

## Ueber das Verhalten der Ackerkrume gegen Ammoniak und Ammoniaksalze ;

von *W. Henneberg* und *F. Stohmann*.

---

Seit längerer Zeit beschäftigt uns in dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Weende bei Göttingen eine Untersuchung über die Veränderungen, welche Salzlösungen in Berührung mit Ackererde erleiden, oder, nach einem gebräuchlich gewordenen Ausdruck, über die absorbirende Kraft der Ackererde. Die interessanten Beziehungen zwischen dieser Eigenschaft der Ackerkrume und der Ernährungsweise der Pflanzen, welche Herr v. Liebig \*) vor kurzem dargelegt hat, veranlassen uns, die wesentlichen Resultate unserer Arbeiten auch den Lesern dieser Zeitschrift mitzutheilen. (Ausführlicher wird darüber in dem unter Mitwirkung der landwirthschaftlichen Academie Göttingen-Weende herausgegebenen Journal für Landwirthschaft berichtet werden.)

Bekanntlich hat Herr v. Liebig, um die Gewichtsmengen Ammoniak, Kali u. s. w. zu ermitteln, welche von Ackerkrumen aus wässerigen Lösungen niedergeschlagen werden, das Verfahren angewandt, die titrirten Lösungen durch eine in einem Stechheber befindliche Erdschicht zu filtriren, den Gehalt des Filtrats quantitativ zu bestimmen und aus der Differenz gegen den ursprünglichen Titer die fragliche Gewichtsmenge zu berechnen. In Berücksichtigung des Umstandes, daß man bei diesem Verfahren sich nicht immer davon überzeugt halten kann, es habe an allen Stellen eine innige Berührung jedes Erdtheilchens mit der Flüssigkeit stattgefunden, glauben wir, sobald es sich um *Gewichtsbe-*

---

\*) Diese Annalen CV, 109.

*stimmungen* vorzugsweise handelt, dem Verfahren den Vorzug geben zu sollen, wobei die Erde mit einem Ueberschufs von titrirter Lösung in einem passenden Gefäfs zusammengebracht und durch kräftiges Schütteln eine innigste Berührung bewirkt wird.

Es war nun in früheren Arbeiten von Way bereits angedeutet, dafs bei dieser Art der Operation die Concentration der Lösungen, so wie auch das gröfsere oder geringere Volumen, welches man davon mit gleichem Quantum Erde zusammenbringt, auf das Mafs der Absorptionsfähigkeit der letzteren einen entschiedenen Einfluss ausübt.

Die Erforschung der hierbei obwaltenden Gesetzmäßigkeiten war die erste Aufgabe, welche wir uns für unsere Versuche stellten; sie mufs gelöst werden, um beurtheilen zu können, wiefern die Resultate, welche bei der Untersuchung verschiedener Erden von verschiedenen Experimentatoren erhalten werden, unter einander vergleichbar sind; um die Mittel und Wege zu finden, auf denen man zu einem vergleichbaren Resultate gelangt.

Um mit dem am Nächsten Liegenden zu beginnen, unterwarfen wir bis jetzt das Verhalten verschiedener Ammoniaksalze zu ein- und derselben Erde einer genaueren Prüfung; wir werden uns indessen nicht hierauf beschränken, sondern in nächster Zeit auch das Verhalten der Ammoniakverbindungen gegen andere Erden, sowie auch das Verhalten von Kali, Natron und anderen Salzen studiren.

Die angewandte Erde ist ein magerer, auf lockerem Tuffkalk lagernder Kalkboden, mit Beimischung von sehr fein vertheiltem Sande und wenig Thon, aus dem Garten des Versuchsgehöfts. Wir hatten davon eine gröfsere, nach vorherigem Austrocknen bei Stubenwärme, durch Zerreiben und Sieben gemischte Probe in Vorrath genommen, welche im Herbst vorigen Jahres an drei verschiedenen Stellen des

Feldes ausgehoben war, nachdem dasselbe kurz vorher auf 18 Zoll (45 CM.) Tiefe und einige Wochen früher schon einmal auf 15 Zoll (35 CM.) mit dem Spaten durchgearbeitet war.

Die (von Stohmann ausgeführte) Analyse gab folgende Resultate :

Feuchtigkeit (bei 110° entweichend)	2,36
-------------------------------------	------

Organische Substanz und gebundenes Wasser	4,46
---	------

In Salpetersäure löslich :

Kohlensaurer Kalk	38,48
-------------------	-------

Kohlensaure Magnesia	0,77
----------------------	------

Kieselsäure	0,82
-------------	------

Phosphorsäure	0,35
---------------	------

Eisenoxyd	0,42
-----------	------

Thonerde	0,57
----------	------

Kali und Natron	0,10
-----------------	------

Thon :

Kieselsäure	4,99
-------------	------

Thonerde	2,68
----------	------

Eisenoxyd	1,46
-----------	------

Kalkerde	0,14
----------	------

Sand (reine Kieselsäure)	41,77
--------------------------	-------

---

99,37

Stickstoff	0,197
------------	-------

Von dieser Erde lösten sich in kohlensaurem Wasser 0,4695 Procent.

Diese Zahl wurde erhalten, indem 800 Grm. Erde mit 4 Liter mit Kohlensäure gesättigtem Wasser unter häufigem Umschütteln 14 Tage lang in Berührung blieben. Nach dieser Zeit wurden 3 Liter der Flüssigkeit abfiltrirt, in der Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft und gewogen. Der Rückstand enthielt folgende anorganische Bestandtheile :

Kohlensaurer Kalk . . .	0,3763
Kohlensaure Magnesia . .	0,0289
Eisenoxyd und Thonerde . .	0,0032
Kali und Natron . . .	0,0040
Schwefelsäure . . . .	0,0075
Chlor . . . . .	0,0045
	<hr/> 0,4244

100 Grm. trockene Erde mit Wasser im Ueberschuß angefeuchtet, dann auf einem mit dem nassen Filter gewogenen Trichter abtropfen gelassen, hielten 51 bis 56 Grm. Wasser zurück.

