

die einem objektiven Berichterstatter über chemisch-geschichtliche Tatsachen bisher fremd zu sein pflegten.

Diese Tatsachen sind vielmehr folgende: Herr Curtius hat bekanntlich die Azide entdeckt und beschrieben. In unveröffentlicht gebliebenen Untersuchungen haben dann im Jahre 1893 nach den Gehimakten des Preuß. Kriegsministeriums auf Curtius' Anregung Will und Lenz Versuche über die technische Verwendbarkeit dieser Azide angestellt und auch bereits ihre Initialwirkung erkannt, wenn auch nicht ihre großen Vorteile vor Knallquecksilber, da die Versuche vorzeitig abgebrochen wurden. 1907 habe ich alsdann den damaligen Studierenden des Karlsruher Chemischen Instituts Mattern als Thema seiner Diplomarbeit Versuche über Initialzünder ausführen lassen, mit welchem Gegenstande ich nach obengenannter Literatur bereits viele Jahre vorher mich beschäftigt hatte. Dabei mußten unter den anderen in Betracht kommenden Explosivstoffen naturgemäß auch die Azide in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, wobei ihre Initialwirkung neben derjenigen mancher anderer Explosivstoffe neu erkannt wurde. Die Grundlage ihrer technischen Verwendung aber, nämlich ihre mechanische Füllbarkeit in Hülsen, ergab sich als Folge warmer Fällung in bewegter Flüssigkeit durch monatelange gefährvolle Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Dr. F. Martin anstellte, mit dem ich dann auch in der Folge die initialwirksamen Eigenschaften der Fulminate und Azide ausführlich beschrieb. Die bedeutsame und interessante apparative Ausführung des technischen Verfahrens ist schließlich das verdienstvolle Werk der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-Aktiengesellschaft in Troisdorf während des Krieges geworden, der diese Erfindung wie so manche andere erst als lebensfähig offenbarte, unter dem Drucke harter Not nach sieben mageren Jahren gefährvoll tastender Versuche die fetten Jahre der Fabrikation folgen ließ — für die Industrie, wenn auch nicht für mich, den Erfinder dieser Azidverwendung. Um so mehr darf ich aber erwarten, daß man mir dieses Verdienst nicht bewußt zu schmälern sich müht.

Darmstadt.

Prof. Dr. L. Wöhler. [A. 228.]

Beiträge zur Wasseranalyse V¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

Eing. 9./10. 1920.

XIX. Für hygienische Wasseruntersuchungen genügt eine annähernde Bestimmung der Schwefelsäure, wozu sich folgende Probe eignet:

Es werden 5 ccm klares Untersuchungswasser mit 2,5 ccm 10%iger Salzsäure angesäuert, dann zur Flüssigkeit in einem Guß 2,5 ccm „10%ige“ Bariumchloridlösung (10,0 BaCl₂, 2 H₂O zu 100 ccm gelöst) hinzugemengt. Man beobachtet mit einer „Wettrennuhr“, nach welcher Zeit die in einer Probierröhre enthaltene Flüssigkeit sich eben trübt; zum Vergleich benutzt man eine andere Probierröhre, in der 10 ccm, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertes Untersuchungswasser sich befinden. Um den Eintritt der Trübung scharf zu beobachten, hält man die Probierröhren über eine schwarze Unterlage und sieht von oben durch die Fülligkeitssäulen. — Folgende Zahlenreihen enthalten die entsprechenden Werte:

Die Flüssigkeit trübt sich in	1000 ccm enth. SO ₃	1000 ccm. enth. SO ₄
5"	100 mg	120 mg
7"	80 "	100 "
10"	70 "	80 "
15"	60 "	70 "
20"	50 "	60 "
30"	40 "	50 "
45"	30 "	40 "
1'	25 "	30 "
1 1/4'	20 "	25 "
2'	15 ..	18 ..
5'	10 ..	12 ..

Zu dem Abmessen des Wassers benutzt man eine Pipette, zu dem der Salzsäure eine Hahnbürette. Das rohe Abmessen der Bariumchloridlösung wird mit einem Arzneiflächchen von 5 ccm vorgenommen, das man nach Augenmaß zur Hälfte füllt.

Sollte das Untersuchungswasser nicht ganz klar sein, so wird es vorher filtriert. Erhält man kein völlig klares Filtrat, so werden 100 ccm Wasser mit 1—2 Tropfen 10%iger Aluminiumchloridlösung versetzt und das Filtrieren nach 1/4 Stunde vorgenommen.

