

77,08% C
1,6% N
0,47% H
0,3 % H <sub>2</sub> O (mechanisch beigemischt)
0,36% S
0,28% Si
1,09% Fe
18,85% Asche
100,00 %Summe.

Nachfolgende Tabelle gibt die Zusammensetzung einiger Koksorten.

Die Analysen lehren, daß bei der Konstitution der Koke die anorganischen Bestandteile eine wichtige Rolle spielen. Die für den Koks charakteristische grauschwarze Farbe und große Festigkeit hat seinen Grund in der Bildung von Ferrosilicium und Carborundum.

Ausgehend von dieser Erkenntnis, mußte es möglich sein, durch passende Zusätze und Manipulationen jede Kohle in guten Koks überzuführen.

Es wurde eine große Reihe von Versuchen ausgeführt, die lehrten, daß dies in der Tat möglich ist. Um ein Urteil über die Festigkeit der bei den Ver-

suchen erzielten Produkte zu gewinnen, wurden diese mit einer einfachen Druckeinrichtung auf Druckfestigkeit geprüft. Die besten Koke aus der Technischen Hochschule zu Dresden ergaben eine Tragfähigkeit von 86—109 kg pro 0,6 qcm.

Buschtherader Steinkohle mit 4,9% Asche, die an sich bei der Verkokung einen Rückstand von 60,5% gab, der leicht mit den Fingern zerdrückt werden konnte, lieferte beim Glühen in einem Tiegel bei einer Mischung von

120 g roher Steinkohle,

18 g aus Buschtherader Kohle gewonnenem, pulverförmigem Koks,

4,8 g Lehm,

8 g käuflichem Steinkohlenpech gelöst in

18 g Teer, welcher bei der Vergasung von Buschtherader Kohle gewonnen worden war,

einen Koks, der 235 kg Tragfähigkeit auf 0,6 qcm hatte.

Der hergestellte Koks hatte weniger als 10% Asche. Die Versuche lehren, daß durch Zusatz von Lehm, Teer und Pech die Eigenschaften der Koke in der günstigsten Weise beeinflusst werden können.

[A. 164.]

#### Stickstoff.

	C	H	Vol. Sauerstoff- Verbrennung	Kjel- dahl	Si	Fe	Si	Asche	Wasser
Koks . . . . .	85,4	0,6	0,6	0,5	2	2,5	2	6,5	0,5
Gaskoks . . . . .	77,08	0,5	1,6	0,8	0,3	1,1	0,4	18,8	0,3
Koks aus Ruhrgebiet .	93,3	0,8	0,7	0,4	0,4	1,8	0,5	2,3	0,1
Mexikanischer Koks .	87,5	0,6	1,3	0,9	0,2	3,6	0,8	5,8	0,1

## Über die Genauigkeit von Nitratbestimmungen.

Von S. SEYDEL und L. WICHERS.

(Aus dem landwirtschaftlich-bakteriologischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingeg. 21.8. 1911.)

Da es für Bodenanalysen und speziell für die im hiesigen Institut auszuführenden Nitratbestimmungen<sup>1)</sup> von der größten Wichtigkeit ist, eine genaue Nitratbestimmung zu haben, und die Fehlergrenze resp. diejenigen der Anwendbarkeit der einzelnen Methoden zu kennen, haben wir es unternommen, die üblichen Methoden nochmals auf ihre Genauigkeit zu prüfen.

Zuerst seien kurz die hauptsächlichsten Befunde einiger anderer Forscher auf diesem Gebiete erwähnt.

Wilfarth<sup>2)</sup> hält nur diejenigen Methoden für wirklich gut, die auf dem Prinzip von Schlösing beruhen, hält aber die Schlösingsche Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure für untauglich. Er fand ferner, daß bei Anwendung von 0,5 g Rohrzucker von 56,01 mg Nitratstickstoff 1,5 mg und von 28 mg Nitratstickstoff

0,81 mg nicht wiedergefunden werden, und nimmt daher an, daß reduzierende organische Substanzen die Salpeterbestimmung nach Schlösing verhindern.

Pagnoul<sup>3)</sup> und Krog und Sebelien<sup>4)</sup> fanden ebenfalls, daß die Schlösingschen Methoden bei zuckerhaltigen Nitratlösungen, wie Rübensaft, nicht anwendbar ist. Die letzteren beiden Forscher empfehlen in diesem Falle die Nitronmethode.

Mitscherlich und Herz<sup>5)</sup> fanden, daß bei Reduktion des Nitratstickstoffes mit Zn und Fe in alkalischen sehr verd. Lösungen stets Verluste an N eintreten, bei Anwesenheit von 6,84 mg N pro Versuch ca. 6%. Da die Anwendung größerer Metallmengen das Resultat nicht beeinflusst, nehmen sie an, daß freier N gasförmig entweicht. Bei Anwendung von Devardas Legierung fanden sie, daß die Reduktion vollkommen gelang, und daß die Fehler der Analyse nicht größer waren, als die der Ammoniakdestillation (S. 289). Bei Anwendung von weniger als 6,84 mg Nitrat-N wurde der Fehler (S. 290) noch kleiner.

Mitscherlich und Merres<sup>6)</sup> geben dann an, daß bei der quantitativen Stickstoffanalyse

<sup>1)</sup> Vgl. Alfred Koch, Versuche über Salpeterbildung im Ackerboden. Journ. f. Landwirtsch. 1911, 85.

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 1888, 412.

<sup>3)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 8, 359 (1909).

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 17, 145 (1911).

<sup>5)</sup> Landw. Jahrbücher 1909, 313—317.

<sup>6)</sup> Landw. Jahrbücher 1910, 345.

für sehr geringe Mengen (z. B. 0,5 g Erntesubstanz oder 5 g Boden) der Stickstoff auf 0,012 mg genau bestimmbar ist. Auch hier wurde statt Zn und Fe Devardas Legierung für die Reduktion verwendet, im übrigen wurde bei diesen Arbeiten die Methode von Mitscherlich und Herz in einer etwas modifizierten Form benutzt.

Densch<sup>7)</sup> findet bei der Bestimmung des Nitrates in Bodenauszügen nach Ulsch immer zuviel Nitratstickstoff, hält die Schlösing'sche und die Nitronmethode für ungeeignet und kommt schließlich zu dem Schluß, daß mit den gegenwärtigen Methoden der in Bodenauszügen vorhandene Nitrat-N nicht auf Zehntelmilligramm genau bestimmbar ist. Bei Anwesenheit von viel Salpeter neben organischer Substanz empfiehlt er die Ulsch'sche, bei wenig Salpeter die indirekte Methode (s. Densch).

