

Mittheilungen aus dem technisch- und agrikulturchemischen Laboratorium in Breslau.

Von

Dr. Ernst Dietrich.

(Hierzu Tafel III.)

1. Die vollständige Zersetzung des Harnstoffes durch unterbromigsaures Natron und die hierauf begründete Bestimmung des Stickstoffes im Harnstoff auf gasvolumetrischem Wege ohne vorherige Verbrennung mit Natronkalk.

In meiner letzten in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung zeigte ich, wie es mit Hülfe meines Gasapparates gelingt durch Einwirkung von bromirtem unterchlorigsaurem Natron ammoniakhaltige Verbindungen zu zersetzen und das entbundene Stickgas zu messen. Da es immer von ausserordentlicher Tragweite für die schnelle Ausführung von Stickstoffbestimmungen und auch von hohem wissenschaftlichen Interesse ist, nicht nur Ammoniakverbindungen, sondern auch andere stickstoffhaltige Substanzen in ähnlicher Weise analysiren zu können, so hatte ich mich schon seit längerer Zeit nach dem Vorgange von Knop und Wolf mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Ich bin erfreut mittheilen zu können, dass es mir gelungen ist den Harnstoff vollständig in dieser Weise zu analysiren, während es mir allerdings unmöglich gewesen ist, die Harnsäure vollständig zu zersetzen.

Da Knop bei der Zersetzung des Harnstoffes in seinem Azotometer aus 0,1 Grm. Harnstoff 26 CC. Gas bei 10° C., also 31,5 Proc. Stickstoff erhielt, in einem anderen Falle 41,2 Proc. und Wolf nur 22,10 Proc. Stickstoff, so war es sehr denkbar, dass die Concentration der Lauge, der wechselnde Gehalt an Brom, die grössere oder geringere Alkalität die Resultate beeinflusste.

Ich stellte mir eine Zersetzungsflüssigkeit auf folgende Weise dar: Zu zwei Volumen Wasser wurde 1 Volumen Natronlauge von 1,36 spec. Gew. gegeben. Zu 50 CC. dieser Flüssigkeit wurden gegen 2 CC. Brom gegeben, so dass die Flüssigkeit eine tief citronengelbe Farbe annahm.

Diese 50 CC. dienten immer zu je einer Zersetzung.

150 Milligramm. Harnstoff wurden in das kleine Gläschen gebracht (siehe die früheren Abhandlungen über die gasvolumetrische Analyse)

und 50 CC. einer in oben angegebener Weise bereiteten Bromlauge zugesetzt und wie gewöhnlich bei der gasvolumetrischen Analyse verfahren.

Entwickelt wurden 59,6 CC.

Absorbirt 1,48 »

61,08 CC.

Barometerstand 758 Mm. Temp. 19° C.

1 CC. Stickgas = 1,1464 Milligrm.

$61,08 \times 1,1464 = 70,02$ Milligrm., also 46,66 Proc. Stickstoff.

Die Rechnung erfordert gleichfalls 46,66 Proc. Stickstoff.

Bei einer zweiten Prüfung mit demselben Gewicht Harnstoff nämlich 150 Milligrm. entwickelten sich 59,5 CC. Stickstoff.

Ferner wurden 200 Milligrm. Harnstoff in derselben Weise zersetzt.

Entwickelt wurden 79,8 CC.

Absorbirt 1,68 »

81,48 CC.

Barometerstand 758 Mm. Temp. 19° C.

$81,48 \times 1,1464 = 93,408$ Milligrm. = 46,70 Proc. Stickstoff.

Die Entwicklung verläuft ebenso rasch, wie die bei der Zersetzung von Ammonsalz durch bromirtes unterchlorigsaures Natron. Abgelesen wurde bald nach der Entwicklung und als Correction für die Absorption wurde die bereits bei Ammonsalzen gegebene Absorptionstabelle benutzt. Es wird aber jedenfalls bei diesen Bestimmungen von der in der angegebenen Weise bereiteten Entwicklungsflüssigkeit mehr absorbirt, denn es zeigte sich, dass bei einer Entwicklung von circa 80 CC. Stickgas durch längere Abkühlung das Volumen sich noch um 2 CC. vermindert. Da man jedoch, wie die Versuche zeigen, bei augenblicklicher Ablesung und bei Zugrundelegung der von mir im vorigen Aufsatze mitgetheilten Absorptionstabelle richtige Zahlen erhält, so hielt ich es für überflüssig, eine besondere Absorptionstabelle für einen so vereinzeltten Fall, wie die Harnstoffbestimmung ist, anzufertigen.