Ein cylindrisches Litergefäß von 4 Zoll (10 CM.) Durchmesser faßte 1032 Grm. trockene Erde, wenn man sie langsam in das Gefäß hineinlaufen ließ; 1340 Grm., wenn man sie durch öfteres Aufstossen des Mefßgefäßes fest zusammenschüttelte.

Bei den Absorptionsversuchen wurde eine gewogene Quantität Erde in einem durch eingeschliffenen Glasstöpsel zu verschließenden ausgetrockneten Cylinder mit einem abgemessenen Volum titrirter Flüssigkeit übergossen, tüchtig durchgeschüttelt und eine bestimmte Zeit, in der Regel 4, 24 oder 168 Stunden (1 Woche), unter öfter wiederholtem Umschütteln damit stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Inhalt des Cylinders auf ein trockenes, mit einer Glasplatte bedeckt gehaltenes Filter gebracht und das Filtrat in einem trockenen Kolben gesammelt. Abgemessene Quantitäten der filtrirten Flüssigkeit wurden dann zur Bestimmung ihres Gehalts an Ammoniak, an Chlor, Kalk, Magnesia u. s. w. verwandt. Das Ammoniak wurde durch Kochen mit Natronlauge und Auffangen der Dämpfe in titrirter Schwefelsäure bestimmt. Der des Schäumens wegen geräumig zu wählende Kochkolben ist durch eine Caoutchouckappe mit zwei Röhrenansätzen verschlossen, von denen der eine durch

einen Quetschhahn abgesperrt ist, der andere das untere Ende eines aufwärts gerichteten, zur Verhinderung des Ueberspritzens mit zwei Kugeln versehenen Glasrohrs umschließt. An das nach abwärts gebogene obere Ende des Rohrs ist durch eine Caoutchouc-röhre die behufs der Beseitigung der Gefahr des Zurücksteigens zweckmäfsig mit einer birnförmigen Erweiterung zu versehende Glasröhre befestigt, welche in die titrirte Schwefelsäure taucht. Letztere befindet sich in einem schräg liegenden Kolben und darf etwa nur den sechsten bis achten Theil desselben ausfüllen. Man überzeugt sich nach  $\frac{3}{4}$ - bis 1 stündigem Kochen von der Beendigung der Operation, indem man den Quetschhahn auf einen Augenblick öffnet und die Dämpfe gegen angefeuchtetes rothes Lackmuspapier strömen läßt.

Um den Grad der Genauigkeit beurtheilen zu können, den das Verfahren bietet, mögen folgende Versuchsergebnisse dienen :

10 CC. einer Lösung von Chlorammonium gaben :

I. 0,1112 Grm.  $\text{NH}_4\text{Cl}$

II. 0,1115 „ „

100 CC. einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak gaben :

1,2888 Grm.  $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$ ,

nach dem Verdünnen mit ihrem gleichen Volum Wasser :

0,644 Grm.  $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$ ,

nochmals zur Hälfte verdünnt :

0,322 Grm.  $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$ .

100 CC. einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak gaben :

1,600 Grm.  $\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5$ ,

nach der Verdünnung zur Hälfte :

0,8048 Grm.  $\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5$ ;

während eine Lösung von Chlorammonium, deren Gehalt an Salmiak (durch Bestimmung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten) in 20 CC. 0,21828 Grm.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  betrug,

nach dem Schlösing'schen Verfahren folgende Zahlen lieferte :

Nach 48 Stunden	0,16838	Grm.	$\text{NH}_4\text{Cl}$
„ 108 „	0,1986	„	„
„ 183 „	0,21911	„	„

Zur Bestimmung des Chlors u. s. w. dienten die gewöhnlichen Methoden. Die Differenz des Gehalts der ursprünglichen Lösung gegen den Gehalt der mit Erde in Berührung gewesenen ergab die stattgehabten Veränderungen.

Beispielshalber :

50 Grm. Erde waren während 4 Stunden mit 100 CC. einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak in Berührung gewesen, welche 0,17 Grm. Ammoniak enthielt. Von dem Filtrat wurden 50,5 CC. der Destillation mit Natronlauge unterworfen, wobei 30 CC. Schwefelsäure mit dem Titer  $0,00786 \text{ SO}_3 = 0,00334 \text{ NH}_3$  pro CC., vorgeschlagen waren. Nach beendigter Destillation wurden von der Schwefelsäure 10,4 CC. durch Natronlauge zurücktitrirt; die angewandten 50,5 CC. enthielten daher  $(30 - 10,4) \times 0,00334 = 0,06546$  Grm.  $\text{NH}_3$ , oder 100 CC. Filtrat 0,1295 Grm. gegen ursprünglich 0,171. Somit hatten 50 Grm. Erde  $0,171 - 0,1295 = 0,0415$  Grm., oder 0,083 Procent Ammoniak absorbirt.

Wir operirten auf diese Weise mit Lösungen verschiedener Stärke von Aetzammoniak, Salmiak, schwefelsaurem, salpetersaurem und phosphorsaurem Ammoniak ( $2 \text{ NH}_4\text{O}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{PO}_5$ ) und einer Mischung von Aetzammoniak und Salmiak zu gleichen Atomen. Die Filtrate liefsen selbst bei Anwendung eines Filtrats von gewöhnlichem Filtrirpapier, bei den *Salzlösungen* an Klarheit nichts zu wünschen, und waren bis auf das schwach gelblich gefärbte vom phosphorsauren Ammoniak farblos; trübe und dunkel gefärbt dagegen filtrirte das Aetzammoniak, es klärte sich indessen bei längerem Stehen durch Absetzen.