Später<sup>8)</sup> kommt er zu dem Schluß:

Durch Berechnung aus der Differenz zwischen Gesamtstickstoff einerseits und organischem sowie Ammoniakstickstoff andererseits ergibt sich eine zuverlässige Bestimmung des Salpeterstickstoffes, die unter allen Umständen genauer ausfällt, als die direkte Bestimmung durch Reduktion, bei der stets zu hohe Werte infolge Abspaltung von organischem Stickstoff gefunden werden, die bisweilen eine ganz bedeutende Höhe erreichen.

Bei seinen im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchungen über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure in Bodenauszügen fand Litzendorff<sup>9)</sup> bei nitratarmem Boden (weniger als 2 mg N-N pro 100 g tr. Boden) immer zu wenig N. Dieser Uebelstand wurde auch durch Eindampfen nicht beseitigt, da sich dabei ein die Krystallisation hindernder Körper ebenfalls anreicherte. In Böden, die mindestens 2—3 mg N-N pro 100 g tr. Boden enthielten, gab die Nitronmethode noch genaue Resultate, doch waren die erzielten Werte meistens niedriger als die mit der alkalischen Reduktionsmethode erhaltenen.

Im folgenden seien nun die von uns angewandten Methoden näher beschrieben.

#### Die Schlösing'sche Methode.

Wir hielten uns im allgemeinen an die Angaben in Treadwells Handbuch der analyt. Chem., 1907, Bd. II, 344 u. f. und geben nachstehend eine möglichst genaue Darstellung des von uns angewandten Verfahrens wieder, da nur bei genauer Einhaltung aller unten angegebenen Bedingungen eine exakte N-Bestimmung möglich ist.

Um genaue Resultate zu erhalten, muß man eine Analyse einer möglichst ebenso konz. KNO<sub>3</sub>-Lösung, auf die man sich beziehen muß, unter genau den gleichen Verhältnissen<sup>10)</sup> mit denselben und luftfreien Reagenzien ausführen. Wesentlich ist, immer dasselbe Eudiometer zu benutzen und es gleiche Zeit im Kühlwasser möglichst von gleicher Temperatur zu lassen.

Wir glauben, dies dadurch erklären zu müssen, daß:

1. das NO-Gas doch etwas in Wasser löslich ist und daher das Volumen etwas abnimmt und

2. der der Temperatur entsprechende Wasserdampfdruck sich nicht in kurzer Zeit vollkommen richtig einstellt.

Dadurch, daß dasselbe Eudiometer benutzt wird, werden Subjektion, Ablesungsfehler, Änderung der Adhäsionsverhältnisse zwischen Glas und Wasser und Fehler im Volumen des Eudiometers selbst möglichst eliminiert. Wesentlich ist ferner, beide Versuche (nämlich den Versuch mit reinem KNO<sub>3</sub>, welcher als Grundlage der Berechnung dient, und den Versuch mit Bodenextrakt) bis zur gleichen Konzentration einzudampfen. Dann sind die NO-Verluste, bedingt dadurch, daß etwas NO in der Flüssigkeit im Zersetzungskolben gelöst bleibt, in beiden Fällen gleich. Von geringem Einfluß scheint auch zu sein, daß das Wasser zum Auffangen des Gases und zum Kühlen bereits ein paarmal zu diesen Bestimmungen benutzt wurde (enthält dann bereits NO in Lösung).

Durch folgendes Verfahren gelang es uns übrigens, die durch Gelöstbleiben von NO bedingten Fehler bedeutend zu verringern. Wir dampften zunächst ein Viertel der Flüssigkeit (in der Sekunde 2 Blasen) ab, drehten beide Hähne zu und umgaben den Destillierkolben sofort mit einem nassen Tuch. Das wiederholten wir, nach Eindampfen der Flüssigkeit auf die Hälfte und ein Viertel ihres Volumens. Durch diese Operationen entstand ein starkes Vakuum. Wurde nun unter heftigem Sieden bis fast zur Trockne (heftiges Spritzen des dicken Breies) eingedampft, so erhielten wir auch in reiner KNO<sub>3</sub>-Lösung<sup>11)</sup> fast den theoretischen Wert, z. B.

14,098 mg N gefunden,  
14,034 mg N berechnet.

Allerdings halten letztere Operation die Kolben selten aus. Jedoch vertragen sie gut einmaliges Evakuieren mittels nassem Tuche und Eindampfen bis zum eben beginnenden Spritzen des Breies, wodurch auch der Fehler beträchtlich verringert wird, z. B.

13,815 mg N gefunden,  
14,035 mg N berechnet.

Bei einer Bestimmung ohne diese Operation wurde z. B.

gefunden 13,32 mg N,  
berechnet 14,00 mg N.

#### Die alkalische Reduktionsmethode.

Bei dieser Methode wurde, falls Böden auf Nitratstickstoff untersucht werden sollten, wie üblich, immer im Verhältnis von 1 kg Erde mit 2 l H<sub>2</sub>O während 2 Stunden unter fortwährendem Schütteln extrahiert und vom klar abfiltrierten Extrakt bei geringem Nitratgehalt 500 ccm, bei hohem Nitratgehalt 250 ccm zur Bestimmung verwendet.

Beim Vertreiben des freien Ammoniaks mit ca. 33%iger Natronlauge wurde immer sehr gelinde erhitzt, weil bei starkem Sieden Verluste durch Spritzen der Flüssigkeit stattfinden können. Ferner würde das für die Reduktion nötige Zink und Eisen,

<sup>11)</sup> Kahlbaum's reines KNO<sub>3</sub> wurde dreimal umkrystallisiert, an der Luft getrocknet und der außerordentlich geringe Wassergehalt berücksichtigt.

<sup>7)</sup> Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Landw. Bromberg, Hft. II, Bd. 1.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1909, Nr. 143.

<sup>9)</sup> Diese Z. 21, 2209 (1907).

<sup>10)</sup> Dies gibt Wilfarth auch bereits an.

sowie die Natronlauge und das gebrauchte destillierte Wasser durch blinde Bestimmung auf Stickstofffreiheit geprüft. Auch bei der Destillation wurde gelinde gekocht, um möglichst das Überdestillieren von Natronlauge zu vermeiden; es wurde möglichst genau bis zu dem Zeitpunkte destilliert, wo das Destillat eben nicht mehr alkalisch reagierte. Alle diese Destillate wurden aber sicherheitshalber nochmals mit Magnesia usta destilliert, um etwa bei der ersten Destillation übergerissenes Natriumhydroxyd auszuschließen.

