In 100 Theilen:			Gefunden nach	
		Bornträger.	Stein.	Rochleder u. Hlasiwetz.
$\text{C}_{15} \cdot 12 = 180$	50,279	50,31	50,06	50,15
$\text{H}_{18} = 18$	5,028	5,55	5,65	5,70
$\text{O}_{10} \cdot 16 = 160$	44,693	44,14	44,29	44,15
	358	100,000	100,00	100,00

Auch bei dem Bleisalze des Rutins finden sich manche Beziehungen zu dem Bleisalze des Quercitrins.

Ich konnte bis jetzt meine Untersuchungen nicht bis auf jene Körper ausdehnen und führe diese Beziehungen auch nur deshalb an, weil die Bildung von Quercetin bei ihnen solche Schlüsse nahe legt.

Noch sei hier erwähnt, dass das Quercitrin $= \text{C}_{15} \text{H}_{16} \text{O}_9$ sich von dem Morin des Gelbholzes $= \text{C}_{15} \text{H}_{14} \text{O}_9$ nur durch den Mehrgehalt von 2 At. Wasserstoff unterscheidet.

Schliesslich gebe ich zur Uebersicht noch eine Zusammenstellung der Formeln der untersuchten Verbindungen.

Quercitrin	$= \text{C}_{15} \text{H}_{16} \text{O}_9$ (Neben Schwefelsäure getrocknet).
«	$= \text{C}_{15} \text{H}_{14} \text{O}_8$ (Geschmolzen bei 130°C).
Quercitrin-Blei	$= \text{C}_{15} \text{H}_{14} \text{O}_8 \text{PbO}$ (Gelbe Bleiverbindung).
«	$= \text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{O}_7 2 \text{PbO}$ (Orangerothle Bleiverbindung).
Quercetin	$= \text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{O}_7$.

Frankfurt a. M., März 1875.

Einige Ergänzungen zu den Studien über Bodenabsorption von Dr. Pillitz.

Von

W. Knop.

Dr. Pillitz hat in dieser Zeitschrift 14, 55 Versuche über Bodenabsorption veröffentlicht. Ich habe im Verlauf der letzten Jahre mit dieser Eigenschaft der Ackererden wiederholt mich beschäftigt. Die Resultate, zu welchen ich gelangte, sind im Wesentlichen folgende:

1) Völlig unfruchtbare Böden haben eine Absorption von 0 bis etwa 5. Eine Absorption von 8 bis 10 ist schon genügend, um einen Boden für bauwürdig zu erklären, die von 15 ist gut, und frucht-

bare Böden, wie z. B. die Lösarten, hatten eine Absorption von 20 bis 25. Die Absorption steigt noch viel höher bei Böden ersten Ranges, solche von 50—100 sind häufig, der Nilschlamm hatte eine Absorption von 135.

Die Zahlen drücken die Menge Stickgas von 0° bei 760 Millim. Barometerstand aus, welche das von der Erde absorbierte Ammoniak geben würde, wenn man es durch unterbromigsaures Natron zersetzte.

2) Mit Einschluss der kürzlich noch von Dr. J. Frey in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen (Landw. Versuchsstationen Band XVIII. 1875) zeigten alle bisher hier bezüglich der Absorption gemachten Anstrengungen: dass die Absorption einer Ackererde für dieselbe eine bestimmte Grösse besitzt, welche im Laufe von Jahren sich nicht ändert. Bei der Vergleichung verschiedener Erden steigt die Absorption, wenn bei zunehmendem Gehalt an Sesquioxysilicaten zugleich die Summe der aufgeschlossenen Silicatbasen wächst. Doch ist bei letzteren die spezifische Löslichkeit des Gesteins, durch dessen Verwitterung die Erde entstand, zu berücksichtigen. Ist diese Löslichkeit gross, so steigt die Absorption nicht mehr proportional den Quantitäten der aufgeschlossenen Silicatbasen, d. h. denjenigen Quantitäten der Silicate, welche in sehr verdünnter Salzsäure löslich sind, sie bleibt vielmehr bei Anlegung dieses Maassstabes gegen Erden von geringerer Löslichkeit der Silicatbasen nicht selten ansehnlich zurück.

3) Was die Ausführung der Absorptionsversuche anbetrifft, so sollen kalkarme Erden, wie selbst vieles Schwemmland, der Granit-Gneisverwitterungsboden, das Rothliegende etc. repräsentiren, mit etwas Kreidepulver gemengt werden, um sie bezüglich der Fähigkeit, die Säure des zur Absorption angewandten Ammoniaksalzes binden zu können, den kalkhaltigen Erden gleich zu stellen.