Die Concentration der Lösungen war nach einfachen Verhältnissen regulirt; sie enthielten resp.  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{2}$  oder 1 Atom im Liter.

1. *Abhängigkeit der Ammoniakabsorption von der Concentration der Lösungen.*

Die Zahlen der nachstehenden Tabelle wurden erhalten, indem wir auf 100 Grm. Erde 200 CC. Flüssigkeit anwandten. (Die Bestimmungen der beiden Beobachter sind in den mit Hbg. u. St. bezeichneten Spalten getrennt aufgeführt.)

Ammoniakabsorption durch 100 Grm. Gartenerde aus 200 Cubikcentimetern Lösung in Gramm  $\text{NH}_3$  ausgedrückt :

		200 CC. Lösung enthaltenen $\text{NH}_3$ :											
Dauer der Berührung, Stunden		0,170 Grm. 0,05 Atom im Liter		0,340 Grm. 0,1 Atom im Liter		0,680 Grm. 0,2 Atom im Liter		1,700 Grm. 0,5 Atom im Liter		3,400 Grm. 1 Atom im Liter		Hbg.	St.
		Hbg.	St.	Hbg.	St.	Hbg.	St.	Hbg.	St.	Hbg.	St.		
1) Aetzammoniak . . . . .	4	—	0,056	—	0,086	—	0,122	—	—	—	—	—	—
	24	—	0,058	—	0,080	—	0,174	—	—	—	—	—	—
	168	—	0,067	—	0,120	—	—	—	—	—	—	—	—
	Durchschnitt	0,058		0,095		0,149		—		—		—	
2) Chlorammonium . . . . .	4	0,056	0,056	0,070	0,070	0,102	0,102	0,106	0,115	0,122	0,206	0,208	0,208
	24	0,058	0,052	—	—	0,112	0,104	0,112	0,128	0,102	—	0,238	0,238
	168	0,056	0,049	0,072	0,074	0,110	0,118	0,136	0,118	0,136	0,162	0,130	0,130
	Durchschnitt	0,0545		0,071		0,107		0,118		0,118		—	
3) Salpetersaures Ammoniak . . . . .	4	0,052	0,055	0,083	0,081	0,106	0,106	0,154	0,188	—	—	—	—
	24	—	0,056	0,080	0,078	—	0,106	—	0,174	—	—	—	—
	168	—	0,053	—	0,079	—	0,105	—	0,157	—	—	—	—
	Durchschnitt	0,054		0,080		0,106		—		—		—	
4) Schwefelsaures Ammoniak . . . . .	4	—	0,057	—	0,087	—	0,120	—	—	—	—	—	—
	24	—	0,057	—	0,086	0,114	0,120	—	—	—	—	—	—
	168	—	0,057	—	0,086	0,116	0,122	—	—	—	—	—	—
	Durchschnitt	0,057		0,086		0,118		—		—		—	
5) Mischung von Aetzammoniak und Chlorammonium zu gleichen Atomen . . . . .	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	24	—	—	0,089	—	0,118	—	—	—	—	—	—	—
	168	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Durchschnitt	—		—		—		—		—		—	
6) Phosphorsaures Ammoniak ( $2\text{NH}_4\text{O}$ , $\text{HO}$ , $\text{PO}_3$ ) . . . . .	4	—	—	0,140	0,136	—	0,188	—	—	—	—	—	—
	24	—	—	—	0,136	—	0,202	—	—	—	—	—	—
	168	—	—	0,144	0,150	0,205	0,205	—	—	—	—	—	—
	Durchschnitt	—		—		0,236		0,206		—		—	
Durchschnitt von 2 bis 4 . . . . .		0,055		0,079		0,110		—		—		—	



Die vorstehenden Zahlen sind mit einem *constanten* geringen Fehler behaftet. Als nämlich 100 CC. des nach 24 stündigem Stehen erhaltenen Filtrats von 150 Grm. Erde und 300 CC. *destillirten Wassers* der Destillation mit Natronlauge unterworfen wurden, sank der Neutralisationspunkt der vorgeschlagenen 25 CC. Schwefelsäure (à 0,00339 Grm.  $\text{NH}_3$  pro CC.) auf 24,65 CC. herab. In 100 CC. Filtrat waren also scheinbar oder wirklich 0,00118 Grm.  $\text{NH}_3$  enthalten, wovon nach einer andern auf dieselbe Weise ausgeführten Bestimmung auf das destillirte Wasser 0,00017 Grm. zu rechnen sind \*). 100 Grm. Erde hätten hiernach an 200 CC. destillirtes Wasser 0,002 Grm.  $\text{NH}_3$  abgegeben und die durch 100 Grm. Erde absorbirte Quantität  $\text{NH}_3$  betrüge 0,002 Grm. mehr, als die Tabelle besagt.

Einen entgegengesetzten Einfluss auf das Resultat übt bei den Versuchen mit *Aetzammoniak* das Abdunsten desselben beim Filtriren. Langsam durch ein sechsfaches Filter gegeben, waren von 200 CC. Flüssigkeit an Ammoniak abgedunstet, wenn sie ursprünglich im Liter enthielt :

0,05 Atom	0,0054 Grm. $\text{NH}_3$
0,1       "	0,0034       "       "
0,2       "	0,024       "       "

Die Zahlen der Tabelle für die Absorption von Aetzammoniak würden daher nach Absatz der vorhin nachgewiesenen 0,002 Grm., um etwa 0,002 Grm. für 0,05 und 0,1-atomige Lösung und um 0,022 Grm. für 0,2atomige Lösung zu *vermindern* sein.

