

die anderen Staaten besitzt, dürfte die Einrichtung einer Abtheilung für Patentwesen auf dem Berliner internationalen Congress hohe Beachtung verdienen. Wenn auch specielle Congresse für gewerblichen Rechtsschutz stattfinden, so wird auf diesen das Patentwesen nur von der allgemeinen mehr juristischen Seite behandelt. Die Erörterung der speciell technisch-chemischen Fragen, welche gerade für die Handhabung der Gesetze Bedeutung haben, würde Aufgabe der Congresse für angewandte Chemie sein. Hierdurch würde auch nicht etwa Einseitigkeit zu befürchten sein. Selbstverständlich sind die Erörterungen der Patentfragen gemeinsam durch Chemiker und Ingenieure gleichfalls nothwendig. Es giebt aber auf diesem Gebiete Fragen, welche in erster Linie den Chemiker angehen und über die er sich als Interessent und Sachverständiger selbst klar werden muss, bevor er mit Angehörigen anderer Fächer in Berathung treten kann.

Die „Patentcommission“ tagte zum ersten Male auf dem Wiener Congresse 1898. Die Beteiligung an den Berathungen war ausserordentlich lebhaft, wie die rege Debatte über die Patentertheilung und den Waarenzeichenschutz für Arzneimittel zeigte. Die Erörterungen haben zweifellos eine Klärung der Verhältnisse angebahnt, so dass die Arbeiten nicht als fruchtlos angesehen werden können. Dagegen wird man Herrn Dr. Claassen vollständig in seiner Klage über den Mangel an Continuität zwischen den einzelnen Congressen zustimmen müssen. Die in Wien gewählte Patentcommission hat ihren Bericht in Paris jedenfalls nicht erstattet. Der Zusammenhang zwischen den Arbeiten der aufeinanderfolgenden Congresse wird aber nicht unschwer zu erreichen sein und es würde wohl nichts im Wege stehen, dass die in Wien gewählte Commission ihren Bericht auf dem Berliner Congress zur Berathung stellt.

Ueber einige Methoden zur Ermittelung der werthbestimmenden Bestandtheile in kalkhaltigen Meliorationsmitteln und zur Bestimmung der kohlensauren und der leichtlöslichen alkalischen Erden im Ackerboden.

Von Dr. H. Immendorff.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Moor-Versuchsstation.)

I. Werthbestimmung von gebrannten Kalken, Mergeln und dergleichen durch Ermittelung der Alkalität des betreffenden Materials. Anwendung

dieser Methode bei der Untersuchung verschiedener Bodenarten. Es sei hervorgehoben, dass es sich in erster Linie um agriculturchemische Methoden handelt, und zwar einerseits um solche, die einen Maassstab für den Werth kalkhaltiger Materialien als Bodenverbesserungsmittel liefern sollen, und andererseits um solche, die auf einfache und schnelle Art gestatten, den im Boden enthaltenen natürlichen Vorrath an kohlensauren oder leichtlöslichen alkalischen Erden zu bestimmen. Diese Umgrenzung des Gebietes ist wesentlich für die Beurtheilung der Methoden.

a) Die Alkalitätsermittlung zur Werthbestimmung kalkreicher Materialien. Nach den Vorschlägen der Moor-Versuchsstation<sup>1)</sup> ist vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche ganz allgemein zur Werthbestimmung kalkhaltiger Meliorationsmittel des Handels, — mögen gebrannte Kalke, verschiedene Arten von kohlensaurem Kalk oder Gemische beider, mit oder ohne Gehalt an Magnesia in Frage kommen — die folgende Methode angenommen worden:

Es werden 0,2 g (bei kohlensauren Kalken und Mergeln besser 0,3—0,4 g) einer schnell aufs feinste zerkleinerten<sup>2)</sup> Durchschnittsprobe mit 200 ccm erwärmt Wassers im geräumigen Kochkolben (nach Erlenmeyer) aufgeschüttelt, mit 25 oder 50 ccm titrirter Schwefelsäure (etwa  $\frac{1}{5}$  normal) versetzt, die Kohlensäure durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Kochen entfernt und die überschüssige Säure durch Natron- oder Barytlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Die Gehaltsberechnung wird ohne Rücksicht auf vorhandene Magnesia auf Calciumoxyd oder kohlensauren Kalk ausgeführt. Erst bei grösseren Mengen von Magnesia (über 5 Proc.) wird dieselbe berücksichtigt.