Noch zweckmäßiger ist es, wenn man den Eintritt der Trübung mit künstlich dargestellten Wasserproben, deren Schwefelsäure-

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 28, I, 22 [1915]; 29, I, 44 u. 218 [1916]; 30, I, 113 [1917].

geholt man kennt, selbst beobachtet, die Werte in ein Koordinaten-System einträgt und durch die entsprechenden Punkte eine Kurve zieht. Bei den Untersuchungen wird dann anstatt der oben angegebenen Zahlen diese, der eigenen Beobachtungsart angepaßte Kurve benutzt.

Das Ergebnis ist bei Schwefelsäuremengen, die auf 1000 ccm Wasser bezogen zwischen 50 und 10 mg liegen, auf etwa 5 mg, bei Schwefelsäuremengen zwischen 100 und 50 mg, auf etwa 10 mg richtig. Diese Genauigkeitsgrenzen können durch Einüben des Verfahrens und dadurch, daß man die Bestimmung einige Male wiederholt und den Mittelwert nimmt, wesentlich überschritten werden.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure werden 250 ccm Untersuchungswasser in einem 400—500 ccm fassenden Becherglas mit 2—3 Tropfen Methylorangelösung (1:1000) versetzt, dann so viel Salzsäure hinzutropft, bis die Flüssigkeit eben rötlich geworden ist. Die Flüssigkeit wird mit 2,5 ccm normaler Salzsäure angesäuert, 1,0 g Ammoniumchlorid hinzugefügt und ein Stückchen Cadmiumblech in das Becherglas gegeben. Man erhitzt auf einer Kochplatte bis zum Aufkochen und fügt — ohne daß die Flüssigkeit aus dem Kochen kommt — 10 ccm „10%ige“ Bariumchloridlösung tropfenweise hinzu. Es wird darauf die Flüssigkeit noch einige Minuten lang in ruhigem Sieden gehalten. Das Sammeln des Niederschlages auf einem Wattebausch erfolgt nach 24 Stunden; zum Auswaschen des Niederschlages werden 25 ccm kaltes und ebensoviel heißes Wasser genommen. Der Niederschlag wird, nach dem Trocknen bei 130°, gewogen. Bezüglich der Einzelheiten dieser neueren Ausführungsform der Schwefelsäurebestimmung vgl. diese Zeitschrift 30, I, 251 [1917].

Zieht man es vor, die ältere Ausführungsform zu benutzen, so sammelt man den Niederschlag in einem mit Asbest gedichteten Tiegel nach Göoch und bestimmt das Gewicht des gebrühten Niederschlages.

Um die so erhaltenen Werte zu verbessern, werden folgende Zahlen benutzt, die zu der gewogenen Niederschlagsmenge hinzugezählt werden:

Verbesserungswerte für den getrockneten Niederschlag.

Gewicht des Ngs.	Kalkhärte und Verbesserungswerte						
	0°	1°	5°	10°	30°	50°	100°
0,30 g	1,9 mg	3,5 mg	6,7 mg	7,8 mg	10,6 mg	12,2 mg	15,0 mg
0,25 "	1,3 "	2,3 "	4,2 "	5,0 "	7,3 "	8,4 "	10,9 "
0,20 "	0,8 "	1,5 "	2,5 "	2,8 "	4,6 "	5,4 "	7,5 "
0,15 "	0,5 "	0,8 "	1,2 "	1,4 "	2,4 "	3,1 "	4,8 "
0,10 "	0,2 "	0,3 "	0,5 "	0,6 "	1,0 "	1,3 "	2,3 "
0,05 "	0,0 "	0,0 "	0,0 "	0,0 "	0,0 "	0,0 "	0,0 "

Verbesserungswerte für den gebrühten Niederschlag.