---

\*) Für unsere jetzigen Zwecke genügte der durch obige Bestimmungen geführte Nachweis von der geringfügigen Bedeutung des etwaigen Ammoniakgehalts im wässerigen Auszug und im destillirten Wasser vollkommen.

Die von den beiden Beobachtern gefundenen Zahlen stimmen in der bei weitem größeren Mehrzahl der Fälle, wo es sich um schwächere Lösungen handelt, fast absolut überein; die bedeutenden Differenzen bei den stärkeren Lösungen sind wir noch nicht im Stande genügend zu erklären; vielleicht rühren sie davon her, daß die größere Concentration der Lösungen ein vollständiges Durchdringen erschwert. Wir werden für das Folgende einstweilen nur die schwächeren Lösungen berücksichtigen. In Bezug auf diese ergibt sich :

1) Die Zeitdauer der Berührung ist ein ganz unwesentliches Moment; die Erde hat nach 168 Stunden nicht mehr Ammoniak absorbirt, als nach 4 Stunden; wir waren daher vollkommen berechtigt, die einzelnen Zahlen, ohne Rücksicht auf die Verschiedenheit der Zeit, zur Berechnung der in der Tabelle aufgeführten Durchschnittszahlen zu benutzen.

2) Die Erde absorbirt aus concentrirteren Lösungen eine *absolut* größere Menge Ammoniak,

3) erschöpft dagegen die schwächeren *relativ* mehr, und zwar, mit Ausschluß des phosphorsauren Ammoniaks, wenn die Lösung im Liter enthielt :

0,05 Atom um etwa $\frac{1}{3}$	} ihres Gehalts an Ammoniak.
0,1       "       "       " $\frac{1}{4}$	
0,2       "       "       " $\frac{1}{6}$	

*Verhalten des Salmiaks, des schwefelsauren und salpetersauren Ammoniaks im Absorptionsprocesse.*

Die fast vollständige Uebereinstimmung der Ammoniak-Absorption durch 100 Grm. Erde aus 0,05atomiger Lösung der verschiedenen Salze läßt die Vermuthung aufkommen, daß die bei den stärkeren Lösungen auftretenden Differenzen vielleicht von geringerer Bedeutung sind, als man ihnen

auf den ersten Blick zuzugestehen sich veranlaßt fühlt. Der größte Abstand der Mittelzahlen beträgt :

0,057 bis 0,054 bei 0,05 Atom

0,086 bis 0,071 „ 0,1 „

0,118 bis 0,106 „ 0,2 „

Es wäre denn gestattet, von Durchschnittszahlen auch hier Gebrauch zu machen. Wir haben dieselben in der letzten Horizontal-Columnne der Tabelle aufgeführt und werfen die Frage auf : wie die betreffenden Werthe 0,055; 0,079; 0,110 mit den zwischen der Concentration der Lösungen bestehenden Verhältnissen 0,05 : 0,1 : 0,2 in Beziehung zu bringen sind.

Bei der quantitativen Bestimmung der in dem Filtrat neben Ammoniak enthaltenen Säuren und Basen wurden, auf 200 CC. berechnet, folgende Zahlen gefunden :

*Salmiak.*

$\frac{1}{20}$  Atom nach 7 tägigem Stehen :

0,186 Grm. CaO, CO<sub>2</sub>, äquivalent mit 0,068 Grm. NH<sub>3</sub>;

$\frac{1}{5}$  Atom nach 24 stündigem Stehen :

0,314 Grm. CaO, CO<sub>2</sub>, äquivalent mit 0,107 Grm. NH<sub>3</sub>;

$\frac{1}{5}$  Atom nach 7 tägigem Stehen :

0,329 Grm. CaO, CO<sub>2</sub>, äquivalent mit 0,112 Grm. NH<sub>3</sub>;

0,022 „ MgO, äquivalent mit 0,019 Grm. NH<sub>3</sub>;

0,530 „ mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfter Rückstand, in welchem qualitativ Spuren von Kieselsäure und Phosphorsäure nachgewiesen werden konnten, gegen 0,512 Grm., welche sich ergeben, wenn man die gefundenen Mengen CaO, CO<sub>2</sub> und MgO auf wasserfreies schwefelsaures Salz berechnet;

endlich 1,454 Grm. Chlor gegen 1,420 in der angewandten Salmiaklösung.

*Salpetersaures Ammoniak.*

$\frac{1}{10}$  Atom nach 24 stündigem Stehen :

0,226 Grm. CaO, CO<sub>2</sub>, äquivalent mit 0,077 Grm. NH<sub>3</sub>.

*Schwefelsaures Ammoniak.*

$\frac{1}{10}$  Atom nach 24 stündigem Stehen :

0,241 Grm. CaO, CO<sub>2</sub>, äquivalent mit 0,082 Grm. NH<sub>3</sub>;

0,800 „ SO<sub>3</sub> gegen 0,781 Grm. in der ursprünglichen Lösung.

*Destillirtes Wasser.*

200 CC. Wasser auf 100 Grm. Erde nach 24 stündigem Stehen :

trockener Rückstand . . . . . 0,053 Grm.

desgl. geglüht (mit Säuren stark aufbrausend) 0,039 „

CaO, CO<sub>2</sub> . . . . . 0,038 „

qualitativ nachgewiesene Spuren von SO<sub>3</sub>, Cl, PO<sub>5</sub>, MgO.