Ich zeigte, dass Gyps, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia ein geringes Absorptionsvermögen besitzen, dass eine Beimengung von 1 Procent dieser Substanzen aber die Absorption der Erden nicht ändert. (S. Bonitirung der Ackererden 1872. S. 37 und Folge.)

4) Bei Temperaturen, die nicht weiter als innerhalb 12 bis 20° schwanken, habe ich keinen Einfluss derselben auf die Grösse der Absorption wahrnehmen können. Bei einer Ziegelerde fiel die Bestimmung allerdings einmal um 5 Einheiten grösser aus als ein ander mal, doch kann ich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob diese Abweichung durch Ungleichmässigkeit des Kornes der beiden Proben bedingt oder wirklich

durch eine Temperaturdifferenz hervorgerufen war. Bei künstlich erhöhten Temperaturen stellt man Absorptionsversuche nicht an, das Verhalten der kohlensauren alkalischen Erden zu Ammoniaksalzlösungen, die man auf 50—100° erhitzt hat, ist bekannt.

5) Ausdrücklich habe ich angegeben, dass man bei der Vergleichung der Absorptionen verschiedener Erden immer dasselbe absolute Quantum Erde, nicht etwa einmal 50 und ein ander mal 100 Gramme Erde anwenden darf. Die Erde wird mit dem doppelten Gewicht einer Salmiaklösung, von welcher jeder Cubikcentimeter gerade auch 1 Cub.-Centim. Stickgas bei der Zersetzung mit der bromirten Natronlauge liefert, in eine Flasche gebracht; diese wird zugedekelt und im Verlauf von 48 Stunden so oft als thunlich geschüttelt. Bei solchem Verfahren kann von einer Verflüchtigung von Ammoniak nicht die Rede sein. Die auf diese Punkte bezüglichen Stellen meiner Mittheilungen (Bonitirung der Ackererden, Anhang III. 1872. Seite 148) lauten folgendermaassen:

«Bei der Prüfung des Verhaltens verschiedener Mengen einer und derselben Erde gegen dieselbe Menge Flüssigkeit, stellten sich Resultate heraus, welche auf den ersten Blick paradox zu sein schienen.

Bei einer Untersuchung über das Verhalten des Kalks, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Kalk genau mit so viel Ammoniak versetzt hatte als erforderlich, um die Salpetersäure gerade zu sättigen, fand Salomon hier vor einigen Jahren, dass die Erde aus 200 CC. einer Lösung dieselben Mengen Kalk absorbirte, mochte man 50 oder 100 Gramme derselben mit derselben Menge Flüssigkeit in Berührung bringen. Ich wiederholte diese Versuche sofort und erhielt dasselbe Resultat, und zwar auch dann noch, wenn ich nur 12,5 Grm. und 25 Grm. mit 200 CC. derselben Flüssigkeit zusammenbrachte.

Dr. Biedermann hat später bei der Absorption des Kalis bei einigen Erden ganz dasselbe Verhalten beobachtet, indessen nicht bei allen. Bei einzelnen Versuchen mit Salmiak erhielt ich dasselbe Resultat auch für die Ammoniakabsorption, aber meistens Abweichungen davon.

Was die Erklärung dieser Erscheinung anbetrifft, so lag es nahe zu vermuthen, dass unter Umständen, weil, wie schon frühere Untersuchungen gelehrt haben, die Absorption steigt, wenn man bei gleichbleibender Concentration die Menge der Flüssigkeit vermehrt, eine vollständige Deckung der geringeren Absorption von 50 Grm. Erde gegen die von 100 Grm. Erde, trotz derselben Menge (200 CC.) Salzlösung eintreten

könne; denn wenn man 50 Grm. Erde mit 200 CC. Lösung übergiesst, so ist die Relation dieselbe, als wenn man 100 Grm. Erde mit 400 CC. derselben Lösung übergossen hätte. Absorbirt nun eine Erde aus dem doppelten Quantum Lösung wie man weiss das Doppelte u. s. w., so ergibt sich, wie sehr wohl 12,5. 25. 50. 100 Gramme Erde alle dieselben Mengen der absorbirbaren Base aus 200 CC. Lösung aufnehmen können.

Kürzlich hat Dr. Laskowsky aus Moskau über dieses Verhalten noch einige Versuche angestellt, die, wie ich nicht zweifle, die Sache erledigen, weil sie zeigen, dass der Erfolg der Verminderung der Erde gegen ein und dieselbe Menge Flüssigkeit in der That derselbe sein kann, wie der der Vermehrung der Salzlösung gegen ein und dieselbe Menge Erde, dass diese Ausgleichung aber keineswegs unter allen Umständen genau stattfindet.