Wie schon von Noll<sup>3)</sup> hervorgehoben wurde, giebt das Verfahren bei Mergeln in den meisten Fällen einen etwas höheren Gehalt an kohlensaurem Kalk an, als die gebräuchliche Kohlensäurebestimmungsmethode. Eine grosse Anzahl von Untersuchungen hat jedoch gezeigt, dass das Plus selbst in extremen Fällen so gering ist, dass es für praktische Zwecke nicht in Betracht kommen kann. Jedenfalls ist das Verfahren, auch in den Händen weniger geübter Chemiker, was Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung und Sicherheit der Resultate anbe-

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsstat. 1899, 52, 80; desgl. 1900, 54, 7.

<sup>2)</sup> So dass die ganze Probe ein Thomasmehlsieb (No. 100 von A. Kahl, Hamburg) passirt.

<sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1899, 36, 859.

langt, der Kohlensäurebestimmungsmethode weit überlegen.

b) Die Alkalitätsbestimmung zur Untersuchung daran reicherer Bodenarten auf Erdalkalcarbonate. Nicht allein für die praktische Controle der hochprozentigen kalkhaltigen Handelsdüngemittel hat sich die geschilderte Alkalitätsbestimmungsmethode als sehr geeignet erwiesen, auch bei Bodenarten, die schon durch mehr oder weniger starkes Aufbrausen beim Übergießen mit Salzsäure, in der Kälte oder nach dem Erhitzen, einen Gehalt an kohlensauren alkalischen Erden erkennen lassen, ist sie im Laboratorium der Moorversuchsstation mit gutem Erfolg angewendet worden. Einen Beleg hierfür liefert die folgende Zusammenstellung von Resultaten, die bei der Untersuchung verschiedener Seeschlickproben gewonnen wurden.

| See-<br>schlick | Auf Grund der Kohlensäurebestimmung berechnet sich für die Trockensubstanz |                             | Nach der Alkalitätsbestimmung <sup>4)</sup> sind in der Trockensubstanz enthalten |                             |
|-----------------|--|-----------------------------|---|-----------------------------|
|                 | CO <sub>2</sub><br>Proc.   | CO <sub>3</sub> Ca<br>Proc. | CO <sub>2</sub><br>Proc.  | CO <sub>3</sub> Ca<br>Proc. |
| 1               | 4,36   | 9,91                        | 4,19  | 9,52                        |
| 2               | 3,32   | 7,55                        | 3,34  | 7,58                        |
| 3               | 2,91   | 6,61                        | 3,00  | 6,83                        |
| 4               | 2,55   | 5,80                        | 2,74  | 6,22                        |
| 5               | 2,11   | 4,80                        | 2,09  | 4,73                        |

Die angegebenen Zahlen sind Mittelzahlen aus zwei oder drei Analysen, die nur unbedeutend von einander abweichen. Differenzen der nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate untereinander sind unzweifelhaft vorhanden; aber weder in den angeführten noch in anderen genauer verfolgten Fällen sind dieselben so gross, dass man beide Methoden zur Bestimmung des kohlensauren Kalkes in daran reicherem Boden für praktische agriculturchemische Zwecke nicht als gleichwertig betrachten dürfte. Bei in grösserer Anzahl und schnell auszuführenden Analysen ist ohne Zweifel der Alkalitätsbestimmungsmethode der Vorzug zu geben. Handelt es sich um exactere wissenschaftliche Untersuchungen, so würde die Anwendung beider Bestimmungsarten zur gegenseitigen Controle zu empfehlen sein. Fehlerquellen enthalten beide Methoden, wenn — wie bei Bodenarten fast immer — Stoffe der Analyse unterworfen werden, die Humussubstanzen und leicht zersetzbare Silicate des Kalkes und der Magnesia einschliessen. Die folgenden Ausführungen werden hierfür den Beweis erbringen.

<sup>4)</sup> Für die Bestimmungen wurden Mengen des Bodens bis zu 5 g verwendet.

c) Die Alkalitätsbestimmungsmethode zur Untersuchung von Bodenarten, die sehr wenig oder keine Carbonate der alkalischen Erden enthalten. Wenn es gilt in Böden, die beim Übergießen mit Salzsäure, auch nach dem Erwärmen kaum merklich aufbrausen, in denen also nur sehr geringe Mengen von Carbonaten vorhanden sein können, diese Mengen quantitativ zu bestimmen, so lassen beide Methoden im Stich. Die Unbrauchbarkeit der Alkalitätsbestimmung für diesen Zweck dürfte aus dem Folgenden klar werden; die Mängel, die der Kohlensäurebestimmung nach dem gebräuchlichen Verfahren anhaften, sind im nächsten Abschnitt eingehend besprochen.

