

zusammen in salzsaurer Lösung, wie dies ja häufig vorkommt, die nicht so gut geeignet ist zur Titration des Oxyduls mit Kaliumpermanganat wie eine schwefelsaure, so wird man doch ohne Schwierigkeit das Oxydul darin bestimmen können und gleichzeitig in einer anderen Operation das Oxyd, beide auf jodometrischem Wege und mit derselben Maassflüssigkeit. Die Verhältnisse im einzelnen Falle wird sich Jeder leicht selbst zurecht legen können.

Zur jodometrischen Bestimmung des Eisenoxyds.

Beiläufig möchte ich noch bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, kleine Mengen Eisenoxyd in mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossenen Aschen auf jodometrischem Wege zu bestimmen, weder direct durch Digeriren mit Jodkalium, noch nach der Methode mit Zinnchlorür und Jodlösung. Die Reduction mit Zink und Bestimmung des Eisenoxyduls mit Kaliumpermanganat war hier nicht zu umgehen, es sei denn, dass man das Eisenoxyd erst ausgefällt und vom Kaliumsulfat getrennt hätte.

Zum Schluss sage ich noch den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., wo ich diese Arbeit ausgeführt habe, besten Dank.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks im Boden nach der azotometrischen Methode.

Von

Dr. Anton Baumann,

Privatdocent an der Universität München.

Vor mehreren Monaten veröffentlichte ich in den »Landwirthschaftlichen Versuchsstationen« eine ausführliche Untersuchung über die Bestimmung des Ammoniaks im Boden. *) Die drei gebräuchlichen Methoden (von Schlösing, von Boussingault und die azotometrische Methode) wurden geprüft und die Fehler jeder einzelnen dargelegt. Es stellte sich hierbei heraus, dass nur die Methode von Boussingault (Austreiben des Ammoniaks mit Magnesia usta in der Siedhitze) unter ganz bestimmten und nothwendigen Abänderungen vollkommen zufrieden-

*) Landw. Vers. Stat. **33**, 247. „Ueber die Bestimmung des im Boden enthaltenen Ammoniakstickstoffes und über die Menge des assimilirbaren Stickstoffes im unbearbeiteten Boden.“

stellende Resultate liefert. Die Schlösing'sche Methode (Austreiben des Ammoniaks mit Natronlauge in der Kälte) ist nur bei sehr humusarmen Böden anwendbar, weil die Natronlauge auch andere stickstoffhaltige Bestandtheile humoser Böden unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Die azotometrische Methode von Knop-Wolf aber, welche man in den Lehrbüchern als die beste und einzig zuverlässige empfohlen findet, musste für vollkommen unbrauchbar erklärt werden, weil dieselbe mit nicht weniger als drei grossen Fehlern behaftet ist.

Nachdem nun Knop in dieser Zeitschrift 26, 1 ff., ohne eine Widerlegung meiner Ausführungen nur zu versuchen, eine Abänderung der azotometrischen Bestimmung des Ammoniaks im Boden beschreibt, welche an denselben Fehlern leidet wie das ältere Verfahren, sei es im Interesse der Sache auch an dieser Stelle gestattet, die Werthlosigkeit der beiden von Knop empfohlenen Bestimmungsarten auf experimenteller Grundlage kurz darzuthun. Hinsichtlich des ausführlichen Beweismaterials muss ich auf die Originalarbeit verweisen.

Die Ausführung des bis jetzt gebräuchlichen Verfahrens besteht wesentlich in Folgendem: 200 bis 300 g Boden werden in einem etwa 500 cc fassenden Präparatenglas mit Boraxlösung 5 Minuten lang geschüttelt. Nach der Temperatúrausgleichung bringt man ein Glas mit 50 cc Bromlauge in das Entwicklungsgefäss, verbindet dies mit dem Azotometer, schüttelt abermals 5—6 Minuten lang und liest nach wiederholter Ausgleichung der Temperatur das Volumen des aus dem Ammoniak entwickelten Stickgases am Azotometer ab. Es ist Vorschrift, dass bei Ausführung des Verfahrens ausserordentlich darauf Bedacht genommen werde, immer genau die gleiche Menge Boraxlösung und die gleiche Menge Boden zu verwenden, sowie genau die gleiche Anzahl von Minuten lang zu schütteln; sonst dürfe man auf ein übereinstimmendes Resultat bei mehreren Analysen sich nicht Hoffnung machen. Die Boraxlösung wird zu dem Zweck zugesetzt, um Contractionen der Luft im Entwicklungsgefäss zu verhindern, welche beim Schütteln der Bodenarten mit alkalischen Flüssigkeiten einzutreten pflegen. Diese Contractionen aber sind es, welche den ersten Fehler der Methode bedingen.