Dr. Laskowsky erhielt Zahlen, welche diesen Veränderungen wohl entsprechen, aber nicht genau proportional sind. Daraus erklären sich nun sowohl die Fälle, wo in unseren früheren Versuchen die Ausgleichung sich zeigte, als die anderen, wo Abweichungen davon hervortraten.

Dr. Laskowsky liess von einer sehr gut absorbirenden Lehmerde vier verschiedene Mengen, welche alle eine proportional gleiche Menge Kreidepulver beigemischt erhielten, und zwar 12,5. 25. 50. 100 Gramme Erde, jede mit 200 CC. der Normalsalmiaklösung vier Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen. Nachher ergaben die Absorptionsbestimmungen für

Feinerde		Absorption	
Nro 1	12,5 Grm.	. . .	18
< 2	25	< . . .	25
< 3	50	< . . .	50
< 4	100	< . . .	74.

Wie hieraus hervorgeht, ist die Absorption der 12,5 Grm. Erde aus 200 CC. Salmiaklösung nicht die Hälfte von der von 25 Grm. Erde, sie ist merklich höher; denn nähme die Hälfte Erde auch gerade die Hälfte Ammoniak auf, so müsste die Absorption von Nr. 1 auch nur 12,5 betragen. Daraus ersieht man aber, dass bei anderen Erden auch recht wohl eine noch höhere Steigerung der Absorption, die hier 6,5 beträgt, eintreten kann, welche eine völlige Ausgleichung herbeiführen und dann das Resultat geben würde, dass 12,5 Grm.

Erde eben so viel absorbiren, als 25 Grm. oder das Doppelte derselben Erde.

Bei Nro. 2 und 3 stellt sich umgekehrt heraus, dass, wie man es eigentlich erwarten sollte, die 50 Grm. Erde genau das Doppelte absorbiren, wie die Hälfte oder 25 Grm. Erde. Nro. 4 zeigt eine Steigerung, aber nicht die zu erwartende $= 100$, sondern nur 74. Dieser Umstand aber findet darin seine Erklärung, dass bei einer solchen Menge Erde die einzelnen Schichten zu schwer auf einander lasten, und den Zugang der Flüssigkeit zu den unteren Schichten abschneiden. Bei solchen Mengen Erde müsste man viel öfter schütteln, als es geschehen, wollte man diesen Uebelstand beseitigen.

Diese Abweichung, welche bei Anwendung von 100 Grm. Erde und 200 CC. Flüssigkeit sich zeigt, wird schon viel geringer, wenn man 50 Grm. Erde und 100 CC. Lösung, so wie ich es immer gethan habe, anwendet, wegen des absolut geringeren Gewichts von 50 Grm. Erde gegen das von 100 Grm. Die unteren Erdschichten bleiben bei dieser kleineren Menge besser in Berührung mit der Lösung.

Zugleich aber geben diese Versuche auch noch eine Bestätigung der von Dr. Biedermann schon gemachten Angabe, dass auf die Wahl des Verhältnisses von Erde zur Lösung viel ankommt, wenn Absorptionsbestimmungen vergleichbare Resultate geben sollen.

Ein zweites weiteres Resultat, welches bezüglich der Absorption Beachtung verdient, ist die Nachweisung, dass der humussaure Kalk stark Ammoniak aus einer Salmiaklösung absorbirt, während der Humus für sich dieses nicht merklich thut.

Dr. Detmer hat vor Kurzem (s. dessen Inauguraldissertation, Leipzig 1871, S. 17), hieselbst in einer Abhandlung über die natürlichen Humuskörper nachgewiesen, dass der huminsaurer Kalk mit Ammoniak ein in Wasser unlösliches Doppelsalz von der Formel $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_2\text{O}_{27}$ gibt, und dabei darauf hingewiesen, dass huminsaurer Kalk in Folge dieses Verhaltens wohl das Ammoniak absorbiren dürfte. Dass das Kali nicht davon absorbirt wird, hatte Pochwissnew schon gefunden. Es schien daher von Interesse zu sein, direct zu prüfen, ob jene Vermuthung sich thatsächlich bestätige.

Dr. Laskowsky hat aus diesem Grunde Veranlassung genommen, den huminsaurer Kalk in dieser Beziehung zu prüfen. Die Huminsäure wurde mittels Natron aus Haiderde ausgezogen und mittels Salzsäure aus

solcher Lösung wiederholt gefällt, endlich wurde durch Fällen mit Chlorcalciumlösung das Kalksalz dargestellt.

100 Grm. dieses Salzes aber absorbirten aus 200 CC. der Normal-salmiaklösung eine 94 CC. Stickgas entsprechende Menge Ammoniak, es hat also der huminsäure Kalk die sehr hohe Absorption = 94.