Als Indicator wandten wir Methylrot (p-Dimethylamidoazobenzol-o-carbonsäure) an. Vor der Titration wurde aber erst 5 Minuten lang gekocht und die Flüssigkeit dann abgekühlt, da Methylrot für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  empfindlich ist und außerdem in der Kälte anders reagiert als in der Hitze. Die vorgelegte  $\frac{1}{10}$ -n. Säure wurde dann mit ca.  $\frac{1}{30}$ -n. Barytlauge zurücktitriert.

#### Die Nitronmethode.

Hierbei verfahren wir genau nach den Angaben von Busch<sup>12)</sup> und Gutbier<sup>13)</sup> und begnügen uns deshalb, zu erwähnen, daß wir mit Erfolg, statt Neubauer'scher Platintiegel, Gooch'sche Tiegel anwandten, welche Gutbier bei dieser Bestimmungsmethode für unbrauchbar hielt. Auch Litzendorff<sup>14)</sup> hat im hiesigen Institut bei seinen Untersuchungen immer Gooch'sche Tiegel gebraucht und dabei keine Schwierigkeiten gehabt.

#### Die Ulsch'sche Methode.

Bei der Reduktion von Nitrat in saurer Lösung wurde nach der bekannten Ulsch'schen Methode<sup>15)</sup> verfahren nach den in den landwirtschaftlichen Versuchstationen bei Nitratanalysen üblichen Verhältnissen.

#### A

#### Nitratbestimmung in Auszügen von Feldeboden, Sand und Ton.

I. Zu den folgenden Versuchen wurde käufliches, reines, mehrfach umkrystallisiertes  $\text{NaNO}_3$  benutzt, welches wir erst durch mehrfache Bestimmungen auf seinen N-Gehalt nach der alkalischen

Reduktionsmethode in reiner Lösung untersucht haben.

Es seien hier die dabei erhaltenen Resultate in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

1. Verwendet wurden 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 150 ccm  $\text{NaOH}$ .

Angewandt	Gefunden wurde pro Versuch	Berechnet pro Versuch
0,4893 g $\text{NaNO}_3$	78,705 mg N	80,588 mg N
0,5014 g $\text{NaNO}_3$	78,707 mg N	80,700 mg N

2. Verwendet wurden 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 100 ccm  $\text{NaOH}$ .

Angewandt	Gefunden wurde pro Versuch	Berechnet pro Versuch
0,5035 g $\text{NaNO}_3$	79,855 mg N	82,926 mg N
0,5009 g $\text{NaNO}_3$	79,943 mg N	82,498 mg N

3. Abgewogen wurden 2,0049 g  $\text{NaNO}_3$ , und diese in 2 l  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und von dieser Lösung 250 Kubikzentimeter zu jeder Bestimmung benutzt.

Gefunden wurde pro Versuch	Mittel	Berechnet pro Versuch
40,599 mg N	} 40,561 mg N	41,351 mg N
40,524 mg N		

Wenn auch das  $\text{NaNO}_3$  nach dem mehrfachen Umkrystallisieren noch nicht ganz rein sein sollte, was allerdings nicht anzunehmen ist, so konnten die Resultate, wenn die alkalische Reduktionsmethode tatsächlich zuverlässig ist, doch nicht so eine große Differenz mit den berechneten Mengen zeigen. Am größten sind die Differenzen in den beiden ersten Tabellen, wo sehr viel Nitrat verwendet wurde, eine geringere Differenz zeigt Tabelle 3. Auf diese Erfahrung wollen wir am Schluß nochmals zurückkommen.

Die jetzt folgenden Tabellen geben die Resultate der Versuche mit Lehm Boden, Sand und Ton wieder.

	Gefundene mg N pro Versuch	Mittel	Differenz mg N durch $\text{NaNO}_3$ pro Versuch	Gefundene mg N pro 100 g trock. Erde	Mittel	Differenz mg N durch $\text{NaNO}_3$ pro 100 g trock. Erde	Berechnete mg N durch $\text{NaNO}_3$ pro 100 g trock. Erde
Erdé ohne Zusatz . . . .	2,7884	} 2,7389	—	1,717	} 1,69	—	—
	2,6894			1,656			
Erde + $\text{NaNO}_3$ -Zusatz . .	41,846	} 41,791	39,826	36,07	} 36,02	34,33	34,34
	41,776			36,01			
	41,752			35,99			

1. Es wurde:

a) 1 kg Erde mit 2 l  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert und vom klaren Extrakt je 500 ccm zur Bestimmung gebraucht.

b) 1 kg derselben Erde + 1,9831 g  $\text{NaNO}_3$  mit 2 l  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert und hiervon je 250 ccm zur Bestimmung gebraucht.

2. Versuche mit Bundsandstein.

a) 500 g Bundsandsteinsand mit 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert.

b) 500 g Bundsandsteinsand + 0,0888 g  $\text{NaNO}_3$  mit 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert.

c) 500 g Bundsandsteinsand + 0,9983 g  $\text{NaNO}_3$  mit 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert.

<sup>12)</sup> Chem. Zentralbl. 1905, I, 881.

<sup>13)</sup> Diese Z. 18, 494—499 (1905).

<sup>14)</sup> Diese Z. 20, 2209 (1907).

<sup>15)</sup> König, Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe 1906, 147.

Diese Versuche dienten hauptsächlich dazu, um zu sehen, wie sich dieser an organischer Substanz recht arme Sandboden dem zugemischten  $\text{NaNO}_3$  gegenüber verhalten würde.

	Gefundene mg N pro Versuch	Mittel	Differenz mg durch $\text{NaNO}_3$ pro Versuch	Gefundene mg durch $\text{NaNO}_3$ pro Versuch	Mittel	Differenz mg N durch $\text{NaNO}_3$ pro 100 g trock. Substanz	Berechnete mg N durch $\text{NaNO}_3$ pro 100 g trock. Substanz
a	0,8896 0,7904	} 0,84	—	0,736 0,654	} 0,695	—	—
b	5,354 5,378	} 5,366	4,423	4,43 4,45	} 4,44	3,745	2,992
c	41,657 41,706	} 41,681	39,913	34,467 34,507	} 34,487	33,792	33,638