Der erste Fehler der Methode.

Werden humushaltige Bodenarten in einem verschlossenen Gefäss mit Alkalien geschüttelt, so nehmen dieselben (wie aus meinen Versuchen zu entnehmen ist) Luft-Sauerstoff auf. In Folge dessen tritt bei

der Knop'schen Ammoniakbestimmung in dem Entwicklungsgefäß eine Contraction des Gasvolumens ein, welche die Menge des durch die Bromlänge entwickelten Stickgases vermindert erscheinen lässt, und zwar um so viel vermindert, als Sauerstoff vom Boden absorbirt worden ist. Je länger man schüttelt, um so mehr kommt die alkalische Bodenmischung mit dem Sauerstoff im Entwicklungsgefäß in Berührung und um so kleiner wird die Menge des als Stickstoff gemessenen Gases. Bei sehr humusreichen Böden (Moorböden oder Böden von 12—15 % Humus) kann die Sauerstoffaufnahme eine so intensive werden, dass man gar keinen Stickstoff mehr zu messen vermag, sondern negative Werthe erhält. Am deutlichsten erkennt man diese Verhältnisse bei Böden, deren Ammoniakgehalt durch Auskochen mit *Magnesia usta* entfernt worden ist (Versuch 35 und 36).

Hatte man zum Beispiel den Wasserstand im Azotometer vor der Bestimmung auf 5 cc eingestellt, so findet man nach der Bestimmung denselben bei 4 oder 3 cc oder noch höher stehen!

Es wurde von mir gezeigt, dass diese Contractionen durch den Humusgehalt des Bodens bewirkt werden; denn dieselben werden um so stärker, je reicher der Boden an Humus ist. Bei humusfreien Böden oder bei ausgeglühten Böden sind sie nicht zu beobachten. Es wurde auch bewiesen, dass die Contractionen durch Sauerstoffaufnahme des Bodens bewirkt werden, indem vor und nach dem Schütteln mit alkalischer Flüssigkeit der Sauerstoffgehalt der Luft im Entwicklungsgefäß direct bestimmt und eine erhebliche Abnahme desselben constatirt wurde. Bedenkt man, dass in 200 g Boden gewöhnlich nicht mehr als 2—3 cc Stickgas als Ammoniak enthalten sind, so ergibt sich, dass dieser erste Fehler der Methode das Resultat um 50—500 % und noch mehr herabzudrücken vermag. Denn die Sauerstoffaufnahme (Contraction) verschiedener Bodenarten beträgt je nach dem Gehalt an organischer Substanz bei 200 g Boden 2—10 cc.

Dieselben Contractionen treten aber auch, wie ich gezeigt habe, ein, wenn man die Bodenarten mit Boraxlösung schüttelt, und darin besteht der zweite principielle Fehler der Methode, dass die Boraxlösung von Knop gerade zu dem Zweck angewendet wird, jene Contractionen zu verhindern.

Der zweite Fehler der Methode.

