hat, wird jedenfalls den meisten Chemikern gefährlich erscheinen.

Ich habe mit kleinen Mengen gearbeitet, um alle Erwärmung zu vermeiden und die Reaction langsam und regelmässig machen zu können, während Cloëz, indem er grössere Massen anwendete, eine von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction erhalten musste. Die Verschiedenheit unserer Beobachtungen kann darin ihren Grund haben oder in anderen von Cloëz beobachteten Anomalien, welche ich noch nicht erklären kann, vielleicht endlich in der Anwendung von unlöslichem, kurz zuvor dargestelltem Schwefel, der noch diese Weichheit und Plasticität besitzt, die ich angegeben habe, und durch welche zum Theil seine Reactionen verändert werden, bis er mit der Zeit seine bleibende Cohäsion angenommen hat.

Endlich füge ich noch Einiges über die Veränderungen bei, welche der Schwefel in seinen Zuständen erleidet in Berührung mit gewissen Agentien, bevor er sich damit verbindet. Der unlösliche Schwefel geht vollständig in oktaëdrischen über in Berührung mit Kali oder alkalischen Sulfuren; der oktaëdrische theilweise in unlöslichen in dem Augenblicke, wo er in Berührung mit Salpetersäure zum Schmelzen kommt.

XXXII.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks in Ackererde.

Von

Aug. v. Leesen.

Es ist bekanntlich in der letzten Zeit wiederholt Gegenstand der Erörterung gewesen, ein wie grosser Theil des Stickstoffs, der bei der Analyse von Ackererden mit Natronkalk gefunden wird, als in der Erde fertig gebilde-

tes Ammoniak anzusehen sei, und wie viel davon den organischen Substanzen des Bodens zugerechnet werden müsse. Diejenigen Chemiker, welche der Ansicht huldigen, dass der Culturboden einer Zufuhr von stickstoffhaltigen Verbindungen bedürfe, um den höchsten Ertrag zu liefern, und welche die Wirkung des Guanos und ähnlicher Compositionen ihrem Gehalt an Ammoniaksalzen zuschreiben, stützten ihre Ansicht durch die Annahme, der Boden enthalte wenig fertig gebildete Ammoniakverbindungen, vielmehr sei der grösste Theil des bei der Verbrennung von Ackererden mit Natronkalk erhaltenen Ammoniaks im Boden nicht als solches enthalten, sondern bei der Verbrennung aus dem Stickstoff organischer Verbindungen entstanden. So suchte man die von Liebig aus dem Stickstoffgehalte des Bodens abgeleiteten Argumente gegen die Nothwendigkeit einer Ammoniakzufuhr zu entkräften.

Es fehlte auch nicht an Versuchen für diese Ansicht experimentelle Beweise beizubringen. Man destillirte Ackererden mit Kalilauge und betrachtete das übergehende Ammoniak als die Gesamtmenge des fertig gebildeten. Aber von anderer Seite wurde gezeigt, dass diese Methode der Ammoniakbestimmung für Ackererden unzulässig sei, indem diese beim Destilliren mit Natronlauge nicht einmal das Ammoniak verlieren, welches sie in Berührung mit Ammoniak vermöge ihres Absorptionsvermögens unter Aufsicht des experimentirenden Chemikers aufgenommen haben. Die Methode hatte sich mithin als unbrauchbar erwiesen und bevor die Frage, wie viel fertig gebildetes Ammoniak eine Erde enthält, entschieden werden konnte, musste eine andere exactere Methode aufgefunden werden.

Ein besseres Resultat als Destilliren mit Natronlauge schien Erhitzen der Erden mit gebranntem Kalk zu versprechen. Um zuerst zu entscheiden, ob auf diesem Wege das der Erde hinzugefügte Ammoniak wieder entfernt werden kann, wurden folgende Versuche gemacht.

Ackererde — ein Gemenge verschiedener, stark thonhaltiger Erden, die von Eisenoxydul und kohlensauren Salzen frei waren — wurde gesiebt, durch Auswaschen mit destillirtem Wasser und Decantiren von salpetersauren

Salzen befreit, im Wasserbade getrocknet und sorgfältig gemischt. Der wässrige Auszug der Erde reagirte sauer.

