausziehen gefundene Nitratgehalt bleibt nur wenig hinter dem wirklichen zurück, wenn man eine der alten Methoden verwendet. Durch die Nitronmethode wird aber ein etwas größerer Fehler bewirkt, so daß die Resultate nicht gerade günstig sind. Tabelle 6 veranschaulicht diese Verhältnisse.

Ich habe nun Mittel gesucht, die Nitronmethode gleichwohl für alle Fälle anwendbar zu machen. Man kann daran denken, durch Zusatz einer bekannten, reichlichen Menge Nitrat die Überschreitung der Löslichkeit des Nitronnitrats so groß zu machen, daß eine rasche Ausscheidung erfolgen muß. Die Resultate waren ungleichmäßige. Überhaupt liegt ja die Schwierigkeit nicht darin, daß sich die ersten Krystalle nicht von selbst ausscheiden, dem ließe sich ja leicht durch Impfkryrstalle abhelfen, sondern der Prozeß der Ausscheidung verläuft nicht zu Ende. Die Krystalle sind gelblich bis braun gefärbt und dieser färbende Überzug verhindert wohl, daß die Krystalle weiter wachsen. Sobald nun durch das Ausfallen der Hauptmenge Nitronnitrat die Übersättigung vermindert ist, findet eine weitere Ausscheidung nicht mehr statt.

Weiter habe ich versucht, den Bodenauszug durch Bleiessigbehandlung für die Nitronfällung geeignet zu machen. Wie Tabelle 5a zeigt, wurde ein Erfolg damit nicht erzielt. Bessere Erfahrungen macht man bei folgender Behandlung des Auszuges. Der Flüssigkeit wird beim Eindampfen wiederholt Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Nach genügendem Eindampfen in der Schale wird der ganze Inhalt in einen Meßkolben gespült und unter mehrmaligem erneuten Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd viele Stunden in siedendem Wasser bis zur Entfärbung erhitzt. Die günstige Wirkung des Verfahrens ist sogar in Tabelle 3 sehr deutlich ersichtlich, obwohl hier auch ohne Wasserstoffsuperoxyd bei längerem Stehen des Niederschlags gute Werte gefunden werden. Viel auffallender aber zeigt sich der Unterschied in Tabelle 7. Wie früher versagt wieder die Nitronmethode im sterilisierten Auszug vollständig, liefert dagegen bei Vorbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd gute Resultate, sofern die Konzentration des Nitrats nicht zu niedrig ist. Auch bei stark eingedampften Lösungen aus nitratarmem Feldboden bewährt sich die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd. Siehe Tabelle 8. Bei diesen letzten Versuchen ist beim Eindampfen an Stelle von Natriumhydroxyd Magnesiumoxyd zugesetzt worden, weil viel-

leicht das starke Alkali eine aufschließende Wirkung auf manche Bodenbestandteile ausübt. Hier ist noch die Frage zu erwägen, ob nicht vielleicht bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Bodenauszüge Salpetersäure gebildet wird. Behandelt man nämlich große Mengen von Ammoniumsalzen in der oben angegebenen Weise mit dem Superoxyd, so bilden sich merkliche Mengen Salpetersäure. In den oben angeführten Versuchen ist jedoch von einem solchen Fehler nichts wahrzunehmen, wohl weil die Ammoniakmengen im Boden, bei der raschen Nitrifikation des Ammoniaks, normaler Weise = Null oder doch verschwindend sind. Ev. müßte bei ammoniakreichen Böden diese Verbindung zunächst verjagt werden. In bezug auf Einfachheit der Ausführung dürfte also die Nitronmethode vor den alten Verfahren nur dann Vorzüge haben, wenn der Nitratgehalt des Bodens nicht zu gering ist.

Da man, nach B u h l e r t und F i c k e n d a y, noch zum Ziele gelangt, wenn man Boden und Wasser im Verhältnis 1:1 zusammenbringt, also nur die Hälfte der in dieser Arbeit üblichen Wassermenge anwendet, so ist für Böden von 2—3 mg Nitratstickstoff (per 100 g) die Nitronmethode auch ohne Wasserstoffsuperoxyd anwendbar.