Gewicht des Ngs.	Kalkhärte und Verbesserungswerte						
	0°	1°	5°	10°	30°	50°	100°
0,30 g	3,6 mg	5,4 mg	8,5 mg	10,0 mg	13,2 mg	14,7 mg	18,0 mg
0,25 "	2,7 "	4,1 "	6,0 "	7,0 "	9,4 "	10,7 "	13,5 "
0,20 "	1,8 "	3,6 "	3,7 "	4,4 "	6,0 "	7,3 "	9,5 "
0,15 "	1,3 "	1,6 "	1,8 "	2,3 "	3,3 "	4,1 "	5,8 "
0,10 "	0,7 "	0,8 "	0,9 "	1,2 "	1,6 "	1,8 "	3,0 "
0,05 "	0,3 "	0,3 "	0,3 "	0,3 "	0,3 "	0,3 "	0,3 "

Das soeben beschriebene Verfahren eignet sich nur in dem Falle, wenn das Untersuchungswasser reichlich Sulfate enthält. Zumeist muß vor dem Fällen durch Eindampfen eine Anreicherung der Schwefelsäure erfolgen. Verfährt man aber in der in den Fachwerken angegebenen Weise, so ist das Ergebnis ungenau. Eine genaue Bestimmung kann dadurch erfolgen, daß man das störende Calcium zuvor entfernt.

Zum Entfernen des Calciums wird das Untersuchungswasser im Überschuß mit Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat versetzt, und in der vom Niederschlag [CaCO₃ und Mg(OH)₂] getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure bestimmt folgende Zahlen zeigen, welche Mengen Enthärtungsmittel man auf 1000 ccm Wasser nimmt:

	NaOH	Na ₂ CO ₃
weiches Wasser	0,5 g	1,0 g
hartes Wasser	0,8 ..	1,5 ..
sehr hartes Wasser	1,0 ..	2,0 ..

Man arbeitet gewöhnlich mit 1,5—2 l Wasser, in welchem man die angegebenen Mengen allerreinstes, namentlich schwefelsäurefreies Natriumhydroxyd und wasserfreies Natriumcarbonat löst. Am anderen Tage wird das krystallklar gewordene Wasser vom Nieder-

schlag mit einer Heberöhre abgezogen²⁾ und 1000 ccm — nach dem Ansäuern mit Salzsäure — in einer Glasschale auf dem Dampfbade eingetrocknet. Die gebildete Menge NaCl beträgt, bei Verwendung der angegebenen Mengen Enthärtungsmittel auf 1000 ccm Wasser bezogen, der Reihe nach 1,8, 2,8 und 3,7 g. Den Rückstand löst man in etwa 25 ccm Wasser, setzt zur Entfernung der Kieselsäure durch einen kleinen Wattebausch und wäscht mit 50 ccm heißem, destilliertem Wasser nach. Die Lösung wird zu 100 ccm ergänzt und im übrigen so verfahren, wie in dieser Zeitschrift 33, I, 162 [1920] beschrieben. — Das Ergebnis ist vollkommen genau, wenn man die angegebenen Verbesserungsgrade (auch die für das gebildete NaCl) berücksichtigt.

Zusammenfassung. Es wurde eine einfache Probe zur annähernden Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwasser angegeben, ferner wurden Vorschriften zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure in Wasser mitgeteilt.

[A. 194.]

Herbstversammlung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft.

91. Versammlung der Düngerabteilung. Berlin, 20./10. 1920.

Vorsitzender: Ökonomierat Viebrans, Calvörde.