Demnach muss das huminsäure Ammoniak mit in die Reihe der Ammoniak absorbirenden Körper aufgenommen werden. Diese Thatsache führt noch einmal auf die Frage zurück: Beruht die Absorption nicht einzig und allein auf chemischer Verbindung?

Ueberall beim Kali, bei der Phosphorsäure und bei dem Ammoniak finden wir, dass diese Körper absorbirt werden, wenn eine Substanz zugegen ist, welche eine chemische Verbindung mit einem dieser Körper eingeht. Somit zweifle ich nicht mehr daran, dass die Aufbewahrung dieser Stoffe in der Ackererde auf chemischer Verbindung beruht, allein bei der Einleitung der Absorption stossen wir beim Kali und Ammoniak auf Erscheinungen, die ich aus der chemischen Affinität zu erklären nicht im Stande bin.

Die Phosphorsäureabsorption halte ich, wie ich schon vor einiger Zeit mich ausgesprochen habe, lediglich für Folge rein chemischer Vorgänge. Handelte es sich beim Kali und Ammoniak nur um die Absorption von Aetzkali und Aetzammoniak, so würde man deren Verschwinden aus der Lösung recht gut auch auf chemische Verbindung zurückführen können.

Die Thatsache aber, dass die Erden die stärksten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure von jenen beiden Basen abspalten, verbunden mit der Erscheinung, dass die Erden aus concentrirten Lösungen mehr von den Basen aufnehmen, als aus verdünnten, und dass sie auch mehr davon aufnehmen, wenn man sie mit grösseren Mengen Lösung desselben Salzgehaltes übergiesst, widerstreitet den Regeln der Chemie. Hätte eine Erde einen bestimmten Säuregrad, so würde dieselbe auch immer dieselbe Menge Base aufnehmen müssen, gleichgültig ob die Lösung einfacher oder doppelter Concentration ist, und ob man 100 oder 200 Cubikcentimeter derselben Lösung mit ihr in Berührung bringt. Ich glaube man muss den Erden ein Dissociationsvermögen zuschreiben, welches die Trennung der Basen von den Säuren bewerkstelligt, worauf dann die chemische Verbindung erfolgt.

Was die Resultate der ersten Versuchsreihe von Dr. Laskowsky anbetrifft, so habe ich in deren Folge nochmals vergleichende Versuche

mit der Normalsalmiaklösung, ferner mit Lösungen von doppelter, dreifacher und vierfacher Concentration angestellt, dabei verschiedene Mengen Erde mit gleichen Quantitäten Lösung behandelt. Dabei hat sich aber gezeigt, dass die ursprünglich eingehaltenen Proportionen als die zweckmässigsten angesehen werden müssen. Nothwendig ist allerdings, dass man bei Anwendung von 50 Grm. Erde und 100 CC. Lösung, oder von 100 Grm. Erde auf 200 CC. Lösung die Mischung sehr oft in Bewegung setzt.»

Wenn ich hier schliesslich die Wahl frei gelassen habe, ob man in Zukunft bei Absorptionsbestimmungen 50 oder 100 Gramme Erde anwenden soll, so liegt dieses in der Anerkennung des Umstandes, dass ein Einzelner nicht berechtigt ist, eine bindende Vorschrift für andere zu geben. Ueber solche Punkte kann nur eine Uebereinkunft entscheiden. Ich habe selbst mehr als 150 verschiedene Erden auf ihre Absorption geprüft, und bei dieser Arbeit hat sich das Verhältniss von 50 Grm. Erde zu 100 CC. Salmiaklösung allerdings als das brauchbarste gezeigt.

Notiz zur Azotometrie.

Von

W. Knop.

Gegenwärtig liegen Erfahrungen genug vor, um behaupten zu können, dass das Ammoniak durch die Lösung der unterbromigsäuren Alkalien und alkalischen Erden vollständig zersetzt wird und bei dieser Zersetzung seinen ganzen Stickstoffgehalt frei entweichen lässt.

In bromwasserstoffsäuren Flüssigkeiten wird das Ammoniak, wie ich bei einer grösseren Untersuchung über die Eiweisskörper, deren Resultate demnächst zur Veröffentlichung gelangen sollen, gefunden habe, nur in äusserst geringer Menge durch freies Brom zersetzt.

Um von jener Zersetzung analytischen Gebrauch machen zu können, bedarf es nichts weiter als die Anwendung eines Instrumentes, das die entwickelten Stickstoffmengen zu messen gestattet.

Die bekannte U-Rohrvorrichtung habe ich vor langer Zeit schon für diesen besonderen Zweck so in Anwendung gebracht, dass die Stickstoffbestimmungen bis auf Zehntel Procente genau ausfielen. Für den Zweck, den ich verfolgte, die Bestimmung des Ammoniaks in Ackererden,