Endlich habe ich noch versucht, in einer allerdings sehr nitratreichen Senfgrünsubstanz den Salpeterstickstoff durch Nitron zu bestimmen. 20 g getrockneter und aufs feinste zermahlener Senf wurden mit 400 g Wasser bei ganz gelindem Erwärmen extrahiert. Ein Teil der Auszüge wurde mit Essigsäure angesäuert, die entstehende Trübung wurde abfiltriert und im Filtrat das Nitrat mit der essigsäuren Nitronlösung gefällt. Der erhaltene Niederschlag zeigte eine sehr schmutzige Farbe. Deshalb wurde für weitere Versuche mit Nitron eine Reinigung der Lösung mit Bleiessig vorgenommen, wodurch reinere Niederschläge sich erhalten ließen. Kontrollbestimmungen nach S c h u l z e - T i e m a n n habe ich sowohl in den ursprünglichen Lösungen wie in den mit Bleiessig bzw. Essigsäure behandelten Auszügen vorgenommen (Tabelle 9). Die Bestimmungen nach beiden Methoden in der mit Bleiessig behandelten Lösung stimmen ganz gut überein. Auffällig aber ist, daß die S c h u l z e - T i e m a n n'sche Methode,

wenn man die Lösung mit Bleiessig klärt, niedrigere Werte finden läßt, als wenn diese Vorbehandlung unterbleibt. Die Mittelwerte aus beiden Bestimmungsreihen sind 1,22 und 1,11. Ihre mittleren Fehler betragen 0,012 und 0,030. Es erscheint mir wenig wahrscheinlich, daß durch die Bleiessigbehandlung wirklich Nitrat ausgefällt wird. Wenigstens hat in Tabelle 2 die Behandlung mit Bleiessig in dem Bodenauszug den Salpeterstickstoff nicht vermindert. Der niedrigere Wert dürfte wohl beim Senf der richtigere sein. Dafür spricht noch weiterhin folgendes: Ich habe in drei getrockneten Pflanzen den in Form von Ammoniak, Amin, Eiweiß und Nitrat vorhandenen Stickstoff getrennt bestimmt. Bei den zwei nitratreichen Pflanzen ist die Summe etwas größer als nach der Gesamtstickstoffbestimmung zu erwarten ist. Die Summe stimmt aber mit den nach J o d l b a u e r gefundenem Werte des Gesamtstickstoffs gut überein, wenn ich den nach der Nitronmethode gefundenen Wert einführe. Bei der dritten Pflanze war der Nitratgehalt so unerheblich, daß ein Fehler desselben nicht ins Gewicht fiel. Hier stimmte die Summe sofort sehr gut mit dem nach J o d l b a u e r gefundenen Gesamtstickstoff.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

In Böden, die mindestens 2—3 mg Nitratstickstoff per 100 g Boden enthalten, läßt sich das Nitrat mit Nitron sehr genau bestimmen. In nitratärmeren Böden ist dies dagegen nicht ohne weiteres möglich, weil sowohl beim stärkeren Eindampfen, wie beim wiederholten Ausziehen des Bodens in der Kälte die Lösung sich mit einem die Krystallisation des Nitronnitrates hemmenden Körper anreichert. Dieselbe Hemmung beobachtet man bei durch Hitze sterilisierten Bodenauszügen.

Der bezeichnete Hemmungskörper läßt sich mit Wasserstoffsuperoxyd beseitigen.

Aus Versuchen an einer nitratreichen Senfgrünsubstanz geht hervor, daß das bisherige Verfahren der Nitratbestimmung in Pflanzen offenbar zu hohe Werte lieferte.

Herr Prof. Dr. A. K o c h hat die Ausführung dieser Arbeit in liebenswürdigster Weise durch sein Interesse und seinen Rat gefördert. Es sei mir gestattet, ihm auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Tabelle 1. Salpeterbestimmung in Komposterde. Februar 1907.
Es wurden gefunden auf 100 cem Lösung oder 50 g Boden Milligramme Salpeterstickstoff.

| a) Auszug hergestellt nach B u h l e r t und F i c k e n d a y | | | b) Der Boden wurde mit dem Wasser sterilisiert | | |
|--|-----------------------------|-----------------|--|-----------------------------|-----------------|
| Nitronmethode | Reduktion mit Fe-Zn und KOH | Schulze-Tiemann | Nitronmethode | Reduktion mit Fe-Zn und KOH | Schulze-Tiemann |
| 5,85 | 6,39 | 5,92 | 5,03 | 5,74 | 6,26 |
| 6,08 | 6,29 | 5,95 | 7,20 | 6,16 | 6,20 |
| 6,15 | 6,32 | — | 4,88 | 6,13 | 6,10 |
| 6,05 | 6,02 | — | 5,45 | 6,24 | 5,95 |
| 6,17 | 6,18 | — | 2,55 | 6,17 | — |
| 5,97 | 6,30 | — | — | 6,07 | — |
| — | 6,28 | — | 5,21 | 5,42 | — |
| — | 6,18 | — | 6,15 | — | — |
| Mittelw.: 6,05 | 6,25 | 5,94 | Mittelw.: — | 5,99 | 6,13 |

A n m.: Die Nitronniederschläge aus unsterilem Boden wurden nach 1—2 Tagen, oft auch nach mehrtägigem Stehen filtriert. Die aus sterilem Boden standen z. T. mehrere Wochen lang.