Zunächst berichtete Ökonomierat Maus über die Marktlage auf dem Düngemittelgebiet und schildert die Ursachen, die zur Stockung in der Abnahme der wichtigen Düngemittel durch die Landwirtschaft führten. Zunächst mußte die Landwirtschaft annehmen, daß mit Friedensschluß die Erzeugung an Stickstoffdüngemitteln zunehmen werde, weshalb die Landwirte kein Interesse hatten, ihren Stickstoffbedarf einzudecken. Es haben die Fabriken ihre Erzeugung wohl vergrößert, es war ihnen aber nicht möglich, vergrößerte Lagerräume zu schaffen. Eine Stockung im Absatz des Stickstoffs trat ein, als ein Preisabbau und vor allem ein Preisabbau der Nahrungsmittel verlangt wurde. Die Preisherabsetzung für inländische Nahrungsmittel kann erst erfolgen, wenn die Erzeugungskosten herabgehen. An eine Erniedrigung der Löhne denkt niemand, es kann daher nur die Herabsetzung der Düngemittelpreise die Nahrungsmittelpreise senken. In Erwartung dieses Preisabbaus nahm die Landwirtschaft die Düngemittel nicht ab. Hierzu kommt noch, daß bei den ungeheuer gestiegenen Preisen der Düngemittel das Risiko der Verbraucher stark gestiegen ist. Von jeher muß ja der Landwirt, der künstliche Düngemittel verwendet, damit rechnen, daß unter der Ungunst der Witte rung ihre Wirkung versagt. Nun weiß der Landwirt auch nicht, welche Preise er im nächsten Jahr für seine Erzeugnisse erzielen wird. Seitens des Ernährungsministers ist zwar mitgeteilt, daß auch im nächsten Jahre die Preisfestsetzungen erfolgen sollen nach den Vorarbeiten der Indexkommission, das heißt, unter Berücksichtigung aller Erzeugungskosten. Aber wir sehen ja schon heute bei den Kartoffeln, wie die Verbraucher sich dagegen wehren und die von der Regierung festgesetzten Preise zu sabotieren suchen. Welchen Mehraufwand die deutsche Landwirtschaft heute für die Verwendung der Kunstdüngemittel auf sich nehmen muß, zeigen die im preußischen Landwirtschaftsministerium errechneten Vergleichszahlen. Heute müssen 5,25 Milliarden M für Düngemittel aufgewandt werden, die im Frieden 470 Mill. M gekostet haben würden. Es ist zweifellos, daß eine erhebliche Herabsetzung der Düngemittelpreise eine erhöhte Verwendung der künstlichen Dünger zur Folge haben würde. Wer aber soll die Kosten der Herabsetzung der Düngemittelpreise tragen? Der Vorschlag, ähnlich wie bei den Kalisalzen, durch die Ausfuhr zu erhöhten Preisen es zu ermöglichen, dem deutschen Landwirt die Düngemittel zu billigeren Preisen zur Verfügung zu stellen, ist nicht möglich, denn bei Kali liegen die Verhältnisse ganz anders als in der Stickstoff- und Superphosphatindustrie. Unsere deutsche Kaliindustrie ist wohl in der Lage, jede zur Ausfuhr nötige Menge zur Verfügung zu stellen und trotzdem den gestiegenen Bedarf im Inlande zu decken. Unsere Stickstoff- und Phosphatindustrie jedoch kann noch nicht einmal den Bedarf decken, den wir haben, wenn die deutsche Landwirtschaft wieder ihre alten Friedensernten erreichen will. Denn dazu wären, nach den Angaben des preußischen Landwirtschaftsministeriums, jährlich 450000 t Stickstoff und 670000 t Phosphate notwendig, während wir in den deutschen Fabriken nur etwas mehr als 200 000 t Stickstoff erzeugen und nur über 235 000 t Phosphate verfügen. Angesichts dieses Umstandes müssen wir uns unbedingt dagegen sträuben, daß Stickstoffsalze ins Ausland ausgeführt werden. Das Stickstoffsyndikat hat nun die Genehmigung zur Ausfuhr von 25 000 t Stickstoff erhalten, jedem weiteren Be-

²⁾ Eine Probe des entwässerten Wassers darf sich, mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, auch nach längerem Stehen, nicht trüben.

gehen müssen wir uns mit allen Mitteln entgegen setzen, um dafür zu sorgen, daß unsere Nahrungsmittelversorgung verbessert wird. Es ist dann gefordert worden, daß die Industrie den Abbau der Preise aus sich selbst heraus vornehmen soll. Wenn die Landwirtschaft sich weigerte, die Düngemittel abzunehmen, würden sich die Lager der Fabriken füllen, und die Industrie werde dann selbst die Preise für die Düngemittel herabsetzen müssen. Diese Ansicht ist falsch, denn es handelt sich hier um Beträge, die die Industrie nicht auf sich nehmen kann. Fragen wir nun, in wessen Interesse der Preisabbau liegt, so müssen wir doch sagen, in erster Linie im Interesse der gesamten Bevölkerung, die daran interessiert ist, daß jeder Zentner Düngemittel, der erzeugt wird, auch wirklich auf den deutschen Acker kommt, um unsere Ernten zu steigern. Liegt die Verwendung der künstlichen Düngemittel im allgemeinen Interesse, dann muß die Allgemeinheit auch die Kosten dafür tragen. In dieser Richtung sind denn auch von den Interessenvertretungen der Landwirtschaft in den letzten Monaten Schritte getan worden, leider jedoch ohne Erfolg. Wenn aber gesagt wird, die Finanzlage des Reiches gestatte es nicht, an die Industrie Zuschüsse zu leisten, um eine Herabsetzung der Düngemittel zu bewirken, so trifft dies nach Ansicht des Vortragenden nicht zu. Die Einfuhr von Nahrungsmitteln aus dem Auslande stellt sich unbedingt teurer, als wenn man dafür sorgt, daß durch gestiegerte Verwendung von Düngemitteln unsere Inlandsernten steigen. Durch einen Aufwand von 1,5 Milliarden M für die Erniedrigung des Preises von Stickstoffdünger würden wir bei der späteren Einfuhr ausländischer Getreide an 12 Milliarden M ersparen können, und diese ersparten 10 Milliarden würden für die Gesundung unserer Finanzen überaus viel beitragen, denn wir hätten dann diese Summe frei für die Einfuhr wichtiger Rohstoffe.