Die Zersetzung gelingt auch bei Anwendung von starkem unterchlorigsaurem Natron, wenn diess nur bis zur tief citronengelben Farbe bromirt und stark alkalisch ist. Die Verwendung des Broms ist keine so kostspielige, da es immer wieder benutzt werden kann. In eine geräumige Flasche fülle ich ein Gemenge von Chlorkalk mit kohlen-saurem Natron und giesse hierauf nach beendeter Analyse die Entwicklungsflüssigkeiten; auf diese Weise regenerirt sich das Brom wieder und hat man z. B. einen Liter Zersetzungsflüssigkeit verbraucht, so hat

man nur nöthig die Flüssigkeit von dem Bodensatz abzudekantiren, um sofort wieder mit frischer Lauge versehen zu sein.

Knop wendete zu seinen Versuchen erwärmte Bleichflüssigkeit an, bei den von mir hier angegebenen Zersetzungen ist eine Erwärmung nicht nöthig.

Ein bedeutender Schritt weiter in der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen wäre gemacht.

Hoffentlich werden auch andere Substanzen, namentlich solche, die bei technischen Untersuchungen häufiger vorkommen, dieser oder einer ähnlichen Zersetzung keinen Widerstand leisten, so dass vielleicht in manchen Fällen die umständliche Verbrennung mit Natronkalk vermieden werden könnte.

2. Beitrag zur Bodenanalyse und Beschreibung eines neuen Schlämmapparates.

In dem dritten Jahrgange dieser Zeitschrift Seite 85 befindet sich ein Entwurf zur Bodenanalyse, mitgetheilt von Prof. Dr. Emil Wolff und begutachtet von den Commissionsmitgliedern der Wanderversammlung deutscher Agriculturchemiker. Indem ich im Wesentlichen mit den an diesem Orte gegebenen Ausführungen vollständig mich im Einklang befinde, kann ich doch nicht umhin, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand, sowie die Methoden, nach welchen ich arbeite, hier zu veröffentlichen.

Was den chemischen Theil der Untersuchungen anlangt, so verfare ich im Wesentlichen nach den von Heinrich Rose in seinem „*Traité complet de chimie analytique*,“ angegebenen Methoden. Die auf irgend eine Weise bereitete Bodenlösung, (ich gebe der heissen Salzsäure als Lösungsmittel den Vorzug), wird durch Einleitung von Chlorgas oxydirt, kalt mit Ammoniak gefällt, erhitzt bis zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, filtrirt, das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, die Magnesia, nach vorhergegangenen bedeutendem Einengen durch Verdampfung, mit neutralem kohlensaurem Ammon nach Schaffgotsch's Methode gefällt und im Filtrat die Alkalien auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der Ammoniakniederschlag wird mit Salzsäure gelöst, erwärmt, mit essigsaurem Natron Eisenoxyd und Thonerde gefällt, das Mangan im Filtrat mit bromirtem unterchlorigsaurem Natron oder mit Chlor gefällt, im Filtrat etwaiger Kalk als oxalsaurer niedergeschlagen und Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia bestimmt.

Die Phosphorsäurebestimmung lässt sich nach den Ausführungen von R. Fresenius im dritten Jahrgange dieser Zeitschrift S. 446 mittelst molybdänsauren Ammoniaks, nachherigem Auflösen des Niederschlags in Ammoniak und Fällen mit Magnesialösung mit genügender Genauigkeit ausführen.

Was die Bestimmung des Ammoniaks in der Ackererde anlangt, so neige ich mich zu der Ansicht, dass man bequemer zum Ziele gelangen könnte und ebenso richtige Resultate erhalten würde wie Knop, indem man einfach einen salzsauren Auszug der Erde im Wasserbade eindampft, den genau neutralisirten Rückstand mit bromirter Lauge zersetzt und das entbundene Stickgas in dem von mir beschriebenen Gasapparate misst. Man umgeht auf diese Weise den Uebelstand bedeutender Contractionen und die Fehlerquelle, welche durch die Sauerstoffaufnahme mancher Bodenarten, wenn sie mit Alkalien zusammenkommen, entsteht.

Die Bestimmung der löslichen Kieselerde ferner dürfte wohl jetzt von keinem Agriculturchemiker vernachlässigt werden, auch verdienen die Versuche Alexander Müllers in Stockholm, betreffend die Zersetzung der unlöslichen Theile der Ackererde mit Phosphorsäure und die darauf basirende Quarzbestimmung hohe Beachtung *).