Schüttelt man Humussubstanz oder humushaltige Bodenarten in einem verschlossenen Gefäß mit Boraxlösung, so wird von dem Boden oder

von der Humussubstanz ebenfalls Sauerstoff aufgenommen, und es muss sich das Gasvolumen in gleicher Weise contrahiren, wie beim Schütteln mit Natronlauge. Dies ist begründet durch die alkalische Beschaffenheit der Boraxlösung, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die Boraxlösung eine alkalische Flüssigkeit ist. Die Boraxlösung färbt rothes Lackmuspapier blau wie die Natronlauge, Phenolphthalein roth, Methylorange gelb und so weiter; sie entwickelt aus concentrirter Chlorammoniumlösung Ammoniak schon beim Schütteln in der Kälte, sie treibt sämtliches Ammoniak aus den Ammoniaksalzen beim Kochen ebenso wie Natronlauge aus. Will man eine Boraxlösung quantitativ auf ihren Gehalt untersuchen, so titirt man nach Zusatz von Lackmustinctur mit einer Säure, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, ganz so wie man Alkalien volumetrisch zu bestimmen pflegt. Man kann also wohl Säuren mit Boraxlösung neutralisiren, nicht aber Alkalien. Bei Knop's Methode geschieht es aber, dass die Natronlauge mit Boraxlösung neutralisirt wird. Dieser fundamentale Irrthum ist durch die von Berzelius herrührende Hypothese verschuldet worden, welcher den Borax hinsichtlich seiner chemischen Constitution als ein »saurer Salz der Borsäure« auffasst. Knop setzt deshalb so viel concentrirte Boraxlösung zu, bis die zugesetzte Natronlauge durch die hypothetische Säure des Borax annähernd »neutral« wird und nunmehr »sehr wenig freies Alkali zur Wirkung kommen kann.« Es ist selbstverständlich, dass thatsächlich durch Verwendung der Boraxlösung die Natronlauge nicht um eine Spur neutraler, sondern nur alkalischer wird; und so verfehlt diese Maassregel ihren Zweck vollständig. Weil aber die Boraxlösung die Natronlauge nur noch mehr alkalisch macht und weil sie, wie ich experimentell zeigte, für sich allein ebenso Contractionen und Sauerstoffaufnahmen beim Schütteln mit Bodenarten veranlasst, so ist ihre Verwendung nicht nur zwecklos, sondern direct zweckwidrig.

Der dritte Fehler der Methode

besteht darin, dass die Bromlauge bei Gegenwart anderer stickstoffhaltiger Substanzen, wie Amidverbindungen, Eiweisskörper und so weiter, nicht allein das Ammoniak zersetzt, sondern auch aus jenen Körpern Stickstoff entbindet. Diese Thatsache wurde zuerst von Hüfner festgestellt, dann von Morgen und E. Schulze für eine grössere Anzahl von Verbindungen bestätigt, schliesslich von Knop selbst anerkannt.

Auch der Boden enthält derartige, durch Zersetzung pflanzlicher Eiweisskörper entstandene Stickstoffverbindungen, welche schon durch Natronlauge in der Kälte leicht Ammoniak abgeben und die man deshalb als »ammoniakähnliche« häufig bezeichnet. Ich habe gezeigt, dass diese im Boden befindlichen stickstoffhaltigen Substanzen von Bromlauge leicht angegriffen werden. Denn aus 5—10 g verschiedener Böden, in denen eine kaum nachweisbare Menge von Ammoniak enthalten war, wurden 0,7—4 cc Stickstoff entwickelt, eine Menge, welche den wirklichen Ammoniakstickstoffgehalt des Bodens um das **4fache bis 40fache** übertrifft, das heisst die Analyse gibt in diesem Fall **400—4000 %** des vorhandenen Ammoniakstickstoffes zu viel an. Dieser dritte Fehler dürfte ebenfalls ausreichend sein, diese »Methode« für ungenau zu erklären.