Tabelle 2.

Salpeterbestimmung in Mistbeeterde.

Auszug nach Buhlert und Fickenday.

Es wurden gefunden in 100 cem Lösung oder
50 g Boden die unten angegebenen Mengen Stickstoff.

| Nitronmethode | | Schulze-Tiemann | |
|----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| ohne Bleiessig | Zeit zw. Fällung u. Filtration | mit Bleiessig | Zeit zw. Fällung u. Filtration |
| mg N | | mg N | |
| 5,74 | 3 St. | 6,26 | 1,25 St. |
| 6,23 | 20 St. | 6,03 | 18 St. |
| 6,23 | 5 Tage | 6,02 | 5 Tage |
| Mittelw.: 6,07 | | M.: 6,10 | M.: 5,98 |

Tabelle 3.

Salpeterbestimmung in Feldboden.

| Zeit zw. Fällung u. Filtration | mg N gef. in 100 cem Lösung | | Boden | Bemerkungen |
|--------------------------------|-----------------------------|------------|-------|------------------------------------|
| | Nitronmethode | Zn-Fe NaOH | | |
| 3 Stunden | 4,52 | 4,71 | A | mit H ₂ O ₂ |
| " | 3,00 | 4,71 | " | ohne H ₂ O ₂ |
| 4—5 Stunden | 4,71 | 4,71 | " | mit H ₂ O ₂ |
| " | 4,51 | 4,71 | " | ohne H ₂ O ₂ |
| 3 1/2 Stunden | 2,70 | 3,00 | B | mit H ₂ O ₂ |
| " | 2,51 | 3,00 | " | ohne H ₂ O ₂ |
| 6 1/2 Stunden | 2,90 | 3,00 | " | mit H ₂ O ₂ |
| " | 2,84 | 3,00 | " | ohne H ₂ O ₂ |
| 1 Tag | 1,24 | 1,36 | C | mit H ₂ O ₂ |
| 1 Tag | 0,86 | 1,36 | " | ohne H ₂ O ₂ |
| 17 Stunden | 0,83 | 1,36 | " | ohne H ₂ O ₂ |
| 1 Tag | 1,07 | 1,36 | " | mit KMnO ₄ |

100 g des Bodens A enthielten:

| | |
|----------------|-----------------|
| 4,77 mg Nitrat | } Mittelw. 4,71 |
| 4,64 " " | |

100 g des Bodens B enthielten:

| | |
|----------------|-----------------|
| 6,04 mg Nitrat | } Mittelw. 5,99 |
| 5,94 " " | |

100 g des Bodens C enthielten:

| | |
|----------------|-----------------|
| 1,35 mg Nitrat | } Mittelw. 1,36 |
| 1,37 mg " " | |

Tabelle 4.

Salpeterbestimmung im Feldboden.

| Zeit zw. Fällung u. Filtration | mg N gef. in 100 cem Lösung | | | Boden |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------|-------|
| | Nitronmethode | Schulze-Tiemann | Zn-Fe NaOH | |
| 22 Stunden | 0,92 | — | 2,52 | A |
| " | 0,96 | — | 2,52 | A |
| 24 Stunden | 0,84 | — | 2,52 | A |
| " | 1,32 | — | 2,52 | A |
| 48 Stunden | 1,86 | 2,52 | 2,04 | B |
| " | 1,84 | 2,52 | 2,04 | B |
| 48 Stunden | 4,06 | 4,47 | 4,13 | C |
| 3 Tage | 4,20 | 4,47 | 4,13 | C |

Boden A enthielt auf 100 g Boden

| | |
|----------------|-----------------|
| 0,65 mg Nitrat | } Mittelw. 0,63 |
| 0,61 " " | |

Boden B enthielt auf 100 g nach Schulze-Tiemann 1,68 mg N. Nach der Reduktionsmethode mit NaOH, Fe, Zn

| | |
|----------------|-----------------|
| 1,35 mg Nitrat | } Mittelw. 1,36 |
| 1,37 " " | |

Boden C enthielt nach Schulze-Tiemann

| | |
|----------------|-----------------|
| 4,30 mg Nitrat | } Mittelw. 4,47 |
| 4,64 " " | |

Nach der Reduktionsmethode mit NaOH, Fe, Zn 4,13 mg.