Auch sollte künftig die Fähigkeit des Bodens Ammoniak zu absorbiren nicht ausser Betracht gelassen werden. Es steht jedenfalls fest, dass der Boden nicht allein durch den Regen die nöthige Stickstoffmenge erhält, sondern dass eine fortwährende directe Beziehung des Bodens zur Atmosphäre stattfindet. Leider fehlt es bis jetzt an einem praktischen bequem zu handhabenden Apparate hierzu.

Nachdem ich so in einigen Umrissen meine Ansichten über den chemischen Theil der Bodenanalyse entwickelt habe, wende ich mich zu dem mechanischen Theile derselben, bei welchem ich mich hier wesentlich auf die Beschreibung eines neuen Schlämmapparates beschränke, der bedeutende Vortheile vor den früher zu diesem Zwecke angewendeten darbietet.

Schon vor circa 2½ Jahren, als ich die Unzulänglichkeit des Schulze'schen Schlämmverfahrens in dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Akademie Proskau kennen lernte, stellte ich einige Versuche an, welche die Anwendbarkeit des von mir zu Grunde gelegten Principes bewiesen. Andere Beschäftigungen jedoch setzten der

*) Siehe diese Zeitschrift im zweiten Berichte über „specielle analytische Methoden.“ Abtheil. 1.

weiteren Ausführung momentan ein Ziel; so kam es, dass ehe noch ein Apparat nach dem neuen Systeme construirt war, der Nöbel'sche Apparat, der zum Theil auf demselben Princip beruht, nämlich auf der Translocation der Gemengtheile der Ackererde durch einen Wasserstrom, in einem System von verschiedenen grossen, geschlossenen, bei Nöbel birnförmigen, Gefässen (siehe diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 90) die Runde in den landwirthschaftlichen Laboratorien machte. Erst als ich das Unzureichende des Nöbel'schen Apparates, betreffend die Ungleichmässigkeit des Kornes, der Berücksichtigung der Zeit bei dem Verfahren, die Schwierigkeit des Entleerens und Reinigens genauer kennen lernte, kehrte ich zu meiner ursprünglichen Idee zurück und construirte nach mannichfachen Proben den hier zu beschreibenden Schlammapparat.

Während bei dem Nöbel'schen Schlammapparat der Druck durch allmähliches Ausfliessen des Wassers im Druckreservoir geringer wird, wurde diess bei Anwendung des neuen Apparates vollständig verworfen und das Princip des constanten Drucks aufrecht erhalten.

Nach vielen Versuchen wurde der constante Druck von 1 Meter als der geeignetste gehalten.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem System von vier verschiedenen weiten, verschieden langen und verschieden gegen die Horizontale geneigten Röhren, durch welche ein Strom Wasser unter dem constanten Druck von 1 Meter in der Weise fliesst, dass die Gemengtheile je nach ihrer Grösse und Beschaffenheit von dem kleinsten lothrechtstehenden Rohre nacheinander durch immer längere, weitere und geneigtere Röhren gelangen, in denen sich je eine durch ihre Grösse und Korn bestimmt charakterisirte Sandart ablagert.

Der Apparat (siehe Taf. III) besteht aus folgenden Theilen:

Röhre I.	Länge 17 Cent.
	Weite 2,8 »
Neigung gegen die Horizontale	90°.
Röhre II.	Länge 34 Cent.
	Weite 4 »
Neigung gegen die Horizontale	67,5°.
Röhre III.	Länge 51 Cent.
	Weite 5,2 »
Neigung gegen die Horizontale	45°.
Röhre IV.	Länge 68 Cent.
	Weite 6,4 »
Neigung gegen die Horizontale	22,5°.

Diese Röhren sind durch Kautschukpfropfen und Glasröhren mit Kautschukschläuchen in der Weise verbunden, dass das Wasser von unten aufsteigend aus dem obern Theile der einen Röhre in den untern Theil der nächst grösseren strömt und so fort.

Die Kautschukschläuche sind durchschnitten und durch ein Stück Glasrohr wieder mit einander verbunden; ausserdem befindet sich an jedem Durchschnitt ein starker Quetschhahn. Diese Vorrichtung dient dazu, um nach Belieben den Wasserstrom absperrern und jede Röhre für sich bequem entleeren zu können. (Siehe die Abbildung.)