Man erkennt jedoch, dass die letzte Fehlerquelle im entgegengesetzten Sinne wirkt, wie die beiden vorigen. Während durch die Sauerstoffaufnahme (Contraction) beim Schütteln mit Lauge und Borax das entwickelte Gasvolumen verkleinert wird, muss andererseits durch die Stickstoffmenge, welche sich aus den amidoähnlichen Verbindungen bildet, das Gasvolumen vermehrt werden. Es kommt deshalb ein Resultat zu Stande, welches mit dem Ammoniakgehalt des Bodens nicht das Entfernteste zu thun hat. Denn es ist nur ein Ausgleichungsergebnis zwischen zwei einander entgegengewirkenden Fehlern. Im Allgemeinen bemerkt man die Contraction wenig oder gar nicht bei einem Boden, der sehr wenig Humus (0,5—1 %) enthält. Die Analysenresultate mit solchen Böden sind dann unter allen Umständen viel zu hohe, gemäss dem dritten Fehler der Methode, welcher überhaupt in den meisten Fällen der dominirende ist. Operirt man mit humusreicheren Böden, so hängt das Ergebniss ganz von der Quantität der zur Analyse verwendeten Erde ab. Da eine geringe Menge von Boden mit Natronlauge und Borax nur schwache oder gar keine Contraction zeigt, so erhält man zu viel Ammoniak (bis zu den oben erwähnten 4000 %). Schon bei 25 bis 50 g solcher Böden machen sich jedoch die Contraktionen sehr erheblich bemerkbar, und die Resultate werden beträchtlich kleiner. Bei Analyse von 200—300 g kann die azotometrisch gefundene Ammoniakmenge selbst unter den wirklichen Gehalt herabsinken. Auch aus gänzlich ammoniakfreien Böden wird häufig durch Bromlauge Gasentwicklung hervorgerufen, was immer direct zu beobachten ist, falls nicht die gleichzeitig eintretenden Contraktionen überwiegen.

Um das Gesagte etwas zu illustriren, mögen hier* einige wenige Zahlen*) Platz finden.

Drei Lehmböden, welche gleich hinsichtlich ihrer mineralischen Beschaffenheit und nur verschieden hinsichtlich der in ihnen enthaltenen Quantität der organischen Substanz sind, wurden nach der Knop-Wolf'schen Methode analysirt, und zwar unter peinlicher Beobachtung aller vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln.

Boden I enthielt 0,54 % Humus und 0,0165 *g* Ammoniakstickstoff in 1 *kg* der lufttrockenen Erde.

Boden II enthielt 3,43 % Humus und 0,0150 *g* Ammoniakstickstoff pro Kilogramm.

Boden III enthielt 11,57 % Humus und 0,0146 *g* Ammoniakstickstoff pro Kilogramm.

Das mit Borax und Bromlauge zu Stande gekommene Gasvolumen wurde nach einer Viertelstunde abgelesen und betrug (auf 0° und 760 *mm* Barometerstand berechnet) aus verschiedenen Quantitäten Substanz.

Angewendete Bodenmenge	Boden I	Boden II	Boden III
<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>cc</i>	<i>cc</i>
5	—	—	3,47
10	0,61	2,67	2,59
25	1,40	3,54	1,91 (aus 20 <i>g</i>)
50	2,97	4,42	2,44
100	3,13	4,07	1,60
200	4,56	3,18	1,72

Wie man aus der Tabelle ersieht, ist nur bei dem humusarmen Boden I, bei welchem der Contractionsfehler ein geringer ist, eine entfernt annähernde Proportion zu finden zwischen der Menge der angewendeten Substanz und der des beobachteten Gasvolumens. Bei dem Boden mit nur 3,43 % Humus ist hiervon nichts mehr zu bemerken; in Folge der bei grösseren Bodenquantitäten eintretenden erhöhten Contraction ist die absolute Menge des aus 100 *g* entwickelten Gasvolumens nicht höher als das aus 50 *g* entstandene; ja 200 *g* Boden lieferten nicht einmal so viel Gas als 25 *g*! Noch grösser wird ganz entsprechend dem Humusgehalt das Missverhältniss bei Boden III, von welchem 200 *g* kaum die Hälfte der Gasentwicklung beobachten lassen als 5 *g*.

*) Aus über hundert ziffermässigen Belegen.