Dass bei Mergeln die Alkalitätsbestimmung um ein Geringes höhere Werthe für kohlensauren Kalk liefert als die Bestimmung der Kohlensäure, wurde bereits erwähnt. Noll<sup>5)</sup> schreibt diese Erscheinung dem Vorhandensein von leicht zersetzbaren Kalk- und Magnesiasilicaten zu, die einen Theil ihrer Basen an die Titorsäure abgeben und so das Resultat höher erscheinen lassen, als das durch die Bestimmung der Kohlensäure gewonnene. Meine Untersuchungen bestätigen diese Annahme auch für andere Bodenarten durchaus.

Da solche leichtzersetzbaren, wasserhaltigen Silicate — gemeiniglich werden sie als zeolithartige Bestandtheile des Bodens bezeichnet — in fast allen Ackerböden vorhanden sind und ihnen eine wichtige Rolle im Nährstoffhaushalt des Bodens zugeschrieben werden muss, habe ich den Versuch gemacht für die Menge dieser Substanzen durch die Alkalitätsbestimmung einen Anhalt zu gewinnen. Zu den Versuchen dienten verschiedenartige Mineralböden, die nachweislich keine Spur von Carbonaten der Erdalkalien enthielten; sämtliche Proben besaßen saure Reaction, hervorgerufen durch die Anwesenheit saurer Humussubstanzen. Aus naheliegenden Gründen konnten nicht so geringe Mengen der Böden für die Alkalitätsbestimmung Verwendung finden, wie bei den Kalken und Mergeln; es wurden in allen Fällen Bodenmengen, die 5 oder 10 g Trockensubstanz enthielten, mit 200 ccm warmen, destillirten Wassers aufgeschüttelt, mit 25 ccm der Titorschwefelsäure versetzt und die Mischung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei gelindem Sieden erhalten. Wurde sodann die Titration in Gegenwart des Bodens vorgenommen, so gelang es fast nie einen scharfen Farbenumschlag des verwendeten Indicators (Phenol-

<sup>5)</sup> l. c.

phtalein) zu erzielen. Es ist diese Erscheinung nicht weiter auffallend, da, wie erwähnt, die Böden sämmtlich freie Humussäuren enthielten, die zwar in der erkalteten schwachsäuren Flüssigkeit in weitaus grösster Menge unlöslich sind, aber doch langsam auf die zufliessende Lauge und somit auf den Indicator einwirken und ein scharfes und richtiges Auftreten der Rothfärbung unmöglich machen. In ganz gleicher Weise können natürlich auch die im Boden enthaltenen und durch die Entziehung eines Theiles ihrer Basen durch die Schwefelsäure sauer gewordenen wasserhaltigen Kieselsäureverbindungen wirken. Eine Filtration, die sich stets leicht und schnell ausführen liess, hatte den Erfolg, dass nunmehr die Titration der Filtrate nicht die geringsten Schwierigkeiten machte.

Es war bei den Versuchen auch der Beweis zu liefern, dass es wirklich Kalk und Magnesia sind, die die theilweise Neutralisation der verwendeten Titersäure bewirken, dass also durch das Verfahren ein Maass für das Vorhandensein leicht zersetzlicher Kalk- und Magnesiasilicate (Humate) im Boden gewonnen wird.

Die Übersicht zeigt zur Genüge, dass die Alkalitätsbestimmung ausserordentlich scharf die Mengen von leichtlöslichem Kalk und Magnesia angibt, die in den derselben unterworfenen Böden sich vorfinden. (In Wasser lösliche Chloride und Sulfate des Kalks und der Magnesia enthielten die Böden nur in Spuren; sie vermögen auf die Analyse keinerlei Einfluss auszuüben.) Da die Säuren, an die diese Basen im Boden gebunden waren, bei der Titration keine Einwirkung ausüben, so ist nur anzunehmen, dass dieselben ungelöst gebliebene Kieselsäure oder auch Humussäuren sind. Die an Kalk oder Magnesia gebundenen Humussubstanzen treten nun in den untersuchten Proben mehr oder weniger zurück, und man wird mit der Annahme kaum fehlgreifen können, dass die weitaus überwiegende Menge der Basen in den ursprünglichen Böden als wasserhaltige Silicate vorhanden ist.