3. Zum dritten Versuche diente reiner Kaolin, welchen wir vorher auf seine Nitratfreiheit geprüft haben, und welcher deshalb genommen wurde, um das Verhalten eines tonreichen, von organischer Substanz freien Bodens dem  $\text{NaNO}_3$  gegenüber zu prüfen:

a 500 g Kaolin + 0,0894 g  $\text{NaNO}_3$   
b 500 g „ + 0,9982 g „  
c 500 g „ + 0,9018 g „  
d 500 g „ + 0,8990 g „  
e 500 g „ + 0,9013 g „

mit 1 Liter  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert

	Gefundene mg N pro Versuch	Mittel	Berechnete mg N pro Versuch	Gefundene mg N pro 100 g trock. Kaolin	Mittel	Berechnete mg N pro 100 g trock. Kaolin
a	4,53 4,4306	} 4,4803	3,668	3,643 3,563	} 3,603	2,95
b	40,96 40,811	} 40,885	41,03	32,94 32,82	} 32,88	32,995
c	37,135 37,16	} 37,147	37,042	29,935 29,956	} 29,945	29,866
d	36,873 36,899	} 36,886	36,974	29,62 29,71	} 29,66	29,77
e	25,291 25,134	} 25,212	24,72	30,53 30,34	} 30,43	29,84

Betrachten wir nun die letzten drei Tabellen, so sind die Resultate recht befriedigend. Die Versuche mit größeren Mengen  $\text{NaNO}_3$  zeigten im höchsten Falle, mit einer Ausnahme, eine Differenz von 0,18 mg N-N pro 100 g trockener Substanz, während dagegen die Versuche mit wenig  $\text{NaNO}_3$ -Zusatz immer zu hohe Werte gaben. Die Methode scheint also bei solchen geringen Mengen Nitrat weniger genaue Resultate zu liefern. Die Natur des Bodens zeigt keinen Einfluß auf die Schärfe der Nitratbestimmung.

## II. Vergleich zwischen der alkalischen und der sauren Reduktionsmethode.

### 1. Jeder Versuch enthielt 70 mg N als $\text{KNO}_3$ .

In 25 ccm $\text{H}_2\text{O}$ nach Ulsch bestimmt	In 500 ccm nitratfreiem Feldbodenauszug nach Ulsch bestimmt	In 500 ccm nitratfreiem Feldbodenauszug nach der alk. Red.-Methode bestimmt
Gefunden: mg N	Gefunden: mg N	Gefunden: mg N
69,4	68,9	65,7
69,5	69,5	66,5
69,5	69,6	67,0
69,7	69,8	68,1

Der Feldbodenauszug wurde hergestellt durch Ausziehen von 1 kg — durch vorheriges Auslaugen von Nitrat befreiten Feldbodens — mit 2 l Wasser.

2. Zur Anwendung kam ein anderer etwas nitrathaltiger Feldbodenauszug, der nach derselben Weise erhalten war, aber zur Anreicherung der organischen Substanz bedeutend (1 : 5) eingengt wurde.

Nitratbestimmung in 250 ccm dieses Auszuges nach Ulsch	Bestimmung des Nitrats, im nicht eingengten Bodenauszug nach Ulsch umgerechnet auf den eingengten.	Nitratbestimmung in 250 ccm dieses Auszuges nach der alkal. Red.-Methode
Gefunden: mg N	Gefunden: mg N	Gefunden: mg N
1,3	0,8	0,9
1,4	0,9	1,0
1,6	1,0	1,0
1,9	1,7 (?)	1,2
Dasselbe + 14 mg N als $\text{KNO}_3$		Dasselbe + 14 mg als $\text{KNO}_3$
Gefunden: mg N		Gefunden: mg N
15,3		14,9
15,8		15,0
15,8		15,1
16,0		15,1

Der Zweck dieser Versuche war, die Brauchbarkeit der beiden Reduktionsmethoden für 1. konz. Nitratlösungen und 2. konz. organische Lösungen zu prüfen.

Resultat: Bei Gegenwart von wenig org. Substanz und viel Nitrat ist die Reduktionsmethode in alkalischer Lösung unbrauchbar, die Ulsch'sche Methode gibt keine größeren Fehler als in reiner Nitratlösung auch.

Bei Gegenwart von viel org. Subst. und wenig Nitrat scheint die alk. Methode zuverlässiger zu sein, da bei der Ulsch'schen Methode dann wahrscheinlich  $\text{NH}_3$  aus der org. Subst. abgespalten wird, wodurch sich die höheren N-Werte erklären ließen.

### III. Vergleichende Nitratbestimmungen in Erdauszügen nach der alkalischen Reduktionsmethode und der Nitronmethode.

Zur Verwendung kamen:

a) Ein Lehm Boden aus der obersten 20 cm dicken Schicht unseres Versuchsfeldes, welcher

schon vor längerer Zeit einen Zusatz von Ammoniumsulfat und Äther bekommen hatte.

b) Derselbe Boden, welcher zur selben Zeit eine gleiche Menge Ammoniumsulfat, doch mehr Äther bekam, wie der Versuch a.

c) Lehm Boden desselben Feldes ohne Sand, welcher in 1907 eine starke Ammoniumsulfatdüngung bekommen hatte und

d) derselbe Boden, welcher in 1907 mit Chilesalpeter gedüngt wurde.

e) (295) Lehm Boden unseres Versuchsfeldes, welcher mit Ätzkalk gedüngt worden war, und welcher immer bei 25–30° im Brutzimmer gehalten wurde.

g) (288) Derselbe Lehm Boden mit Ätzkalkzusatz, welcher zur Kontrolle zu Versuch e im Freien gehalten wurde.

Diese und die im folgenden untersuchten Bodenproben gehören zu Versuchsreihen, die aus anderen Gründen angestellt, und deren Resultate in anderweitigem Zusammenhange publiziert sind<sup>16)</sup>.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Versuchsreihe	Gefundene mg N pro Versuch nach Red.-Methode	Red.-Methode mg N pro 100 g trock. Boden	Mittel aus Red.-Methode	Nitronmethode mg N pro 100 g trock. Boden	Mittel aus Nitronmethode	Differenz zwischen den Werten der Red.- und Nitronmethode mg
a	49,034 49,832	48,727 49,52	} 49,123	50,188 50,352	} 50,27	–1,147
b	41,482 40,844	40,982 40,352	} 40,667	41,394 41,487	} 41,44	–0,773
c	40,831 41,306	39,336 39,794	} 39,565	40,32 40,552	} 40,436	–0,871
d	72,843 72,736	71,513 71,408	} 71,46	73,608 73,592	} 73,60	–2,14
e		16,696 16,748	} 16,722	17,122 17,194	} 17,158	–0,436
g		14,016 14,125	} 14,07	13,999 14,094	} 14,046	+0,024

Aus diesen Zahlen sehen wir also, daß die Parallelbestimmungen der Nitronmethode viel besser miteinander übereinstimmen als diejenigen der Reduktionsmethode. Ferner hat die Reduktionsmethode immer geringere Werte gegeben als die Nitronmethode, und zwar nahm die Differenz gleichmäßig mit dem Steigen des Nitratgehaltes zu.