1. a) 1,5675 Grm. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,0945 Grm. Kohlensäure und 1,4735 Grm. Rückstand.

b) 1,9565 Grm. gaben 0,12 Grm. Kohlensäure und 1,839 Grm. Rückstand.

2. 1,061 Grm. bei Luftzutritt geglüht verloren 0,0625 Grm. an Gewicht.

3. 1,096 Grm. verloren bei 120° 0,019 Grm. Wasser.

4. a) 6,399 Grm. mit Natronkalk verbrannt lieferten Ammoniak, welches 4,09 C.C. der vorgelegten Säure sättigte. 1 C.C. dieser Säure war 0,0027104 Grm. Stickstoff gleichwerthig.

b) 6,027 Grm. gaben Ammoniak, das 3,86 C.C. derselben Säure sättigte.

Hiernach enthielt die Erde:

	a.	b.	Mittel.
Kohlenstoff	1,646	1,671	1,658 p.C.
Wasser	1,733		1,733 „
Stickstoff	0,1733	0,1735	0,173 „

und ergab einen Glühverlust von 5,87, 6,01 und 5,89, im Mittel von 5,92 p.C.

Ein Theil der untersuchten Erde wurde nun mit wässrigem Ammoniak getränkt, im Wasserbade getrocknet und wieder sorgfältig zerrieben und gemischt. Sie verlor jetzt beim Glühen nahezu eben so viel an Gewicht, wie vor der Behandlung mit Ammoniak, nämlich 5,94 p.C. im Mittel zweier Bestimmungen.

3,5075 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak, das 3,14 C.C. der vorgelegten Säure sättigte = 0,2426 p.C. Stickstoff.

Die Erde hatte also bei der Behandlung mit Ammoniak 0,0692 p.C. Stickstoff aufgenommen, der jedenfalls als Ammoniak vorhanden sein musste. Es wurde nun versucht, dieses Ammoniak durch Erhitzen mit gebranntem Marmor zu entfernen.

a) 3,9445 Grm. wurden mit etwa 2 Volumen gebranntem Kalk im Tiegel gut gemischt, 24 Stunden auf 120°

erhitzt, dann mit Natronkalk verbrannt. Das entwickelte Ammoniak sättigte 3,41 C.C. Säure, einem Gehalt der Erde an Stickstoff von 0,234 p.C. entsprechend.

b) 5,489 Grm. wurden ebenfalls mit gebranntem Marmor gemischt, 24 Stunden auf 120°, dann 48 Stunden auf 140° und zuletzt 5 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Beim Verbrennen mit Natronkalk wurde Ammoniak erhalten, das 4,25 C.C. Säure sättigte, entsprechend 0,2074 p.C.

Der Erde war also Ammoniak zugesetzt, entsprechend 0,0692 p.C. Stickstoff.

Davon waren nach der Behandlung mit gebranntem Kalk zurückgeblieben:

a) 0,0606 p.C. oder in Procenten des zugesetzten Stickstoffs 87,5 p.C.

b) 0,034 p.C. oder in Procenten des zugesetzten Stickstoffs 49,2 p.C.

Diese Bestimmungen zeigen deutlich, wie hartnäckig das Ammoniak von der Ackererde zurückgehalten wird. Es wurde von weiteren Versuchen mit *gebranntem Kalk* abgesehen und von nun an, und zwar mit besserem Erfolge, zu *Pulver gelöstes Kalkhydrat* zum Austreiben des Ammoniaks angewendet.

a) 6,954 Grm. Erde hatten schon die Behandlung mit gebranntem Kalk (b) mit durchgemacht, wurden nun angefeuchtet, mehrere Stunden auf 120—140° erhitzt, wieder angefeuchtet und nochmals erhitzt, dann mit Natronkalk verbrannt. Das Ammoniak sättigte 3,75 C.C. Säure, entsprechend 0,1462 p.C. Stickstoff.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine Säure angewandt, die schwächer war, und von der ein C.C. 0,734 Milligrm. Stickstoff entsprach.

b) 2,766 Grm. Erde wurden mit Kalkhydrat gemischt, erhitzt, angefeuchtet und wieder auf 120 bis 140° erhitzt, gaben dann Ammoniak, welches 5,45 C.C. Säure sättigte = 0,1446 p.C. Stickstoff.

c) 2,8685 Grm. Erde, wie b) behandelt, gaben Ammoniak = 5,82 C.C. Säure = 0,1485 p.C. Stickstoff.