Durch Berechnung der vorstehenden Gasvolumina auf Gewicht und 1000 *g* des lufttrockenen Bodens gewinnt man folgendes Bild:

Angewendete Bodenmenge <i>g</i>	<i>g</i> Ammoniakstickstoff in 1 <i>kg</i> Boden		
	Boden I	Boden II	Boden III
5	—	—	0,870
10	0,0767	0,334	0,325
25	0,0704	0,197	0,121
50	0,0746	0,111	0,0611
100	0,0392	0,0513	0,0201
200	0,0287	0,0200	0,0105

das heisst je weniger man Boden zur Analyse nimmt, um so mehr findet man Ammoniak. Bei dem humusarmen Boden I ist das Analysenresultat unter Anwendung von 10 *g* Boden mehr als doppelt so gross als unter Anwendung von 200 *g*; bei Boden II mehr als zehnmal so gross und bei Boden III mehr als dreissigmal so gross. Bei Boden III wird unter Anwendung von 5 *g* ein mehr als achtzigmal grösseres Resultat erhalten als unter Anwendung von 200 *g* Boden.

Es ist das allererste und oberste Erforderniss einer analytischen Methode, dass sie unter Verwendung verschiedener Mengen ein und derselben Substanz procentisch gleiche Resultate liefert. Da die Methode Knop-Wolf dieser Grundbedingung für eine richtige Methode auch nicht annähernd gerecht wird, so können und dürfen wir dieselbe nicht als eine analytische Methode betrachten.

In der Beschreibung der neuen Methode von Knop werden wir über diesen Punkt jedoch eines Besseren belehrt; hier heisst es über die zu verwendende Quantität Substanz einfach: »Man soll nicht zu viel Erde verwenden. 100 *g* scheint das brauchbare Quantum zu sein.« Dies muss ein Geheimniss der neuen Methode sein. Denn es wird uns kein einziger plausibler Grund, keine einzige Analyse zum Belege angeführt, warum sie nicht in 50 oder 200 *g* Boden, sondern allein in 100 *g* den richtigen Ammoniakgehalt zu finden scheint.

Die neue Methode von Knop

unterscheidet sich wesentlich und principiell nicht von der soeben besprochenen. Es war deshalb nothwendig, den Werth der älteren kurz zu zeichnen und es wird leicht sein, sich über die Zweckmässigkeit der Veränderungen ein Urtheil zu bilden.

Die Unterscheidungspunkte sind diese:

1) Die Boraxlösung wird in der gleichen Weise verwendet wie früher; nur wird nicht mehr gesagt, dass sie das freie Alkali der Bromlauge neutralisiren soll.

2) Man macht unter allen Umständen mit der zu prüfenden Erde zuerst einige Bestimmungen der Contraction mit der gesättigten Boraxlösung, der man geringe Mengen von Natronhydrat von 0,0 an steigend hinzugefügt hat, bis man die Menge erreicht, bei welcher die Contraction eintritt und wendet dann bei der Ammoniakbestimmung ein geringeres Quantum an; oder kürzer: Man ermittelt »den Grad der Alkalität, bei welchem die Contraction eintritt, wenn die Erde mit einer mit Aetznatron versetzten Boraxlösung geschüttelt wird.«

3) Man soll »nicht zu grosse Mengen von Erde verwenden. Hundert Gramm scheint das brauchbare Quantum zu sein.«

4) »Man übertreibe bei Ammoniakbestimmungen das Schütteln nicht.«

An diesen Unterscheidungsmerkmalen ist im Allgemeinen zu bemerken, dass sie zum Theil sehr unbestimmte Anordnungen bieten, und dass vor Allem nur den Contractionerscheinungen Beachtung geschenkt wird, dass aber der »dritte« grosse Fehler der Methode ganz ausser Berücksichtigung geblieben ist.

Im Besonderen wäre zu bemerken:

ad 1) Die Anwendung der Boraxlösung hatte in der früheren Methode einzig und allein den Zweck, das freie Alkali der Bromlauge zu neutralisiren. Nachdem Knop jenen Irrthum durch seine neuen Anordnungen selbst anerkennt, erscheint die Rolle, welche die Boraxlösung in der neuen Methode spielen soll, dunkel und unbegreiflich. Dass die Verwendung der Boraxlösung unter allen Umständen schädlich ist, haben wir bereits erwähnt.

ad 2) Die Contractionen der Böden überhaupt zu bestimmen, oder den Grad der Alkalität, bei welchem die Contractionen eintreten, ist unmöglich, weil die Contraction für ein und denselben Boden nicht constant ist. Die Grösse und überhaupt das Eintreten der Contraction hängt ganz davon ab, wie lange und auf welche Weise der mit Alkali versetzte Boden mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung ist. Die Art, die Dauer des Schüttelns, die Form und die Grösse des Schüttelgefässes sind deshalb in erster Linie von Einfluss auf diesen Fehler.

