

Nach jedem Eindampfen wird der Rückstand vollständig gelöst, schließlich das restliche Aluminium gefällt (welches vorher noch als  $\text{AlF}_3$  in Lösung war), das Filtrat wird auf 700 ccm gebracht und nach Vorschrift  $\text{BaSO}_4$  gefällt. Von der angewendeten Menge Soda und Salzsäure macht man gleichlaufend einen Blindversuch.

Tabelle 8.

1. Natriumsulfat-Natriumfluorid-Lösung  
in 25 ccm zu erwarten 0,1428 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gefunden:

0,2342 g $\text{BaSO}_4$	0,1425 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$
0,2344 g $\text{BaSO}_4$	0,1426 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$
0,2325 g $\text{BaSO}_4$	0,1415 (ohne $\text{SiO}_2$ -Zusatz)*)
0,2347 g $\text{BaSO}_4$	0,1428 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$
0,2333 g $\text{BaSO}_4$	0,1420 (ohne $\text{SiO}_2$ -Zusatz)*)
0,2349 g $\text{BaSO}_4$	0,1429 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$
0,2343 g $\text{BaSO}_4$	0,1426 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$

\*) Der  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlag enthielt ohne Zusatz von  $\text{SiO}_2$  jedesmal Tonerde, die aus dem Gefäß stammte und als solche bestimmt und in Abzug gebracht wurde.

2. Einwaage 2 g künstlicher Kryolith.

a)	0,1198 g $\text{BaSO}_4$	0,0411 g $\text{SO}_3$	2,05% $\text{SO}_3$
	0,1186 g $\text{BaSO}_4$	0,0406 g $\text{SO}_3$	2,03% $\text{SO}_3$
	0,1188 g $\text{BaSO}_4$	0,0408 g $\text{SO}_3$	2,04% $\text{SO}_3$
	0,1188 g $\text{BaSO}_4$	0,0408 g $\text{SO}_3$	2,04% $\text{SO}_3$
b)	0,0910 g $\text{BaSO}_4$	0,0312 g $\text{SO}_3$	1,56% $\text{SO}_3$
	0,0893 g $\text{BaSO}_4$	0,0306 g $\text{SO}_3$	1,53% $\text{SO}_3$
c)	0,1489 g $\text{BaSO}_4$	0,0510 g $\text{SO}_3$	2,55% $\text{SO}_3$
	0,1487 g $\text{BaSO}_4$	0,0510 g $\text{SO}_3$	2,55% $\text{SO}_3$

Man könnte daran denken, das Fluor schneller und einfacher durch einen Aufschluß mit Borsäure nach Jannasch auszutreiben. Wir fanden aber, daß hierbei die Schwefelsäure zum größten Teil mit entfernt wird.

1. 2 g Kryolith mit Borsäure aufgeschlossen, gefunden 0,0060 g  $\text{BaSO}_4$ , 0,10%  $\text{SO}_3$  statt 2,05%  $\text{SO}_3$ .

2. 0,15 g Natriumsulfat + 0,10 g Natriumfluorid mit Borsäure aufgeschlossen, gefunden nur 0,0070 g  $\text{BaSO}_4$ , 0,0042  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Dies Verfahren kommt damit für uns nicht in Frage.

Ein Vertreiben des Fluors mittels Ammoniumfluorid haben wir ebenfalls versucht. Dies Verfahren ist unter bestimmten Bedingungen möglich, dem Eindampfen mit Kieselsäure aber sowohl in seiner Handhabung wie auch in bezug des Zeitaufwandes unterlegen.

Zum Schluß geben wir noch einige vergleichende Daten, die wir bei der Untersuchung künstlicher Fluoride mit einem verhältnismäßig niederen  $\text{SO}_3$ -Gehalt erhielten.

Tabelle 9.

Methoden	Kryolith I	Kryolith II	Kryolith III	Aluminium- fluorid
IV	0,30% $\text{SO}_3$	0,40% $\text{SO}_3$	0,50% $\text{SO}_3$	0,40% $\text{SO}_3$
V	0,70% $\text{SO}_3$	0,90% $\text{SO}_3$	0,95% $\text{SO}_3$	0,85% $\text{SO}_3$

Wie die Werte zeigen, wird also bei niederm  $\text{SO}_3$ -Gehalt die Methode IV verhältnismäßig ungenau. Die Differenz zwischen Methode IV und V ist in dieser Reihe ziemlich konstant, wir wagen aber nicht, eine entsprechende Korrektur vorzuschlagen, bevor weitere Untersuchungsergebnisse vorliegen.