Tabelle 5.

a) Salpeterbestimmung in Feldboden.

In 100 cem Lösung oder 250 g Feldboden wurden gefunden nach Schulze-Tiemann

| | |
|----------------|-----------------|
| 3,09 mg Nitrat | } Mittelw. 3,02 |
| 3,02 " " | |
| 2,95 " " | |

| Zeit zw. Fällung u. Filtration | Gef. in 100 cem Lösung oder 500 g Feldboden mg N |
|--------------------------------|--|
| 17 Stunden | 1,98 ¹⁾ |
| " | 2,04 |
| 18—19 Stunden | 1,91 ¹⁾ |
| " | 2,30 |
| 41 Stunden | 2,55 |

¹⁾ Vor der Fällung mit Bleiessig behandelt.

b) Salpeterbestimmung in reinen Lösungen.

| Zeit zw. Fällung u. Filtration | Gefunden mg N für 100 cem Lösung | |
|--------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| | Nitronmethode | Schulze-Tiemann |
| 17 Stunden | 3,79 | 3,88 |
| " | 2,75 | 2,91 |
| " | 1,62 | 1,94 |
| 48 Stunden | 1,86 | 1,94 |
| " | 0,85 | 0,97 |
| " | 0,67 | 0,97 |
| 2 Tage | Spuren | 0,49 |
| 5 Tage | Spuren | 0,49 |

Tabelle 6.

Salpeterbestimmung in Feldboden.

Genügende Konzentration des Auszuges wurde durch wiederholtes Ausschütteln neuer Bodenmenge mit derselben Flüssigkeit erzielt.

| Zeit zw. Fällung u. Filtration | mg N gefunden in 100 ccm Lösung | | | Bemerkung |
|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| | Zn-Fe NaOH | | | |
| | Nitron- me- thode | wie- derh. Aussch. | Ein- maliges Aussch. | |
| 2 1/2 Stunden | 2,56 | 3,47 | 3,78 | Zuletzt 2 Stunden in Kältemischung |
| 19 1/2 „ | 3,09 | 3,47 | 3,78 | |
| 20 „ | 3,03 | 3,47 | 3,78 | |
| 20 „ | 3,19 | 3,47 | 3,78 | |
| 48 „ | 3,21 | 3,47 | 3,78 | |

Der Nitratgehalt des Bodens betrug

| | |
|----------------|----------------------------------|
| 2,45 mg Nitrat | } Mittelwert 2,52 mg N pro 100 g |
| 2,58 " " | |

Tabelle 7.
Salpeterbestimmung in
Kompostboden.

Der Boden wurde mit dem Wasser sterilisiert.

| Zeit zw. Fällung u. Filtration | mg N gefunden in 100 cem Lösung | | | Anmerkungen |
|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------|---|
| | Nitron- methode | Schulze- Tiemann | Zn-Fe NaOH | |
| 2 Tage | 7,63 | 7,65 | 7,67 | mit H ₂ O ₂ behandelt |
| 3 Tage | 7,55 | 7,65 | 7,67 | mit H ₂ O ₂ behandelt |
| 1 Tag | 0,22 | 7,65 | 7,67 | ohne H ₂ O ₂ |
| 17 Stunden | 3,77 | 3,83 | 3,84 | mit H ₂ O ₂ behandelt |
| 1 Tag | 3,72 | 3,83 | 3,84 | " " " |
| 17 Stunden | 0,92 | 1,91 | 1,92 | " " " |
| 3 Tage | 1,28 | 1,91 | 1,92 | " " " |

100 g Boden enthielten:

1. nach Schulze-Tiemann

7,90 mg Nitrat

7,76 " " } Mittelw. 7,65

7,28 " " }

2. Reduktion mit Zn, Fe, NaOH

7,67 mg N.