200 CC. Wasser mit 100 Grm. Erde nach 7 tägigem Stehen :

trockener Rückstand 0,090 Grm.

geglühter „ 0,060 „

Die Bestimmung des Kalkgehaltes war hier leider versäumt; er wird aber nach Analogie der vorhergehenden Zahlen etwa auf 0,058 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> zu schätzen sein.

0,038 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> sind äquivalent mit 0,015 Grm. MgO; 0,058 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> mit 0,023 Grm. MgO. Der durch Wasser in Lösung übergeführte Kalk compensirt sich daher etwa mit den 0,022 Grm. MgO, welche in dem Filtrat der Salmiaklösung gefunden wurden.

Im Vorstehenden sind den für den Kalkgehalt des Filtrats ermittelten Zahlen sogleich die Äquivalente von NH<sub>3</sub> beigesetzt; man wird die letzteren den Zahlen der Tabelle sehr nahe stehend finden. Wir haben unter den übrigen Momenten, welche berücksichtigt werden müssen, wenn man sich über die Quantität basischer Körper, welche die Stelle

des aus der Lösung verschwundenen Ammoniaks eingenommen haben, genaueste Rechenschaft ablegen will, dem Gehalt an Alkalien, an Schwefelsäure, Chlor u. s. w. in dem wässrigen Auszuge bisher keine weitere Beachtung gewidmet, uns vielmehr darauf beschränkt, den Einfluss zu ermitteln, welchen die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Ammoniaksalzen auf den Kalkgehalt des Filtrats ausübt.

Kohlensaurer Kalk, durch kohlensaures Ammoniak in der Siedehitze gefällt und vollständig ausgewaschen, wurde im verschlossenen Cylinder mit verschiedenen Lösungen im Verhältniß von 10 Grm. auf 100 CC. zusammengebracht. Der in 100 CC. durch oxalsaures Ammoniak ausgeschiedene kohlensaure Kalk betrug bei Anwendung von

destillirtem Wasser nach 24 Stunden	.	.	0,002 Grm.
$\frac{1}{20}$ Atom Salmiak	"	"	0,016 "
$\frac{1}{10}$ " "	"	"	0,022 "
$\frac{1}{5}$ " "	"	"	0,031 "
$\frac{1}{2}$ " "	"	"	0,0475 "
$\frac{1}{2}$ " "	"	168	0,043 "
$\frac{1}{5}$ " salpetersaurem Ammoniak nach 24 Stunden			0,027 "
$\frac{1}{5}$ " "	"	168	0,028 "
$\frac{1}{20}$ " schwefelsaurem	"	24	0,015 "
$\frac{1}{10}$ " "	"	"	0,021 "
$\frac{1}{5}$ " "	"	"	0,026 "

Schlammkreide nach demselben Verfahren :

$\frac{1}{20}$ Atom Salmiak nach 24 Stunden	.	.	0,021 Grm.
$\frac{1}{5}$ " "	"	"	0,033 "

Es würde hiernach, vorausgesetzt, daß der tuffartige Kalk unserer Gartenerde denselben Grad der Löslichkeit besitzt, wie der präcipitirte Kalk oder die Schlammkreide, von dem Kalkgehalt der 200 CC. Absorptions-Filtrat auf die lösende Kraft der Ammoniaksalze zu rechnen sein (das Doppelte der vorstehenden Zahlen) :

bei  $\frac{1}{20}$  Atom 0,030 bis 0,042 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> = 0,010 bis 0,014 Grm. NH<sub>3</sub>;

bei  $\frac{1}{10}$  Atom 0,042 bis 0,044 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> = 0,014 bis 0,015 Grm. NH<sub>3</sub>;

bei  $\frac{1}{5}$  Atom 0,052 bis 0,066 Grm. CaO, CO<sub>2</sub> = 0,018 bis 0,022 Grm. NH<sub>3</sub>.

Worauf wir für jetzt die Aufmerksamkeit besonders leiten möchten, ist :

a) dafs die Lösungen der Ammoniaksalze bei 168stündiger Einwirkung nicht mehr kohlensauen Kalk löslich gemacht haben, als bei 24stündiger Berührung; dafs man es mithin bei dieser Reaction mit einer *einfachen Lösung* zu thun hat, denn wirkten die Ammoniaksalzlösungen wie in der Siedehitze, so auch in der Kälte als schwache Säuren, so würde sich der Einfluss der Zeit durch wachsenden Gehalt an Kalk in der Lösung bemerklich machen.

b) Die unverkennbare Beziehung zwischen der Löslichkeit des kohlensauen Kalks und der Ammoniakabsorption bei verschiedener Concentration der Lösungen.

Titer der Lösungen, ausgedrückt

in Atomen pro Liter  $\frac{1}{20}$   $\frac{1}{10}$   $\frac{1}{5}$   $\frac{1}{2}$

Chlorammonium :

Löslichkeitsverhältnisse des

kohlensauen Kalks 0,016 0,022 0,031 0,045  
1 : 1,375 : 1,94 : 2,81.

Schwefelsaures Ammoniak :

0,015 0,021 0,026 —  
1 : 1,40 : 1,73 —

Von Gartenerde wird Ammoniak absorbirt aus :

Chlorammonium :

0,0545 0,071 0,107 —  
1 : 1,30 : 1,96 —

Titre der Lösungen ausgedrückt in Atomen pro Liter	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$
Schwefelsaurem Ammoniak :				
	0,057	0,086	0,118	—
	1	: 1,51	: 2,07	—
Chlorammonium, schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak im Durchschnitt :				
	0,055	0,079	0,110	—
	1	: 1,43	: 2,00	—
		1	: 1,40	—

Die in mehreren Fällen auffällige Uebereinstimmung der Verhältnisszahlen fordert zu weiterer Forschung dringend auf.