## Zusammenfassung:

Es wurden fünf verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden auf ihre Anwendbarkeit auf Aluminiumfluoride, insonderheit auf Kryolithe, geprüft.

1. Der Sodauszug läßt viel zu niedrige Werte finden. Die erforderliche vorausgehende quantitative Fällung des Aluminiumhydrats bereitet durch das Verhalten des Aluminiumfluorids Schwierigkeiten, die in keinem Verhältnis zum Genauigkeitsgrad dieser Methode stehen.

2. Die Calciumbichromatmethode zur quantitativen Scheidung der Flußsäure und Schwefelsäure nach R. Ehrenfeld wurde auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Es gelingt nicht, Bariumfluorid quantitativ zu fällen. Im übrigen bestätigen die Ergebnisse die Angaben von Ehrenfeld. Die Sulfatbestimmung neben Fluoriden läßt sich mit Hilfe dieser Methode befriedigend durchführen. Die gleichzeitige Gegenwart von Aluminiumfluorid stört sehr, da geringe Mengen dieses Salzes trotz mehrmaliger Abscheidung von Aluminiumhydrat immer noch in Lösung bleiben und leicht in den Sulfatniederschlag gelangen. Trotzdem werden bei der Untersuchung von künstlichen Kryolithen brauchbare Werte erhalten.

3. Die Benzidinsulfatmethode nach Raschig läßt bei Alkalisalzlösungen im allgemeinen etwas zu hohe Werte finden. Die Anwendung auf Kryolithe scheitert wieder an dem Verhalten des Aluminiumfluorids und der Schwierigkeit, die erforderlichen Konzentrationsverhältnisse einzuhalten.

4. Die Reduktion des Sulfates durch Zinkstaub in Sulfid, Austreiben des Schwefels als Schwefelwasserstoff und Titrieren desselben führt zu guten Werten. Hiermit ist eine Methode gefunden, die im Gegensatz zu obigen schnell durchführbar ist und hinreichend genaue Werte gibt.

5. Ganz einwandfreie Werte werden nach völligem Austreiben der Flußsäure und Fällung als Bariumsulfat erhalten. Hierfür bewährt sich am besten der Zusatz von staubförmiger, sulfatfreier Kieselsäure. Diese Methode ist zwar reichlich umständlich und langwierig. Man wird sie aber hier und da zur Kontrolle einfacherer, dafür aber nicht so genauer Methoden anwenden, zumal, wenn der Sulfatgehalt weit unter einem Prozent liegt. [A. 8.]

## Das Dimethylhydroresorcin als Aldehydreagens.

Von Prof. Rosenthaler, Bern.

In seiner Prioritätsreklamation<sup>1)</sup> über den im Titel genannten Gegenstand schreibt Herr Prof. Vorländer das Folgende:

„Und das Reagens von Erdmann lebt weiter in dem Buch von L. Rosenthaler, „Der Nachweis organischer Verbindungen“, 2. Aufl. 1923, S. 118, worauf ein wohlwollender Kollege mich kürzlich hinwies, als ob von Anfang an die Sache vielleicht gar nicht von mir herkäme“.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 46 [1929.]

Hätte Vorländer sich nicht auf die Angabe seines Kollegen verlassen, sondern S. 118 meines Buches selbst angesehen, so hätte er folgendes gefunden:

„Dimethylhydroresorcin. 2 Mol. eines Hydroresorcins kondensieren sich nach Vorländer leicht mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasserabspaltung. Dimethylhydroresorcin (von E. Erdmann empfohlen) eignet sich besonders, weil es nicht mit Ketonen reagiert“. Das Dimethylhydroresorcin ist also entgegen der Angabe des wohlwollenden Kollegen nicht als Reagens von Erdmann bezeichnet, und Vorländer ist an erster Stelle genannt. Ich werde aber in der nächsten Auflage meines Buches die Worte „von E. Erdmann empfohlen“ weglassen, da die aus dem Erdmannschen Aufsatz gewonnene Auffassung, daß er eigene Erfahrung über diese

Reaktion besaß, nach den Angaben Vorländers nicht zu Recht besteht, und werde den Passus über das Dimethylhydroresorcin so fassen, daß über das Verdienst von Vorländer an der Einführung gerade des Dimethylhydroresorcins als Aldehydreagens auch bei dem oberflächlichsten Leser, der einen Unterschied zwischen „empfohlen“ und „entdeckt“ nicht kennt, kein Zweifel bestehen kann.