Den Grad der Alkalität in der Weise Knop's zu ermitteln derart, dass man mit gesättigter Boraxlösung und Natronlauge von 0,0 an steigend schüttelt, ist aber eine weitere Unmöglichkeit, weil man in der Boraxlösung schon eine stark alkalische Flüssigkeit vor sich hat, welche ja für sich allein schon Contractionen durch Sauerstoffaufnahme hervorruft.

ad 3) Ein besonderes Verdienst der Methode von Knop sollte bis jetzt darin gefunden werden, dass hierbei eine grössere Menge Boden als bei anderen Bestimmungsarten zur Analyse herangezogen wird. »Man wendet bei Bodenuntersuchungen durchschnittlich so viel der Erden an, dass die Menge 200 bis 300 g trockener Erde entspricht.« So lautet die authentische Vorschrift von Knop bei der Beschreibung seiner ersten Methode*), und zu den Analysen, durch welche frühere Ammoniakbestimmungen von E. Wolff, Brustlein und Hoffmann discreditiert werden sollten, betrug die angewendete Bodenmenge meist 300 g**) (frischer Erde). Es wurden auch häufig 400 und öfters 600 g Boden zur Analyse verwendet.***) Der Umstand, dass in der abgeänderten Bestimmung 100 g Boden das richtige Quantum zu sein scheint, beweist allein, dass wir auch in der neuen Bestimmung keine analytische Methode vor uns haben. Wenn früher 200—300 g Boden zur Analyse angewendet werden mussten und jetzt 100 g das richtige Quantum zu sein scheint, so müssen sämtliche früheren Bestimmungen falsch gewesen sein. Im Uebrigen haben wir uns über den Punkt, dass nur in 100 g Boden die wirkliche Ammoniakmenge zu finden sein soll, bereits ausgesprochen.

ad 4) Es bestand die stricte Vorschrift bei der älteren Methode, nach Zusatz der Bromlauge 5—6 Minuten lang zu schütteln, um allen Ammoniakstickstoff auszutreiben. Die neue Vorschrift aber lautet: »Man übertreibe das Schütteln nicht. Die Erde braucht nur mit der Zersetzungsflüssigkeit gemischt zu werden, die Zersetzung des Ammoniaks folgt dann ganz von selbst.« Hierzu fügt Knop folgende, den Thatsachen widersprechende Bemerkung: »Wenn Wolf und ich (Knop) früher so oft von fünf Minuten langem Schütteln geredet haben, so geschah dies vorzugsweise bei den Versuchen, welche zur Ermittlung der Fehler, welche durch die Contraction herbeigeführt werden, von uns ausgeführt wurden.« Dies ist nicht richtig. Gerade zu den Erfah-

*) Chemisches Centralblatt 1860, p. 530.

**) Landw. Versuchsstationen 3, 209 u. 4, 85.

***) Landw. Versuchsstationen 3, 211 u. 212.

rungen, welche Knop am Schlusse der Beschreibung seiner Methode mittheilt, um letztere fester zu »begründen« gehört folgender Satz:

»Bei Böden schüttele man 5—6 Minuten lang stark und ununterbrochen, die Zeit von der Uhr ablesend. Längere Zeit ist nie erforderlich.«*)