Vor der Operation entfernt man alle Luft aus dem Kautschuk-schlauch, der das Reservoir mit der Röhre I. verbindet, mittelst durchströmenden Wassers; dann schliesst man den Quetschhahn, der dicht an dem unteren Ende der Röhre I. befestigt ist. Hierauf wird die mit Wasser, besser mit Salzsäure, gekochte Feinerde *) (30 Grm.) in die Röhre I. gebracht.

Man schliesst nach der Füllung die Röhre I. mit dem Kautschukpfropfen und stellt die Verbindung der Röhren in oben angegebener Weise her. Unter das Ausflussrohr an der oberen Oeffnung der grössten Röhre kommt das Abflussgefäss zur Aufnahme der feinsten Theile.

Man lässt so lange Wasser durch den Apparat gehen, bis das Wasser an diesem Ausflussrohr klar abfließt, dann schliesst man sämtliche Quetschhähne, um die Verbindung zwischen den einzelnen Röhren zu unterbrechen, und entleert die Röhren durch Abziehen der Schläuche von den kurzen Glasröhren in untergestellte Schalen.

Den Druck von 1 Meter erhält man dadurch constant, dass man entweder Wasser nachgiesst bis zu einer bestimmten im Wasserreservoir befindlichen Marke, oder dass man über diesem ein anderes mit Wasser gefülltes Gefäss anbringt und durch Regulirung eines Hahnes das Niveau des Wassers im Druckreservoir auf derselben Höhe erhält.

Die Resultate sind in Bezug auf Gleichmässigkeit des Kornes und

*) Ich halte es für entschieden besser, nur die Feinerde in den Schlammapparat zu bringen und vorher den sogenannten Kies und Grand durch Siebe, deren Löcher 3 Millim. und $\frac{2}{3}$ Millim. haben, zu entfernen. Man ist bei dem Abwiegen von 20–30 Grm. Boden dem Zufall zu sehr unterworfen, ob man darin Kies und Grand auch in dem richtigen Verhältniss hat. Bei Wägung einer grösseren Portion ist das viel leichter und durch Schlammung eines Theiles von Feinerde lässt sich die weitere Zusammensetzung leicht finden. Man kann auch nicht gut Kies und Grand mit dem groben Sand, wie er in dem ersten Rohre zurückbleibt, als eine und dieselbe Sorte betrachten.

Feinheit der kleinsten Sandsorten ausserordentlich überraschend. Ebenso blieb sich das Resultat bei Wiederholung der Analyse desselben Bodens völlig gleich.

Bei meinem Apparate sind die Röhren in allen Winkeln stellbar, es hat diess den Vortheil, durch Verticalstellen der Röhren die Sandsorten besser absitzen lassen zu können, aber auch den Nachtheil, jedesmal die Röhren wieder in den richtigen Winkel stellen zu müssen.

Herr Dr. Bretschneider, Vorstand der Versuchsstation „Ida-Marienhütte“ hat einen nach meiner Angabe construirten Apparat in Gebrauch, bei welchem die Röhren immer die betreffende oben angegebene Lage gegen die Horizontale einnehmen, indem sie in eisernen, mit Kautschuk überzogenen Ringen ruhen, welche in geeigneter Weise auf eisernen, unter den angegebenen Winkeln geneigten Schienen befestigt sind.

Es lassen sich die Röhren leicht ganz aus den Gestellen herausnehmen. Bei diesem Apparate sind die Röhren auf eisernen Stäben auf einer Basis befestigt, während bei meinem Apparate jede Röhre ihr eigenes Stativ hat.

Diess ist natürlich für das Princip von keinem Belang, doch die Bequemlichkeit der Operation beeinflussend. Hr. Dr. Bretschneider ist übrigens mit seinem Apparat vollständig zufrieden und zieht denselben dem Nöbel'schen vor.

Verbesserung des Marsh'schen Apparates.

Von

Fr. Mohr.

Zur Hervorbringung deutlicher Arsenflecken gehört eine Flamme von einer gewissen Intensität, die nicht unter $\frac{1}{2}$ Zoll lang sein darf. Um die Gasentwicklung so stark zu machen, dass sie eine solche Flamme aus dem Entwicklungsapparate erzeugt, muss man eine ansehnliche Menge Zink und Schwefelsäure anwenden. Kömmt nun nachher die arsenhaltige Flüssigkeit hinzu, so wird die Gasentwicklung noch viel stärker und die Flüssigkeit erhitzt sich so bedeutend, dass Wasserdämpfe sich in den Röhren verdichten, fortgestossen werden und die Flamme zuweilen erlischt. Innen aber wird das Porzellan mit Wasser