*Ammoniakabsorption aus Lösungen von Aetzammoniak, phosphorsaurem Ammoniak und Mischungen von Aetzammoniak und Chlorammonium.*

Bestimmungen des Kalkgehalts im Filtrat von Aetzammoniak unterblieben wegen der trüben Beschaffenheit desselben, wurden dagegen in dem klaren Filtrat, welches bei Zusatz von Salmiak zur Aetzammoniaklösung erhalten wurde, ausgeführt.

100 Grm. Erde mit 200 CC. einer Lösung, welche im Liter 0,05 Atom Salmiak und 0,05 Atom Aetzammoniak, zusammen daher 0,1 Atom Ammoniak enthielt, 24 Stunden lang stehen gelassen. Auf 200 CC. berechnet wurde in dem Filtrat gefunden :

0,105 Grm.  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$

0,008 „  $\text{MgO}$ .

Dem Salmiakgehalt von 0,05 Atom entspricht nach Früherem ein Kalkgehalt des Filtrats von 0,186 Grm., fast das Doppelte der hier gefundenen Menge 0,105.

Zur Bestimmung des im Ganzen und des als Aetzammoniak absorbirten  $\text{NH}_3$  wurde ein Theil des Filtrats mit

Natronlauge destillirt, ein anderer direct mit titrirter Schwefelsäure neutralisirt. Danach hatten 100 Grm. Erde im Ganzen 0,089 Grm.  $\text{NH}_3$  und hiervon 0,055 Grm. (die schwach alkalische Reaction des Wasserauszuges der Erde aufser Acht gelassen) aus dem Aetzammoniak der Mischung aufgenommen. Die Differenz  $0,089 - 0,055 = 0,034$  ist äquivalent mit 0,100  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ , also dem im Filtrat gefundenen 0,105 Grm. sehr nahe kommend.

In einem andern Versuch mit der doppelten Quantität gemischter Flüssigkeit von doppelter Stärke auf 100 Grm. Erde (400 CC. mit dem Titer  $\frac{1}{5}$  Atom  $\text{NH}_3$ , wovon die Hälfte in Salmiak, die Hälfte in Aetzammoniak) hatte die Erde im Ganzen 0,146 Grm.  $\text{NH}_3$  und davon 0,093 aus dem Aetzammoniak absorhirt.

Bei der Einwirkung der Erde auf ein Gemisch von Aetzammoniak und Chlorammonium gehen daher zwei Reactionen neben einander vor sich; der Gesamteffect scheint derselbe zu sein, wie der in einer Lösung von Aetzammoniak, welche im Liter eben so viel Ammoniak enthält, als der Salmiak und das Aetzammoniak zusammen genommen.

Keine Spur von Kalk findet sich in dem Filtrat, welches bei den Absorptionsversuchen mit neutralem phosphorsaurem Ammoniak erhalten wird. Die Absorption beschränkt sich nicht auf das Ammoniak, sondern erstreckt sich in bedeutendem Grade auch auf die Phosphorsäure. Der Ueberschuss der letzteren konnte in den Filtraten durch directen Zusatz von Chlormagnesium - Ammonium und Ammoniak bestimmt werden. Im Nachstehenden sind die zusammengehörenden Resultate für Absorption von Phosphorsäure und Ammoniak zusammengestellt.



100 Grm. Erde absorbirte aus 200 CC. Lösung :

Wenn die Lösung enthielt :	nach Stunden	Phosphor- säure Grm.	Ammoniak Grm.
im Liter 0,01 Atom $\text{PO}_5$ u.	6	0,072	0,042
0,02 „ $\text{NH}_3$			
in 200 CC. 0,144 Grm. $\text{PO}_5$ u.	6	0,072	0,024?
0,068 „ $\text{NH}_3$			
im Liter 0,05 Atom $\text{PO}_5$ u.	$2\frac{1}{2}$	0,288	0,136
	$2\frac{1}{2}$	0,212	0,140
	4	—	0,136
	6	0,244	0,136
in 200 CC. 0,720 Grm. $\text{PO}_5$ u.	24	0,280	0,150
	24	0,268	0,144
	24	0,208	0,144
	Im Mittel 0,141		
im Liter 0,1 Atom $\text{PO}_5$ u.	$2\frac{1}{2}$	0,304	0,188
	4	0,360	0,202
	6	0,396	0,208
	24	0,420	0,205
in 200 CC. 1,440 Grm. $\text{PO}_5$ u.	24	0,428	—
	24	0,364	0,205
	24	0,534	0,226
	168	0,534	0,226
Im Mittel 0,206.			

Namentlich die Zahlen für Phosphorsäure differiren bei weitem erheblicher als in den früher beschriebenen Versuchen, annähernd jedoch in den meisten Fällen stehen Ammoniak und Phosphorsäure in demselben Verhältniß wie in der ursprünglichen Lösung. Die von 100 Grm. Erde absorbirte Ammoniakmenge ist die  $1\frac{1}{2}$ - bis 2-fache der früher für Aetzammoniak, Salmiak u. s. w. bei gleichem Ammoniaktitel gefundene. Bis zu einem bestimmten Grade hat daher offenbar in diesem Falle die Phosphorsäureabsorption die

Ammoniakabsorption bedingt\*). Letztere verhält sich bei den Lösungen vom 0,1- bis 0,2atomigen Titer wie 0,141 : 0,206 = 1 : 1,46, daher fast eben so wie bei den übrigen Ammoniaksalzen.

## 2. Abhängigkeit der Ammoniakabsorption von der Masse der Lösung.

Wir haben in dieser Beziehung bisher nur Versuche mit 400 CC. Lösung, also dem *Doppelten* der gewöhnlich angewandten Menge, auf 100 CC. Erde angestellt.