### Mischkristalle, Lösungen und Schmelzen im System $(K, NH_4)(ClO_3)$ .

Ergänzung von Prof. Dr. Ernst Jänecke.

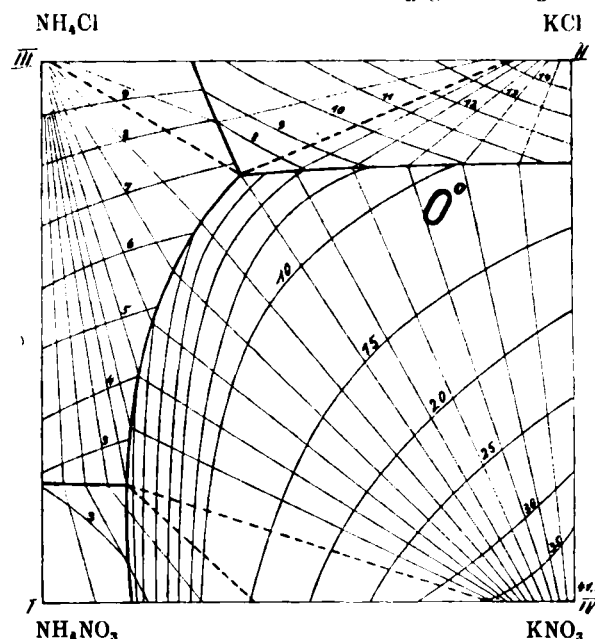
In eine der Tabellen dieser Untersuchung, die in dieser Zeitschrift (33, 917—924 [1928]) wiedergegeben wurde, hat sich bei der Umrechnung ein Fehler eingeschlichen, der auch zu einer teilweise falschen Figur geführt hat. An Stelle der Tabelle II (Seite 920) muß es für die Löslichkeit von  $NH_4NO_3$ - $KNO_3$ -Gemischen für  $0^\circ$  heißen:

A. Einsalzkurven  $KNO_3$ ,  $0^\circ$  Mole  $H_2O$  4130 statt 3200;  $NH_4NO_3$ ,  $0^\circ$  Mole  $H_2O$  375 statt 340.

C. Bodenkörper  $NH_4NO_3$  oder  $KNO_3$  (bzw. Mischkr.).

Mol.% $KNO_3$	20	40	60	80
Mole $H_2O$ $0^\circ$	570	1580	2500	3400
	statt			
	600	1350	2100	2700

Infolgedessen ändert sich auch Figur 7 oben links, und es muß an deren Stelle die nachstehend angegebene Figur treten.



### VERSAMMLUNGSBERICHTE

#### Winterversammlung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft.

Versammlung der Düngerabteilung der DLG.

Berlin, 30. Januar 1929.

Vorsitzender: Rittergutsbesitzer Schurig, Zeeslow.

Dr. Hager, Bonn: „Die Änderung des Bodengefüges durch natürliche und künstliche Düngemittel.“