Bei den Versuchen e und g sind die Differenzen zwischen Nitron- und alk. Reduktionsmethode viel geringer, sogar hat die alk. Reduktionsmethode bei einem Nitratgehalt von 14 mg pro 100 g Boden etwas mehr gegeben als die Nitronmethode.

### IV. Vergleich zwischen der alkalischen Reduktionsmethode, der Nitronmethode und der Schlösingschen Methode.

1. Es kam hier ein Lehm Boden, der aus 60 bis 80 cm Tiefe unseres Versuchsfeldes genommen wurde, und dem vor längerer Zeit 36 g Ammoniumsulfat pro 18 kg feuchter Erde zugesetzt worden waren, zu Verwendung, und zwar wurden hiervon zwei Portionen à 2 kg je mit 4 l  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert, welche Extrakte wir mit A und B in unserer Tabelle bezeichnet haben.

Extrakt	Alkalische Reduktionsmethode				Nitronmethode	Schlösingsche Methode
	nach Seydel		nach Wichers		gef. mg N pro 100 g trock. Boden	gef. mg N pro 100 g trock. Boden
	gef. mg N pro Versuch	gef. mg N pro 100 g trock. Boden	gef. mg N pro Versuch	gef. mg N pro 100 g trock. Boden		
A	40,112	40,64	39,865	40,39	40,88	40,9
B	40,368	40,9	40,181	40,71	41,28	41,08

<sup>16)</sup> Alfred Koch, Versuche über Salpeterbildung im Ackerboden. J. f. Landw. 1911; derselbe, Zentralbl. f. Bakteriologie, II, Band 31.

2. Untersuchung von Lehm Boden, welcher aus einigen Topfversuchen entnommen war.

Extrakt von Erde aus:	Alkalische Reduktionsmethode		Nitronmethode	Schlösingsche Methode
	Gefundene mg N pro Versuch	Gefundene mg N pro 100 g trockene Erde	Gefundene mg N pro 100 g trockene Erde	Gefundene mg N pro 100 g trockene Erde
Topf 188 . . . . .	72,74	81,31	82,662	83,93
Topf 278 . . . . .	45,574	43,62	45,26	46,7

3. a) Versuchsfelderde — oberste 20 cm dicke Schicht —.

b) Dieselbe Erde, der vor längerer Zeit Ammoniumsulfat zugesetzt worden war.

Von der Erde mit Ammoniumsulfatzusatz wurden zur Bestimmung nach der Reduktionsmethode 250 ccm, zur Bestimmung nach Nitron- und Schlösingscher Methode 100 ccm eines Extraktes genommen, welches erhalten war durch Ausziehen von 1 kg mit 2 l H<sub>2</sub>O.

Von der anderen Erde ohne Ammoniumsulfatzusatz nahmen wir, weil sie sehr wenig Nitratstickstoff enthielt und deshalb eine für die Nitron- und Schlösingsche Methode zu verdünnte Nitratlösung geben würde, eine größere Quantität, welcher

Extrakt dann auf ein bestimmtes Volumen eingeeengt wurde.

6 kg feuchter Erde, welche 5235,6 g absolut trockener Erde entsprechen, wurden mit 12 764,4 Kubikzentimeter H<sub>2</sub>O extrahiert. Von dem Extrakt wurden 9000 ccm auf 500 ccm eingeeengt.

Nach früheren Untersuchungen zu schließen, mußten diese 500 ccm ca. 159 mg Nitrat-N enthalten. Hiervon wurden 70 ccm mit ca. 22 mg Nitrat-N zur Nitronbestimmung und 50 ccm mit ca. 16 mg Nitrat-N zur Schlösingschen Bestimmung verwandt, während von dem ursprünglichen Extrakt 500 ccm zur alkalischen Reduktionsmethode gebraucht wurden.

Die Resultate waren folgende:

Erdeextrakt von	Alkalische Reduktionsmethode		Nitronmethode	Schlösingsche Methode
	Gefundene mg N pro Versuch	Gefundene mg N pro 100 g trockene Erde	Gefundene mg N pro 100 g trockene Erde	Gefundene mg N pro 100 g trockene Erde
Erde ohne Zusatz .	8,79	4,29	4,182	4,289
Erde + Ammoniumsulfat . . . . .	ca. 47,00	47,005	48,375	48,62

Betrachten wir die Resultate der letzten drei Tabellen, so hat die Schlösingsche Methode mit einer Ausnahme (Tab. 1, Extrakt B) immer die höchsten Werte ergeben, die Reduktionsmethode mit einer Ausnahme (Tab. 3) immer die geringsten Werte. Sonst stimmen im allgemeinen die Werte der Nitronmethode überein mit denen der Schlösingschen Methode. Auffallend aber sind die großen Differenzen, die wir auch zwischen Nitron- und Schlösingscher Methode in der zweiten Tabelle finden. Woran das liegt, läßt sich schwer sagen; möglich wäre, daß die Nitronmethode bei sehr hohem Nitratgehalt, wie bei Topf 188, nicht mehr genaue Resultate gäbe, unerklärlich bliebe aber dann die große Differenz bei Gefäß 278, wo wir doch mit einem viel geringeren Nitratgehalt zu tun hätten.

Daß die Reduktionsmethode bei hohem Nitratgehalt fast immer geringere Werte ergeben hat, haben wir schon öfters in den obenerwähnten Versuchen beobachtet, und alle diese Versuche zeigen also, daß die Reduktionsmethode bei höherem Nitratgehalt nicht mehr zuverlässig ist.

B.

Nitratbestimmungen in Mistbeeteerdeauszügen.

Der Zweck dieser Untersuchungen war, zu prüfen, inwieweit die organische Substanz eines humusreichen Bodens die Bestimmung des Nitrat-

stickstoffes beeinflußt, weil, wie oben erwähnt, schon von mehreren Seiten die Beobachtung gemacht worden war, daß Nitratstickstoff bei Anwesenheit von viel organischer Substanz sehr schwierig genau zu bestimmen ist.

In einer Mistbeeteerde wurde (auf Trockensubstanz berechnet) Nitrat-N in Prozenten gefunden:

Nach Schlösing . . . . . 0,04461  
nach der alkalischen Reduktionsmethode . 0,0415

diese Resultate stimmen also sehr schlecht untereinander.