Das zugesetzte Ammoniak war also bei dieser Behandlung völlig ausgetrieben, ausserdem hatte die Erde

noch Stickstoff verloren, vielleicht weil die stickstoffhaltigen Substanzen der Erde zum Theil verändert waren, wahrscheinlicher desshalb, weil die ursprüngliche Erde schon Ammoniak enthält.

Die ursprüngliche Erde enthielt 0,1734 p.C. Stickstoff, nach der Behandlung mit Kalkhydrat

blieben zurück 0,1464 „ „ „
es mussten daher 0,027 p.C. Stickstoff,
als fertig gebildetes Ammoniak in der Erde enthalten gewesen sein.

Die ursprüngliche Erde wurde nun ebenfalls mit Kalkhydrat behandelt und mit Natronkalk verbrannt:

a) 3,2725 Grm. gaben Ammoniak = 6,5 C.C. Säure
= 0,1458 p.C. Stickstoff.

b) 2,734 Grm. gaben Ammoniak = 5,44 C.C. Säure
= 0,14604 p.C. Stickstoff.

Durch Erhitzen mit Kalkhydrat war also der Stickstoffgehalt der Erde herabgedrückt, und ein, wie es scheint, constanter Theil des Stickstoffs zurückgeblieben. Ich muss vorläufig annehmen, der zurückgebliebene Stickstoff sei in anderer Form denn als Ammoniaksalz in der Erde enthalten gewesen und halte daher die beschriebene Methode für geeignet, Ammoniak neben stickstoffhaltigen organischen Verbindungen in Ackererden zu bestimmen. Allerdings fehlt der directe Beweis für die Annahme, aber es wird dieser sich erst dann führen lassen, wenn Mittel aufgefunden sind, eine ammoniakfreie und doch stickstoffhaltige Erde herzustellen, deren Beschaffenheit derjenigen der natürlichen Ackererden entspricht. Ausserdem ist es möglich, dass frisch gedüngte Ackererden sich anders verhalten, wie die Veränderungen, welche organische Substanzen beim Erhitzen mit Kalkhydrat erleiden, nach ihrer Natur verschieden sein müssen und gewiss in einzelnen Fällen Austreten von Stickstoff zur Folge haben werden.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass nach den angeführten Bestimmungen die Erde auf 1 Th. Stickstoff 11,3 Th. Kohlenstoff, oder auf 1 Aeq. Stickstoff 26,5 Aeq.

Kohlenstoff enthielt, nach Abzug des beim Erhitzen mit Kalkhydrat fortgegangenen. Ein solches Verhältniss ist kein an und für sich unwahrscheinliches.

XXXIII.

N o t i z e n.

1) Ueber die Färbung der Manganoxydulsalze und über das oxalsäure Manganoxydul.

A. Gorgeu (*Compt. rend.* 1858. t. XLVII. (No. 23.) p. 929) hat bei fernerer Untersuchungen*) über die Färbung der Mangansalze folgendes gefunden:

Es existiren zwei krystallisirte Oxalate des Manganoxyduls, von welchen das eine rosa gefärbt, das andere farblos ist. Sie entstehen unter ganz verschiedenen Umständen.

Das rosa Salz entsteht in Form schöner prismatischer Nadeln, wenn man eine kalte Oxalsäurelösung in einen Ueberschuss einer kalten Lösung von reinem schwefelsauren Manganoxydul giesst. Das weisse Salz ist viel schwieriger in krystallisirter Form zu erhalten, man muss nach und nach in eine sehr warme Lösung von reinem Manganoxydulsulfat eine gleichfalls warme Lösung von Oxalsäure giessen, bis sich ein Niederschlag zu bilden anfängt, und dann die Mischung sehr langsam erkalten lassen. Das weisse Oxalat scheidet sich dann in Form von Oktaëdern aus.

Der Verf. hat viele Versuche gemacht mit einigen unlöslichen Manganoxydulsalzen, um zu untersuchen, ob eine Reihe farbloser krystallisirter Salze existirt, jedoch bis jetzt gefunden, dass nur eines der Oxalate diese Eigenschaft besitzt.

*) Siehe dessen erste Arbeit über denselben Gegenstand in dies. Journ. LIX, 325.