Nach Ansicht des Vortr. werden von der Landwirtschaft die Steigerungen der Erträge zu einseitig unter dem Gesichtspunkt der Stickstoffzufuhr betrachtet. Die Ernährung der Pflanzen mit Kali, Kalk und Phosphorsäure wird bei der Betrachtung der Ernteerträge oft vernachlässigt. Von besonderer Wichtigkeit ist die Bodengare. Darunter versteht man den Zustand ausgeprägter Krümelung und lockerer Lagerung des Bodens. Für das Zustandekommen der Gare ist vor allem ein genügender Gehalt der Böden an Kalk und Humus bzw. organischen Stoffen notwendig. Nur in einem solchen Boden entwickeln sich die Kleinlebewesen und vor allem die stickstoffsammelnden Bakterien üppig. Alle Düngemittel, welche zersetzliche organische Substanzen enthalten, beeinflussen die Krümelstruktur günstig, also vor allem Stallmist, Kompost und Gründüngung. Kalk als Oxyd, Carbonat und Silicat wirkt günstig auf das Bodengefüge ein. Nicht so stark ist der Einfluß anderer Kalkverbindungen, so des Calciumchlorids, des salpetersauren Kalkes und des Gipses, weil sie von dem Boden nicht so festgehalten werden. Auch Thomasmehl, Rhenania-Phosphat und vielleicht auch Kalkstickstoff begünstigen die Bodenstruktur. Ebenso wie Kalk fördert Magnesia die Gare, jedoch bleibt die Wirkung hinter der des Kalkes zurück. Superphosphat übt, soweit Beobachtungen und Versuche vorliegen, auf das Bodengefüge keinen praktisch wesentlichen Einfluß in günstigem oder ungünstigem Sinne aus. Anders ist es beim schwefelsauren Ammonium; dieses ist physiologisch sauer, d. h. die Pflanze läßt den Schwefelsäurerest im Boden zurück, und es kann dies Anlaß zu einer Versauerung des Bodens geben. Ammoniaksalze ändern bei genügendem Kalkvorrat des Bodens das Bodengefüge in günstigem Sinne. Bei Kalkmangel tritt das Gegenteil ein. Von Salzen, die die Bodenstruktur ungünstig beeinflussen können, erwähnt Vortr. die Kalisalze und Natronsalpeter. Nicht alle Böden reagieren in gleichem Maße, der Grad der Empfindlichkeit hängt von dem Gehalt der Böden an Ton, Humus und gebundenen Basen ab. Jedenfalls ist es für eine zweckmäßige Anwendung der natürlichen und künstlichen Düngemittel unbedingt notwendig, die Eigenschaften des

Bodens, der Düngemittel und ihre Wirkung auf Boden und Bodengefüge genau zu kennen. —

Güterdirektor Blumschein, Schlanstedt: „Erfahrungen eines Praktikers über Düngung und Düngungserfolge.“

Wie sachgemäß zu düngen ist, kann nicht mit Rezepten beantwortet werden. Die Hauptsache ist für alle Böden der gut gepflegte und richtig untergebrachte Stalldünger. Daneben muß der Kalkzustand des Bodens stets in einer den Pflanzen zuträglichen Verfassung erhalten werden. Erst Kalk, dann Mist, dann Kunstdünger. Nur im Acker mit Gare können mineralische Dünger voll zur Wirkung kommen. Gare kann nur auf der Grundlage einer geregelten Stallmist- und Kalkzufuhr unter gleichzeitiger Anwendung neuzeitlicher Bodenbearbeitung und Durchlüftung erzielt werden. Nach der Statistik hat die Phosphorsäuredüngung noch nicht die Friedenshöhe erreicht, obwohl die Anwendung von Stickstoff sich verdoppelt hat und die Kalidüngung gegenüber der Vorkriegszeit um zwei Drittel gestiegen ist. Die Verwendungsziffern der mitteldeutschen Rübenwirtschaften lagen bisher weit über dem Reichsdurchschnitt. Die Steigerung der Erzeugung kann bestimmt noch gehoben werden, wenn eine sachgemäße Düngewirtschaft Allgemeingut auch der unter dem Durchschnitt liegenden Wirtschaften ist. —

#### Versammlung der Ackerbauabteilung der DLG.

Berlin, 1. Februar 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Falke, Leipzig.

Rittergutsbesitzer Schurig, Zeeslow: „Die Beziehung zwischen Bodenbearbeitung und Düngung.“

Den wesentlichsten Einfluß auf die Ausnutzung der im Dünger den Pflanzen gegebenen Nährstoffe hat die Pflanze selbst sowie der Grund und Boden, auf dem sie wächst. Der auf den Acker gestreute Dünger kann durch die Bodenbearbeitung günstig, aber auch ungünstig beeinflusst werden. Die im Boden vorhandenen und durch die Düngung gegebenen Pflanzennährstoffe können nur durch Wasseraufnahme durch die Wurzeln in die Pflanzen gelangen. Zur Erzeugung von einem Gramm Trockensubstanz gehört in der Pflanze 600mal soviel Wasser. Über die Tiefe, in der der Dünger untergebracht werden muß, liegen Versuche von Prof. Römer, Halle, vor. Der künstliche Dünger wird durch Eggen und Kultivatoren verschieden untergebracht. Auf Grund von Arbeiten im Institut für Pflanzenbau in Halle konnte festgestellt werden, daß durch Eggen der Dünger 3 bis 4 cm, durch Kultivatorarbeit etwa 6 cm in den Boden gebracht wird. Die Tiefe, in die Kunstdünger kommt, spielt bei Kalk, Kali und Stickstoff keine so bedeutende Rolle, da durch die Niederschläge infolge ihrer Löslichkeit diese