Es wurde nun ein weiterer Mistbeeteerdeauszug hergestellt, der in 500 ccm ca. 50 mg Nitrat-N enthielt. Die Analysen der einzelnen Versuche (je 500 ccm) nach Ulsch und nach der alkalischen Reduktionsmethode gaben sehr schlechte Resultate. Die Werte nach Ulsch waren immer zu hoch, die nach der alk. Reduktionsmethode meist zu niedrig. Auch die Parallelbestimmungen stimmten schlecht miteinander überein; deshalb sind die Resultate nicht angeführt.

Ein dritter Mistbeeteerdeauszug enthielt nach dem Analysenbefund:

In 50 ccm nach der Schlösingschen Methode . . . . . 18,8  
in 50 ccm + 450 ccm H<sub>2</sub>O nach der alkal. Reduktionsmethode . . . . . 18,575  
in 50 ccm nach der Ulsch'schen Methode 19,76

Ein heißer Auszug einer schon mehrfach kalt  
ausgelaugten Mistbeeterde enthielt in 500 cem

Nach Schlösing (auf 50 cem einge-  
dampft) . . . . . 4,93  
nach der alk. Reduktionsmethode . . . . 4,84

Wurde die Mistbeeterde kalt so lange ausge-  
laugt, bis ein darauf folgender kochender Auszug  
praktisch kein Nitrat mehr enthält und zu 500 cem  
dieses Auszuges 14 mg N in Form von  $\text{KNO}_3$  zu-  
gefügt, so wurden in 500 cem

nach Schlösing (auf 50 cem eingeengt) 13,95  
nach der alk. Reduktionsmethode . . . . 13,8  
wiedergefunden.

Merkwürdig war, daß:

a) bei der Reduktion in alkalischer Lösung  
stets zu wenig N gefunden wurde, wenn viel N und  
viel organische Substanz anwesend war, während

b) nach der Ulsch'schen Methode immer zu-  
viel gefunden wurde.

Densch, welcher auch zu solchen Resul-  
taten kam, wie wir sie unter b aufführten, nimmt  
an, daß bei der Destillation mit Natronlauge aus den  
organischen Verbindungen Ammoniak abgespalten  
wird. Unser Befund unter a läßt auch eine andere  
Deutung zu.

Es wäre jedenfalls möglich, daß organische  
Körper in den Erdauszügen anwesend sind, die ent-  
weder die Reduktion verhindern oder, was weniger  
wahrscheinlich ist, das  $\text{NH}_3$  zurückhalten. Jeden-  
falls spricht für eine der letzteren Annahmen der  
Umstand, daß in reiner wässriger  $\text{KNO}_3$ -Lösung  
die Reduktion resp. die Destillation viel eher zu  
Ende war, als in gleichen und gleichbehandelten

$\text{KNO}_3$ -Lösungen in Mistbeeterdeauszügen, was wir  
durch mehrere Versuche beweisen konnten. Die  
Destillationsrückstände gaben übrigens immer noch  
die Diphenylaminreaktion. Jedoch gab ein längere  
Zeit gekochtes Gemisch von Eisen  $\text{NH}_3$  und  $\text{NaOH}$   
die Reaktion auch, obgleich die Komponenten sie  
nicht gaben. Jedenfalls war in beiden Fällen die  
Reaktion nicht durch Nitrat verursacht.

#### C.

Vergleichende Nitratbestimmun-  
gen nach der Reduktions-, Nitron-  
und Schlösing'schen Methode, bei  
Gegenwart von organischer Sub-  
stanz.

Auf Grund der im vorigen Kapitel angeführten  
Erfahrungen unternahmen wir es nun, die drei ge-  
nannten Methoden auf ihre Genauigkeit zur Be-  
stimmung des Nitrates in reiner Lösung unter Zu-  
gabe von verschiedenen organischen Verbindungen  
zu prüfen.

Die verwendeten Lösungen waren:

- |                                                                                                                              |                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I 0,10115 g $\text{KNO}_3$ in 50 cem für Schlösing-<br>sche und Nitronmethode                                                |                                                                                                   |
| II 0,1245 g $\text{KNO}_3$ + ca. 0,1 g Aspara-<br>ginsäure                                                                   | } in 100 cem<br>für Nitron<br>in 50 cem für<br>Schlösing<br>in 500 cem f.<br>alk. Red-<br>Methode |
| III 0,1037 g $\text{KNO}_3$ + ca. 0,1 g Aspara-<br>ginsäure + ca. 0,05 g Harnstoff                                           |                                                                                                   |
| IV 0,1245 g $\text{KNO}_3$ + ca. 0,1 g Aspa-<br>ragin                                                                        |                                                                                                   |
| V 0,1245 g $\text{KNO}_3$ + ca. 0,1 g Pepton                                                                                 |                                                                                                   |
| VI 0,1155 g $\text{KNO}_3$ + ca. 0,1 g Eiweiß in 50 cem<br>für Schlösing und in 500 cem für alkalische<br>Reduktionsmethode. |                                                                                                   |

Lösung	Ber. Menge Nitrat-N in mg	Alkal. Reduktionsmethode		Nitronmethode			Schlösingsche Methode	
		Gef. mg N	Differenz	Gef. mg N	Mittel	Differenz	Gef. mg N	Differenz
I	14,034	—	—	13,903 13,82	} 13,866	—0,168	14,098	+0,064
II	17,270	17,16	—0,11	17,194 17,291				
III	14,39	20,93	+6,54	14,338 14,414	} 14,376	—0,024	14,876	+0,485
IV	17,270	19,99	+2,72	17,16 17,216				
V	17,270	zwecklos	—	17,265 17,347	} 17,306	+0,036	17,295	+0,025
VI	16,03	16,33	+0,3	—				

Die Nitron- sowie die Schlösing'sche Me-  
thode haben sich also bei diesen Bestimmungen sehr  
gut bewährt. Von vornherein war zu erwarten, daß  
bei derartigen Lösungen, wo organische Amidover-  
bindungen neben Nitrat vorkommen, die alk. Re-  
duktionsmethode zu hohe Werte geben würde, und  
in solchen Fällen ist sie auch, wie unsere Tabelle  
zeigt, absolut unzuverlässig. Auffallend ist ferner,  
daß die Schlösing'sche Methode in einem Falle  
(Lösung III) eine ziemlich große Differenz zeigt;  
wahrscheinlich liegt dies daran, daß der Harnstoff  
etwas N abgegeben hat.

#### D.

Zum Schluß wurde untersucht, bis zu welcher  
Nitratkonzentration in wässriger Lösung die alk.  
Reduktionsmethode noch brauchbar ist.