Diese bestimmt ausgesprochene Vorschrift ist denn auch in die Lehrbücher übergegangen, und es ist bei allen bis jetzt vorgenommenen Analysen das Schütteln arg »übertrieben« worden. Es müssen also auch aus diesem Grunde alle bis jetzt ausgeführten Analysen falsch gewesen sein. Wäre die Methode fehlerfrei, so würde auch ein längeres Schütteln der alkalischen Bodenmischung niemals schaden können, ja es müsste dies sogar als eine nothwendige Maassregel bezeichnet werden. Denn hierdurch soll ja nur der Boden mit der Zersetzungsflüssigkeit in innige Berührung gebracht und alles Ammoniak als Stickstoff in Freiheit gesetzt werden, und niemals darf das Schütteln, selbst bei azotometrischer Bestimmung reiner Ammonsalze, ganz unterlassen werden. Weil aber Knop die von mir erwiesene Fehlerquelle der Contraction des Gasvolumens durch Sauerstoffaufnahme beim Schütteln des Bodens mit der Boraxlösung selbst in seiner neuen Methode befürchten dürfte (und diese Contraction muss selbstverständlich durch längeres Schütteln nach unsern Ausführungen sehr verstärkt werden), gestattet er sich, seine eigenen früheren Behauptungen einfach in Abrede zu stellen.

So bringt keine einzige Anordnung in der neuen Methode eine wirkliche Verbesserung. Vielmehr müssen sämtliche Neuerungen als vollkommen zwecklos und unbegründet verworfen werden, um so mehr als Knop seine abgeänderte »Methode« ohne jeden sonst üblichen Analysenbeleg, ohne jeden Vergleich mit irgend einer anderen Methode einzuführen versucht, — um so mehr als er den dritten grossen Fehler der Methode (Stickstoffabspaltung durch Bromlauge aus humosen Böden) ganz mit Stillschweigen übergeht.

So ausgezeichnet durch die Schnelligkeit und Exactheit der Ausführung die azotometrische Methode bei Bestimmung reiner Ammonsalze genannt werden muss, so vortreffliche Dienste sie bei einer Reihe analytischer Arbeiten geleistet hat und noch leistet**), — ebenso unbrauch-

*) Chem. Centralblatt 1860, p. 538.

**) Die Vorzüge dieser Methode in diesem Fall mögen es erklärlich erscheinen lassen, warum sie sich auch in der Bodenanalyse so larg hat behaupten können.

bar und vollkommen verwerflich erscheint sie in der von Knop gegebenen Form zur Bestimmung des Ammoniaks im Boden.

Möge die azotometrische Bestimmung des Ammoniaks im Boden nach Knop's Verfahren dauernd aus der Zahl der analytischen Methoden verschwinden, unter denen sie niemals eine Stelle einzunehmen berechtigt war.

Zur Analyse der Sprengstoffe.

Von

Walther Hempel.

Bei der Durcharbeitung meiner Methode der Elementaranalyse zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Substanzen*) hatte ich auch das Nitroglycerin in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen. Vielfache Versuche hatten gezeigt, dass gerade die Analyse des Dynamits besondere Schwierigkeiten bietet. Die weitere Beschäftigung mit der Sache führte zur Anwendung der Walter Crum'schen Methode der Salpetersäurebestimmung zur Analyse des Dynamits**). Die fragliche Methode war vorher von Lunge***) zur Stickstoffbestimmung in der sogenannten Nitrose angewendet worden. Die Benutzung derselben zur Analyse des Nitroglycerins und der Salpetersäureester (siehe meine frühere Abhandlung, Seite 86) rührt von mir her, sie war durchaus nicht in den fraglichen Arbeiten gegeben oder etwa selbstverständlich. Ich habe damals einen Apparat für den genannten Zweck construiert, dem von verschiedenen Seiten der Vorwurf der Unzweckmässigkeit gemacht worden ist.

Der Zufall hat gewollt, dass ich während der letzten Wochen Gelegenheit hatte, eine grosse Anzahl von Versuchen über die Analyse des Salpeters zu machen, da einer unserer Studirenden eine Stellung in der Sprengstoffindustrie erhalten hatte.

Die erneute Beschäftigung mit dem Gegenstand hat in mir die Ueberzeugung hervorgerufen, dass zur Analyse des Dynamits, des Salpeters, überhaupt aller derjenigen Salpetersäureester, bei deren Zersetzung mit Quecksilber und Schwefelsäure sich nebenbei Salze bilden oder

*) Diese Zeitschrift 17, 409.

**) Diese Zeitschrift 20, 82.

***) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin 11, 436.