Tabelle 8.
Salpeterbestimmung in
Feldboden.

| Zeit zw. Fällung u. Filtration | mg N gefunden in 100 cem Lösung | | Anmerkungen |
|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| | Nitron- methode | mit Zn-Fe NaOH | |
| 3 ¹ / ₂ Stunden | 3,32 | 3,48 | mit H ₂ O ₂ |
| 17 " | 3,16 | 3,48 | " |
| 19 " | 3,27 | 3,48 | " |
| 18 " | 2,10 | 3,40 | ohne H ₂ O ₂ |
| 20 " | 2,96 | 3,40 | " |
| 24 " | 2,93 | 3,40 | " |

100 g Boden enthielten

1,76 mg Nitrat

1,78 " " } Mittelw. 1,74

1,68 " " }

Tabelle. 9
Salpeterbestimmung in getrock-
netem und gemahlenem Senf.
Prozent N in der trocknen Pflanzenmasse.

| Vorbehandlung | Analysen nach Schulze- Tiemann | Analysen nach der Nitron- methode | Mittelwert (Schulze- Tiemann) | Mittelwert (Nitron- methode) |
|----------------|---|--|-------------------------------------|------------------------------------|
| — | 1,23 1,17 1,24 1,21 | — | 1,22 | — |
| mit Essigsäure | 1,20 1,17 | 1,01 1,17 | 1,20 | 1,09 |
| mit Bleiessig | 1,10 1,07 | 1,06 1,06 | 1,11 | 1,06 |

Die durch Klammer verbundenen Zahlen sind in demselben Auszuge gefunden. Bei der Bildung

des Mittelwertes ist ihr Mittelwert als eine Bestimmung gerechnet. Desgleichen bei Berechnung des mittleren Fehlers vom Mittelwert.

Über Einwirkung der salpetrigen
Säure auf Kautschukarten.

Von OTTO GOTTLÖB.

(Aus dem chem. Institut der Universität Kiel.
Mitgeteilt von C. Harries.)

(Eingeg. d. 14./10. 1907.)

Die erste Untersuchung über die Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf Kautschuk stammt von C. Harries¹⁾, der zunächst feststellte, daß bei der Behandlung von Kautschuk in Ligroinlösung mit einem kräftigen Strome von salpetriger Säure (aus Arsenik und Salpetersäure) ein in Essigester löslicher amorpher gelber Körper von der prozentischen Zusammensetzung C₄₄ H_{5,9} N_{13,3} ausfiel, dem er nach dieser Analyse und nach einer Molekulargewichtsbestimmung die Formel C₄₀H₆₂N₁₀O₂₄ zuschrieb.

Bald danach²⁾ berichtete C. Weber über die Ergebnisse einer Untersuchung der Reaktionsprodukte, die er beim Einleiten von N₂O₄ (aus Bleinitrat) in eine Kautschuklösung gefunden hat. Weber will dabei ein dem Harries'schen Nitrosit sonst sehr ähnliches, aber in der empirischen Zusammensetzung abweichendes Produkt, nämlich einen Körper C₁₀H₁₆N₂O₄ gefunden haben. Dieses Ergebnis, das sich, wie es scheint, nur auf eine einzige Analyse stützt, erwies sich, wie ich vorausschicken möchte, als unrichtig.

Die nächste ausführliche Arbeit über die Nitrosite stammt wieder von C. Harries³⁾. Bei Behandlung einer wasserfreien Lösung von sorgfältig gereinigtem Kautschuk mit gasförmiger salpetriger Säure, die aus verdünnter Salpetersäure und Arsenik hergestellt und über Chlorcalcium und Phosphor-pentoxid getrocknet wurde, entstand ein Niederschlag, der sich, sofort abfiltriert, als gänzlich unlöslich erwies und sich schon bei 80—100° zersetzte. In seiner Zusammensetzung näherte sich dieser Körper etwa der Formel C₁₀H₁₆N₂O₃. Harries gibt diesem Produkt den Namen „Nitrosit a“.

Bei längerem Stehen in der mit N₂O₃ gesättigten Suspensionsflüssigkeit, verwandelte es sich aber in eine ganz andere lösliche Substanz (Nitrosit b), der Harries nach den Ergebnissen der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel C₂₀H₃₀N₆O₁₆ erteilte. In der Folge zeigte es sich übrigens, daß dieser Körper seine Existenz offenbar nur der (oxydierenden) Einwirkung von Chlor verdankt, das beim Überleiten von salpetriger Säure über Chlorcalcium entstanden war⁴⁾. Er verdiente also kein weiteres praktisches Interesse.

¹⁾ Berl. Berichte **34**, 2901 (1901).²⁾ Berl. Berichte **35**, 1947 (1902).³⁾ Berl. Berichte **35**, 3256 (1902).⁴⁾ Vgl. M a u t h n e r u. S u i d a, Wiener Monatshefte **15**, 107.