### *Salmiaklösung.*

$\frac{1}{5}$  Atom im Liter. 100 Grm. Erde hatten nach 24stündiger Berührung mit 400 CC. Lösung 0,134 Grm.  $\text{NH}_3$  aufgenommen, gegen 0,112 Grm. nach eben so langer Berührung mit 200 CC. Die Zahlen 0,112 und 0,134 verhalten sich wie 1 : 1,196.

### *Salpetersaures Ammoniak.*

$\frac{1}{10}$  Atom im Liter. 5 Stunden. 100 Grm. Erde absorbirten  $\text{NH}_3$  in Berührung mit

200 CC. 0,083 Grm.

400 „ 0,100 „

in dem Verhältniß wie 1 : 1,21.

---

\*) In den Compt. rend. vom 1. Februar 1858 theilt P. Thénard mit, daßs nach seinen Untersuchungen die Phosphorsäure im Boden stets an Eisenoxyd oder Thonerde gebunden vorkommt. Bringt man phosphorsauren Kalk in kohlensäurehaltiger wässeriger Lösung mit dem Hydrat von Eisenoxyd oder Thonerde oder mit Ackererde in Berührung, so ist nach einiger Zeit keine Spur von Phosphorsäure mehr in der Lösung enthalten. Nach den obigen Resultaten mußs angenommen werden, daßs bei der Behandlung der Erde mit Phosphorsäure in der Form von phosphorsaurem Ammoniak auch ein Theil des Ammoniaks in die unlösliche Verbindung eintritt. Der Verfasser giebt ferner an, daßs bei Einwirkung von löslichem Kalksilicat auf phosphorsaure Sesquioxyde eine Bildung von löslichem phosphorsaurem Kalk, jedoch nur momentan stattfindet.

*Mischung von Salmiak und Aetzammoniak.*

$\frac{1}{10}$  Atom Salmiak +  $\frac{1}{10}$  Atom Aetzammoniak, zusammen  $\frac{1}{5}$  Atom  $\text{NH}_3$  im Liter. Ammoniakabsorption nach 24 Stunden :

200 CC.      0,118 Grm.

400 „      0,146 „

in dem Verhältniß von 1 : 1,23.

Erde mit einem relativ größeren Volumen Lösung zusammengebracht, absorbirt daher, wie auch aus concentrirter Lösung, eine größere Menge Ammoniak, und zwar, nach den obigen einander sehr nahe stehenden Zahlen, um ein Fünftel mehr, wenn das Volumen der Flüssigkeit verdoppelt wird.

3. *Einfluß des Wassers auf mit Ammoniak gesättigte Erden.*

Da die Erden aus schwächeren Lösungen eine geringere Quantität Ammoniak absorbiren, als aus stärkeren Lösungen, so lag es nahe, das Verhalten der durch concentrirtere Lösungen gesättigten Erde bei allmählichem Zusatz von Wasser zur ursprünglichen Flüssigkeit einer Prüfung zu unterziehen.

100 Grm. Erde wurden mit 200 CC. Salmiaklösung, welche 2,182 Grm.  $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,693$  Grm.  $\text{NH}_3$  ( $\frac{1}{5}$  Atom im Liter) enthielten, 24 Stunden im verschlossenen Cylinder stehen gelassen, von der überstehenden, fast vollständig klaren Flüssigkeit 100 CC. (die Hälfte des ursprünglich angewandten Volums) abgehoben, an ihrer Stelle 100 CC. destillirtes Wasser zugesetzt und durch kräftiges Schütteln mit dem Zurückbleibenden vermischt. 100 CC. der abgehobenen und filtrirten Flüssigkeit gaben mit Natronlauge destillirt 0,2903 Grm.  $\text{NH}_3 = 0,581$  Grm. pro 200 CC., es waren daher von der Erde absorbirt  $0,693 - 0,581 = 0,112$  Grm.

NH<sub>3</sub>. Nach 24 Stunden wurden von dem durch Absetzen geklärten Inhalt des Cylinders wieder 100 CC. abgehoben, filtrirt und der Destillation unterworfen, wobei der Ammoniakgehalt zu 0,150 Grm. = 0,300 Grm. pro 200 CC. gefunden wurde. Derselbe hätte, wenn der Zusatz von Wasser ohne Einfluß auf die Erde geblieben wäre, 0,2905 Grm. betragen sollen; es war daher aus der Erde in Lösung übergegangen 0,300 — 0,290 = 0,010 Grm. NH<sub>3</sub>. — Bei in gleicher Weise fortgesetztem Abheben von 100 CC., Auffüllen mit Wasser u. s. w. ergab sich ein fortschreitender Ammoniakverlust der Erde von :

	0,009 Grm.
	0,014 „
	0,011 „
	0,009 „
zusammen mit obigen	0,010 „
	<hr/> 0,053 Grm.

Die Flüssigkeit enthielt nach dem fünften und letzten Auffüllen 0,036 Grm. \*) NH<sub>3</sub> pro 200 CC. (etwa  $\frac{1}{100}$  Atom im Liter), während sie ohne die stattgehabte Veränderung enthalten haben würde  $\frac{0,581}{2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2} = 0,016$  Grm. NH<sub>3</sub>.

In einem andern Versuch wurden auf 100 Grm. Erde 400 CC. Salmiaklösung von  $\frac{1}{5}$  Atom im Liter angewandt und weiter behandelt (Abheben zur Hälfte u. s. w.) wie vorhin. Absorbirt waren aus der ursprünglichen Lösung 0,134 Grm. Ammoniak; der Ammoniakgehalt der Lösung nahm successive zu um

---

\*) Aus obigen Zahlen für den Ammoniakverlust berechnet sich 0,0378 Grm.; die Differenz rührt von der Abkürzung der letzten Decimalstellen her.