Wir hatten schon öfters in dieser Arbeit Ge-  
legenheit, zu beobachten, daß die alk. Reduktions-  
methode bei Zunahme des Nitratgehaltes immer  
größere Differenzen mit den beiden anderen Me-  
thoden zeigte, und deshalb schien es wichtig, zu  
untersuchen, ob tatsächlich die alk. Reduktions-  
methode bei Zunahme des Nitratgehaltes auch in  
ganz reiner Lösung schlechtere Resultate gibt.

Es wurden genau 7,2073 g von Merck bezogenes  $\text{KNO}_3$ , welches wir vorher dreimal umkristallisiert und dann bei  $110^\circ$  getrocknet hatten, in 1000 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Von dieser Lösung entspricht also 1 ccm 1 mg Nitratstickstoff. Hiervon wurde nun für diese Untersuchungen 10, 15, 20, 25, 30 usw. bis 70 ccm Flüssigkeit genommen, welche dementsprechend 10, 15, 20, 25, 30 usw. bis 70 mg Nitrat-N enthielten.

Gefundene mg Nitrat-N	Angewandte mg Nitrat-N	Differenz in mg
10,92	10	+0,92
16,036	15	+1,036
20,695	20	+0,695
25,307	25	+0,307
30,319	30	+0,319
35,4	35	+0,400
39,755	40	-0,245
44,842	45	-0,158
49,623	50	-0,377
54,982	55	-0,018
60,044	60	+0,044
63,714	65	-1,286
69,073	70	-0,927

Die Analysenreihe zeigte also im allgemeinen ein regelmäßiges Zunehmen der Differenzen zwischen der gefundenen und der berechneten Menge Nitratstickstoff, wobei die Differenz bis 35 mg Nitrat-N positiv ist und von da ab negativ wird. Jedoch wurde die Zuverlässigkeit der Resultate dadurch getrübt, daß zum Abspülen der Destillationsrohre

ein etwas durch Soda alkalisch reagierendes Wasser verwendet worden war. Deshalb wiederholten wir diese Versuchsreihe nochmals mit vollkommen reinem Wasser.

Die Resultate der zweiten Versuchsreihe sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Gefundene mg Nitrat-N	Angewandte mg Nitrat-N	Differenz in mg
10,759	10	+0,759
15,591	15	+0,591
20,094	20	+0,094
24,963	25	-0,037
29,5	30	-0,5
34,111	35	-0,889
39,206	40	-0,794
44,502	45	-0,498
48,887	50	-1,113
53,597	55	-1,403
58,67	60	-1,33
63,366	65	-1,634
68,305	70	-1,695

Wir sehen hier wieder ein stete Zunahme der Differenzen bei gleichzeitiger Zunahme der Nitratkonzentration.

Es wäre nun noch möglich, daß die großen Differenzen in konzentrierten Lösungen davon herühren, daß zu wenig Metall zur Reduktion anwesend war. Daß auch bei Anwendung der doppelten Menge Zink und Eisen eine große Differenz erhalten wurde, zeigt uns folgende Tabelle. Jedoch war die Differenz immerhin bedeutend geringer.

60 mg N in 500 ccm $\text{H}_2\text{O}$ reduziert mit 10 g Zn + 5 g Fe				60 mg N in 500 ccm $\text{H}_2\text{O}$ reduziert mit 20 g Zn + 10 g Fe			
Gefundene mg N	Mittel	Angewandte mg N	Differenz	Gefundene mg N	Mittel	Angewandte mg N	Differenz
58,173	58,049	60 000	1,951	58,703	59,195	60 000	-0,805
58,491				59,339			
57,484				59,444			

Jedenfalls geben uns diese Analysenwerte bei steigender Nitratkonzentration in verschiedener Hinsicht Aufklärung über Resultate, welche in den vorigen Tabellen zusammengefaßt sind.

Erstens läßt sich nun gut verstehen, weshalb wir bei der Bestimmung der Reinheit des Natriumnitrats, welches wir für unsere Untersuchungen gebrauchten, so große Differenzen erhielten. (Siehe die Tabelle 1, 2 und 3 auf S. 2048.) Hier waren die Lösungen von zu hoher Konzentration, um mit dem Reduktionsverfahren genaue Resultate zu erzielen. Dagegen zeigt schon eine Lösung von geringerer Konzentration (dritte Tabelle, S. 2048) zwar auch eine Differenz, aber diese ist entsprechend geringer. Nehmen wir eine noch schwächere Konzentration (Tab. 4 und 5, S. 2048 u. 2049), so kommen wir allmählich zu Werten, die mit den berechneten Mengen übereinstimmen; denn wie unsere Tabelle auf S. 2053 zeigt, sind die besten Werte bei einer Konzentration von 15 bis 30 mg Nitrat-N erhalten worden. Schwächere Nitratkonzentrationen geben meist zu hohe Werte, wie die 2. Tabelle auf S. 2049 zeigt.

Anschließend sei noch ein anderes neu aufgefundenes Verfahren zur Salpeterbestimmung erwähnt.

Herr Fred<sup>17)</sup> fand in unserem Institut, daß Nitrat von Titanchlorür in saurer Lösung quantitativ zersetzt wird, und verschiedene nitrose Gase bei Luftzutritt dabei entstehen.

Der eine von uns versuchte, gemeinsam mit Herrn Fred, ob darauf nicht eine quantitative Salpeterbestimmung nach Schlösing zu gründen sei, und stellte zunächst fest, daß unter Ausschluß von Luft nur N aus Nitrat durch Titanchlorür entstand.<sup>18)</sup>

Es wurde zunächst festgestellt, daß kein brennbares oder die Verbrennung unterhaltendes Gas vorhanden war, und dann wie folgt konstatiert, daß auch nicht irgend ein Stickstoffoxyd entstanden war.  $\text{N}_2\text{O}$  war im Eudiometer nicht anwesend, da dieses Gas leicht wasserlöslich ist (ca. 1 : 1).  $\text{NO}$  war nicht anwesend, da das aufgefangene Gas mit Luft keine roten Dämpfe von  $\text{NO}_2$  lieferte, und kein Gasanteil in  $\text{FeSO}_4$ -Lösung löslich ist.  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , und  $\text{N}_2\text{O}_4$  kommen natürlich nicht in Betracht.

Die im Eudiometer aufgefangene Gasmenge zeigte in der Tat 13,46 mg N an. Der Sollwert der



angewandten reinen  $\text{KNO}_3$ -Lösung an N betrug 14 mg.

Es wurden dabei statt 10 ccm der Eisenchloridlösung der Schlösingschen Methode 20 ccm der käuflichen 15%igen Titanchloridlösung angewandt, sonst dasselbe Mengenverhältnis eingehalten, was Schlösing angibt.