Prof. Hoffmann erstattet dann den Geschäftsbereich der Düngerabteilung der D. L. G. Er erwähnt vor allem die Dünghungsversuche mit den von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik hergestellten Stickstoffverbindungen u. a. mit synthetischem Harnstoff. Er richtet an alle Landwirte die Bitte, sich reger an den Versuchsanstaltungen der D. L. G. zu beteiligen. Besonders wichtig sind vergleichende Versuche mit Phosphatdüngung, um festzustellen, ob bei dem so hohen Preis von 10,70 M für das Kiloprozent Phosphor im Superphosphat die Anwendung dieses Düngemittels sich noch rentiert. Weiter sei hingewiesen auf die Bedeutung der Prüfung unserer Äcker auf ihren Säuregehalt. Es scheint, daß in vielen Fällen durch die einsitzige Düngung mit Kalisalz die Äcker zu sauer geworden sind, und häufig der erhöhte Säuregehalt des Bodens für die Mißernten verantwortlich zu machen ist.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Kulisch, Hollern bei München, sprach dann über *Die Hebung der landwirtschaftlichen Erzeugung durch verstärkte Kunstdüngeranwendung*. Der Vortragende hebt hervor, daß die Kunstdüngeranwendung nur unter besonderen Verhältnissen wirtschaftlich ist und wir daher dafür sorgen müssen, daß die Kunstdüngemittel auch nur dort angewendet werden, wo durch sie wirklich mehr erreicht wird. Die allgemeine Verteuerung der landwirtschaftlichen Erzeugung ist ja in der Hauptsache auf die hohen Düngerpreise zurückzuführen. Eindringlich zu warnen ist vor einer Verschwendug an Kunstdüngemitteln. So bedeutet z. B. einseitige Düngung mit Kali und Kainit bei Hackfrüchten ohne Anwendung von Stickstoff eine Verschwendug. In vielen Fällen ist die Anwendung der Kunstdüngemittel nicht wegen der Wirtschaftlichkeit, sondern wegen der erzielten Nebenwirkungen zu empfehlen, es sei z. B. verwiesen auf die Unkrautbekämpfung. Die Hauptsache ist und bleibt die richtige Anwendung von Stickstoff. Die Frage der Phosphorsäureanwendung hat nicht so große Bedeutung, wie man ihr immer zuschreibt. So bedeutet das Weglassen der Phosphorsäure meist keine Gefährdung der Rentabilität der Kunstdüngemittelanwendung. Besonders die Kartoffel gibt mit Kali- und Stickstoffdüngung allein auch bei fehlender Phosphorsäure noch vorzügliche Ausbeuten. Zum Schluß betont der Redner noch, daß der Getreidebau auf Moorboden durch den Phosphormangel leicht den Todesstoß erleiden kann. Die Phosphorsäureknappheit fiel wie ein Reif in der Frühlingsnacht auf die Kultivierung unserer Moore. Wenn es uns nicht gelingt, hier abzuhelfen, müssen wir einen außerordentlichen Rückschlag in der Moorkultur erwarten. Prof. Kulisch schließt mit der Erklärung, daß vom politischen und wirtschaftspolitischen Standpunkt aus es die Pflicht der Landwirte sei, in ihren Betrieben zu leisten, was sie können. Es sei eine Utopie zu glauben, unsere Industrie werde in der nächsten Zeit genug Rohstoffe aus dem Auslande bekommen, um wieder aufzuleben zu können. Aber auf unserem eigenen Boden sind wir noch Herren. Da können wir noch mehr leisten als bisher geschehen ist, besonders in den Kleinbetrieben, die gegenüber den Großbetrieben zurückgeblieben sind.

Dr. Le Coltre, Berlin, Dozent an der Handelshochschule in Königsberg i. Pr., erörtert sodann die *Preispolitik auf dem Gebiete der künstlichen Düngemittel*. Daran schloß sich eine längere Aussprache über die Preispolitik der Regierung und die Rentabilität der Düngung mit den verschiedenen Kunstdüngern.