0,012 Grm.

0,012 „

0,010 „

0,009 „

zusammen 0,043 Grm. gegen 0,044 Grm. bei den vier ersten Auffüllungen des vorigen Versuchs.

Mit 200 CC. einer Salmiaklösung von  $\frac{1}{10}$  Atom im Liter direct zusammengebracht absorbiren 100 Grm. Erde nach der früheren Tabelle durchschnittlich 0,071 Grm.  $\text{NH}_3$ . Annähernd gleichen Titer, bei gleichem Verhältniß von Erde zur Lösung, hatte die Flüssigkeit in dem ersten der eben beschriebenen Versuche nach dem erstmaligen Auffüllen mit Wasser, während sie ursprünglich  $\frac{1}{5}$  Atom pro Liter enthielt, welchem Titer eine durchschnittliche Ammoniakabsorption von 0,107 Procent der Erde entspricht. Die Verdünnung von  $\frac{1}{5}$  Atom auf  $\frac{1}{10}$  Atom hat einen Ammoniakverlust der Erde von nur 0,010 Grm. zur Folge gehabt, während die Zahlen für  $\frac{1}{5}$ - und  $\frac{1}{10}$ atomige Lösungen um  $0,107 - 0,071 = 0,036$  differiren.

*Der Widerstand, den die Erde dem Verlust an einmal absorbirtem Ammoniak entgegensetzt, ist daher intensiver als die Kraft, mit der sie dasselbe absorbirt.*

---

Aus unseren Versuchen folgt :

1) Die Beobachtungen von Way bestätigend : um bei dem von uns angewandten Verfahren vergleichbare Resultate zu erhalten, ist auf dieselbe Quantität Erde eine und dieselbe Quantität Salzlösung von ein und derselben Concentration anzuwenden; so lange nicht

2) die angedeuteten arithmetischen Beziehungen zwischen Concentration resp. Volumen der Lösungen und Absorptions-

Coëfficient durch weitere Forschungen als ein allgemeines Gesetz nachgewiesen sind.

Wir empfehlen bis dahin eine Concentration der Lösungen von  $\frac{1}{10}$  Atom im Liter, theils des einfachen Verhältnisses wegen, theils wegen der dabei erzielten Uebereinstimmung in den Resultaten der einzelnen Versuche. Wir empfehlen ferner, um für alle Fälle gesichert zu sein, auf 100 Grm. der bei Stubenwärme vollständig ausgetrockneten Erde 400 CC. Absorptionsflüssigkeit anzuwenden, da wir uns durch einige gelegentliche Versuche überzeugt haben, daß 200 CC. nicht bei allen Erdarten ausreichen, um ein genügendes Quantum Filtrat rasch zu erhalten.

Schließlich können wir nicht unterlassen, auf einige andere Punkte hinzudeuten, die mit der Aufgabe, die wir uns zunächst für unsere Versuche gestellt hatten, nur in indirectem Zusammenhange stehen.

3) Bereits im Jahre 1855 hat Herr v. Liebig darauf aufmerksam gemacht, daß die Absorptionserscheinungen der Ackererde sich nicht überall durch chemische Zersetzungen nach den Regeln der Affinität erklären lassen. Die Resultate unserer Versuche mit Mischung von Salmiak und Aetzammoniak, sowie mit phosphorsaurem Ammoniak, dienen zur weiteren Stütze dieser Ansicht. Die richtige Erklärung aufzusuchen wird eine um so interessantere Aufgabe, wenn es sich bestätigt, — worauf unsere nächsten Arbeiten gerichtet sein werden —, daß auch für andere Salze und für andere Erden bestimmte Beziehungen zwischen Absorption und Löslichkeitsverhältnissen bestehen.

4) Da Ackererde gegen stärkere Lösungen ein stärkeres Absorptionsvermögen zeigt, so kommt, um die Tiefe zu reguliren, bis zu welcher ein in flüssiger Form angewandtes Düngmittel in den Boden eindringen soll, auch die Concentration der Lösung in Betracht.

5) Mit Ammoniak gesättigte Erde giebt an Wasser eine Quantität Ammoniak  $= \frac{1}{20000}$  ab, während der Gehalt des Drainwassers nach Way pro maximo nur etwa ein Viermilliontel (0,018 Grain in 70000 Grains  $= 1$  Gallone) beträgt. Denkt man sich die oberste Schichte der Ackerkrume mit Ammoniak gesättigt, so wird bei eintretendem Niederschlag momentan wenigstens eine gröfsere Quantität Ammoniak in Lösung übergeführt, durch die tieferen Erdschichten bald jedoch wieder gebunden. (Vergl. die in der Note S. 169 erwähnten Beobachtungen Thénard's über phosphorsauren Kalk.)

---

Ueber die Umwandlung der Essigsäure zu Methyl-  
alkohol;  
nach C. Friedel\*).

---

Man hat in der neueren Zeit die Acetone als zwei verschiedene Atomgruppen einschliessend, das gewöhnliche Aceton (der Essigsäure) z. B. als  $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{smallmatrix}$  betrachtet. Als einen Beweis für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise und zugleich als ein Verfahren, von der Essigsäure aus, nach vorgängiger Darstellung von Aceton aus derselben, Methylalkohol darzustellen, führt Friedel folgende Ergebnisse seiner Untersuchungen an.

Chlorwasserstoffsäure wirkt unter gewöhnlichen Umständen auf Aceton fast gar nicht ein; doch wird sie in

---

\*) Compt. rend. XLVI, 1165