Allerdings wurde wegen Mangel an Zeit nur der eine angegebene Versuch ausgeführt. Es muß also noch dahingestellt bleiben, ob diese Methode sich wirklich zu Nitratbestimmungen eignet.

Wir behalten uns vor, dies weiter zu untersuchen.

#### Zusammenfassung.

Aus unseren Versuchen geht nun folgendes hervor:

Die Reduktionsmethode in alkalischer Lösung gibt bei Anwesenheit von 15–30 mg Nitratstickstoff pro Versuch sehr gute Resultate. Als Ausnahmen können die Versuche auf S. 2051 mit 8,79 mg in einem Erdauszug und auf S. 2052 mit 4,84 mg in einem Mistbeeterdauszug gelten, wo gute Resultate erhalten wurden. Bei Anwesenheit von 40 mg Nitrat-N. und mehr pro Versuch wird die Methode selbst in reiner  $\text{KNO}_3$ -Lösung unbrauchbar. Die Versuche auf S. 2048 u. 2049 könnten ev. als Ausnahmen gedeutet werden. Noch viel erheblicher wird der Fehler in Erdauszügen. Es wird jedoch stets zu wenig Nitrat-N gefunden, außer bei Anwesenheit von Harnstoff, Asparagin oder Pepton, die mit Natronlauge  $\text{NH}_3$  abspalten.

Wir können also Denschs Ansicht, daß in Erdauszügen aus den löslichen organischen Substanzen Ammoniak durch Natronlauge beim Destillieren abgespalten wird, nicht bestätigen, weil wir nie zuviel N fanden. Vielmehr liegt diese Abspaltung wahrscheinlich im Wesen der Ulsch-schen Methode, wie wir später zeigen werden.

Die Versuche auf S. 2051 machen es wahrscheinlich, daß die N-Verluste zum Teil darauf zurückzuführen sind, daß organische Substanzen in den Erdauszügen gegenwärtig sind, die entweder die Reduktion verzögern oder unvollständig machen oder aber das gebildete  $\text{NH}_3$  zurückhalten und daher die Destillation erschweren oder ev. unvollständig machen.

Merkwürdig ist das Resultat der Versuchsreihe auf S. 2053 mit steigenden Mengen Nitrat in Wasser, welche bei 10 mg N eine Differenz von +0,759 mg N ergibt, die gleichmäßig bei größeren Nitratmengen abnimmt und bei 70 mg Nitrat-N —1,695 mg N beträgt. Eine Erklärung dafür wissen wir nicht. Alkali aus dem Glase kam nicht in Betracht, was durch blinde Versuche und auch durch  $\text{NH}_3$ -Destillationen bewiesen wurde. Ob bei Anwendung von Nitrat-N Mengen unter 6,4 mg Nitrat-N 6% N zu wenig gefunden werden, wie Mitscherlich angibt, haben wir nicht untersucht. In Erdauszügen mit 8,79 (S. 2051) und 4,84 (S. 2052) Nitrat-N waren die Fehler wahrscheinlich unbedeutend.

Wir konnten den Befund von Densch, daß die Ulsch-schen Methode bei Anwesenheit von viel organischer Substanz in Erdauszügen (S. 2051) zu hohe Werte gibt, bestätigen.

In konz.  $\text{KNO}_3$ -Lösung bei Gegenwart von

nicht zuviel org. Substanz ist die Ulsch-sche Methode nach unseren Versuchen auf S. 2049 oben, wenn man nicht verdünnen will, der alkalischen entschieden vorzuziehen, doch wurde auf S. 2049 links nicht zuviel, sondern etwas zu wenig Nitrat-N gefunden.

Die Schlösingsche Methode gab bei allen unseren Versuchen mit einer Ausnahme (bei Gegenwart von Harnstoff) sehr gute Werte. In Erdauszügen mit wenig Nitrat (S. 2051) und auch in manchen anderen Erdauszügen (S. 2051 oben) scheint sie die richtigsten Werte zu ergeben.

Mit der Nitronmethode wurde in den genannten Fällen wahrscheinlich etwas zu wenig Nitrat-N gefunden. Sie bewährte sich jedoch bei Anwesenheit von organischen Substanzen (Asparagin, Asparaginsäure, Harnstoff) glänzend. Auch die Schlösingsche Methode gab hierbei (mit Ausnahme von Harnstoff) ausgezeichnete Resultate.

Die Angaben von Litzendorff, daß mit der Nitronmethode in Auszügen nitratarmer Böden auch nach dem Eindampfen zu wenig Nitrat-N gefunden wurde, können wir bestätigen, doch war die Differenz (S. 2051) bei 4,29 mg Nitrat-N pro 100 g trockener Boden wahrscheinlich nur —0,107 Milligramm.

Jedenfalls können wir auf Grund unserer Versuche feststellen, daß eine gute Nitrat-N-Bestimmung auch bei Anwesenheit von viel oder wenig org. Substanz neben viel oder wenig Nitrat auf direktem Wege nach einer der angegebenen Methoden immer zu erreichen ist.

Eine Bestimmung des Nitratstickstoffes auf indirektem Wege, wie Densch es empfiehlt, hat wohl den Nachteil, daß hierbei die Fehler der einzelnen Bestimmungen sich anhäufen können, wodurch man leicht zu falschen Werten gelangen kann, was besonders bei Vorhandensein geringer Nitratmengen das Resultat empfindlich beeinflussen wird.

Herr Prof. Dr. A. Koch, dem wir die Anregung zu dieser Arbeit verdanken, hat die Ausführung derselben in liebenswürdigster Weise durch sein Interesse und seinen Rat gefördert. Es sei uns gestattet, ihm auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen. [A. 148.]

## Die Notwendigkeit der Untersuchung pharmazeutischer Präparate in chemischen Laboratorien.

Von Dr. EUGEN SEEL-Stuttgart.

(Eingeg. d. 2./8. 1911.)

(Schluß von S. 2006.)

### II. Zusammengesetzte Mittel

einschl. pharmaz. Zubereitungen und Spezialitäten.

1. u. 2. Byrolin und Borglycerinlanolin. Byrolin soll nach der Literatur in der Hauptsache bestehen aus Borsäure, Glycerin und Lanolin, welche Mittel der Namen seines Ersatzpräparates „Borglycerinlanolin“ auch bezeichnet. Nach meinen Untersuchungen<sup>73)</sup> enthält das Byro-

<sup>73)</sup> Pharm. Ztg. 1911, Nr. 35.