Wie schon weiter oben gesagt wurde, zeigten alle untersuchten Bodenarten saure Reaction und von den vier Proben — deren saure Eigenschaften dadurch quantitativ bestimmt wurden, dass man sie mit Wasser

| Herkunft<br>der Bodenproben                                | 1<br>Alkalität<br>des<br>trockenen<br>Bodens<br>Proc. Ca O | 2   | 3          | 4<br>CaO + MgO<br>aus<br>Columne 2<br>und 3<br>entsprechen<br>Proc. Ca O | 5   | 6                     |
|--|--|---|------------|--|---|-----------------------|
|  |  | Durch directe Bestim-<br>mung wurden im Filtrat<br>für die Alkalitätsbestim-<br>mung gefunden (auf<br>trock. Boden berechnet)<br>Proc. Ca O | Proc. Mg O |  | Der Gehalt der Böden<br>an freier Säure (auf<br>trock. Boden berechnet)<br>Proc. Ca O | Proc. CO <sub>2</sub> |
| Buntsandstein-Verwitterungs-<br>böden vom Dominium Marburg |  |   |            |  |   |                       |
| 1  | <b>0,67</b>  | 0,40  | 0,23       | <b>0,72</b>  | 0,022   | 0,049                 |
| 2  | <b>0,31</b>  | 0,14  | 0,13       | <b>0,31</b>  | —   | —                     |
| 3  | <b>0,42</b>  | 0,26  | 0,17       | <b>0,49</b>  | 0,032   | 0,073                 |
| 4  | <b>0,31</b>  | 0,14  | 0,13       | <b>0,33</b>  | —   | —                     |
| Elbmarschböden aus der<br>Ilmenau-Niederung                |  |   |            |  |   |                       |
| Gemarkung Lassrönne 1                                      | <b>0,63</b>  | 0,38  | 0,17       | <b>0,62</b>  | —   | —                     |
| - 2  | <b>0,19</b>  | 0,11  | 0,06       | <b>0,19</b>  | 0,119   | 0,270                 |
| - Drage  | <b>0,45</b>  | 0,27  | 0,17       | <b>0,51</b>  | 0,039   | 0,089                 |
| - Drennhausen  | <b>0,45</b>  | 0,29  | 0,12       | <b>0,45</b>  | —   | —                     |
| - Oldershausen 1   | <b>0,19</b>  | 0,17  | 0,06       | <b>0,24</b>  | —   | —                     |
| - 2  | <b>0,67</b>  | 0,46  | 0,17       | <b>0,70</b>  | —   | —                     |

Vorstehende Zusammenstellung zeigt die Resultate einer Reihe dieser Untersuchungen. Zum besseren Verständniss derselben sei noch Folgendes vorausgeschickt. In Columne 1 finden sich die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmung. In den folgenden Columnen 2 und 3 sind die in den bei der Alkalitätsbestimmung gewonnenen Extracten direct ermittelten Mengen von Kalk und Magnesia angegeben; die Summen beider Bestandtheile sind in der vierten Columnen auf die entsprechende Menge Kalk von gleicher Basicität umgerechnet. Die letzten beiden Columnen endlich enthalten die Resultate der Aciditätsbestimmung bei einigen der Böden.

bei gewöhnlicher Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre drei Stunden lang auf kohlensauren Kalk einwirken liess und die hierbei freigemachte Kohlensäure bestimmte — vermochten je 100 g trockener Substanz (wie die letzte Columnen zeigt) aus 0,049 bis 0,270 g kohlensaurem Kalk die Kohlensäure auszutreiben. Die übrigen Böden, deren Acidität nicht quantitativ ermittelt wurde, standen darin keinesfalls hinter den untersuchten zurück. Es ist also völlig ausgeschlossen, dass in einem dieser Böden<sup>6)</sup> die

<sup>6)</sup> Die untersuchten Bodenproben waren im Trockenschrank bei ca. 80° C. getrocknet worden, etwa vorhandene Kohlensäure hätte also schon hier-

geringsten Mengen von Carbonaten zugegen waren.

Es könnte die Einwendung gemacht werden, dass durch das andauernde Kochen des Bodens mit der sehr stark verdünnten Schwefelsäure (ca.  $1/50$  normal) auch schwerer zersetzliche Bestandtheile des Bodens Kalk und Magnesia abgeben. Es sind deshalb bei einigen Bodenarten die Versuche in folgender Weise weiter ausgedehnt worden. Eine Reihe der Böden wurde genau wie oben beschrieben behandelt, eine zweite Reihe wurde genau wie die erste, aber in der Kälte bei längerer Digestionsdauer und unter häufigem Umschütteln zur Ausführung gebracht; bei einer dritten Reihe endlich diente 1 proc. Citronensäurelösung als Lösungsmittel.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt die folgende Zusammenstellung:

| Herkunft des Bodens                 | Durch Alkalitätsbestimmung ermittelter Gehalt an CaO |                            | Durch 1 proc. Citronensäurelösung wurden in der Kälte an CaO und MgO gelöst (auf CaO berechnet) |                                  |
|-------------------------------------|--|----------------------------|---|----------------------------------|
|                                     | in der Wärme $1/2$ Std. Proc.                        | in der Kälte 24 Std. Proc. | nach 24 Stunden Proc.   | nach $3 \times 24$ Stunden Proc. |
| Elbmarschboden<br>Lassrönne 1 .     | 0,66   | 0,62                       | 0,39  | 0,61                             |
| Buntsandsteinboden<br>Marburg 1 . . | 0,63   | 0,59                       | 0,51  | 0,62                             |
| Wesermarschboden<br>Gross-Dunge .   | 0,86   | 0,84                       | 0,58  | 0,81                             |
| Lankenau . .                        | 0,64   | 0,64                       | 0,40  | 0,60                             |

Es geht hieraus hervor, dass in der Kälte durch die sehr stark verdünnte Schwefelsäure schon in 24 Stunden und durch die 1 proc. Citronensäurelösung in 72 Stunden die gleiche Menge von Kalk und Magnesia gelöst wird wie bei der gewöhnlichen Art der Alkalitätsbestimmung. Fraglos haben wir es hiernach mit sehr leicht löslichen Verbindungen des Kalkes und der Magnesia zu thun, die sicherlich den Pflanzenwurzeln unschwer zugänglich sind und deren Bestimmung im Boden für die Beurtheilung des Kalkbedürfnisses desselben nicht ganz ohne Werth sein dürfte. Soweit ich zur Zeit diese Materie übersehe, gehen die Mengen der leichtlöslichen alkalischen Erden nur in sehr armen Bodenarten soweit herunter, dass daraus für die Culturpflanzen ein Mangel an den Nährstoffen Kalk und Magnesia hergeleitet werden müsste. Es ist das eine Schlussfolgerung, die sich im All-

bei entweichen müssen. Controlversuche mit frischem Boden ergaben jedoch, dass durch die Trocknung keine Änderungen in dieser Beziehung hervorgerufen worden sind.

gemeinen mit den herrschenden Anschauungen deckt.

Einen sicheren Anhalt dafür, wie weit sich in der Praxis eine Zufuhr von Kalk empfiehlt, können diese Ermittelungen nicht geben. So sind alle die untersuchten Bodenarten — die zum Theil recht hohe, den Pflanzen leicht zugängliche Kalkmengen, zum mindesten aber (Lassrönne 2) etwa 3300 kg leichtlöslichen Kalk auf einer Fläche von einem Hektar, in der Ackerkrume von 20 cm Stärke enthalten — ohne Frage sehr dankbar für eine Kalkung. Das Meliorationsmittel Kalk hat, wie schon erwähnt, nur in Ausnahmefällen den Zweck, den mangelnden Nährstoff Kalk, dem Boden zuzuführen; seine Functionen sind im Wesentlichen anderer Art. An geeigneter Stelle werde ich demnächst eingehender auf diese nicht hierhergehörigen Fragen zurückkommen.

Kehren wir noch kurz zum Ausgangspunkte dieser Ausführungen zurück. Es versteht sich wohl von selbst, dass eine Methode, die gestattet, an Kieselsäure gebundenen Kalk und Magnesia zu bestimmen, nicht wohl geeignet sein kann, sehr geringe Mengen von kohlensauren alkalischen Erden im Boden quantitativ anzuzeigen.

Die Ergebnisse vorstehender Ausführungen und der geschilderten Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Bestimmung der Alkalität in der an den angegebenen Orten<sup>7)</sup> näher beschriebenen Art und Weise in kalkhaltigen Meliorationsmitteln des Handels ist, wie zahlreiche Untersuchungen der Moorschafversuchsstation gezeigt haben, für die Werthermittlung zu praktischen agriculturchemischen Zwecken eine völlig ausreichende und fraglos die einfachste und am schnellsten zum Ziele führende Methode.
2. Die Alkalitätsbestimmung lässt sich auch mit gutem Erfolge zur Ermittelung des kohlensauren Kalkes (und der kohlensauren Magnesia) in daran reicheren Bodenarten verwenden.
3. Für Böden, die nur sehr geringe Mengen von kohlensauren alkalischen Erden enthalten, ist die Methode ungeeignet, wenn es gilt, nicht die Mengen der leichtlöslichen, sondern nur der kohlensauren alkalischen Erden zu bestimmen.

<sup>7)</sup> Landw. Versuchsstat. 1899, 52, 80; desgl. 1900, 54, 7.

4. Dagegen ist die Alkalitätsbestimmung sehr geeignet, um Einblick darin zu erhalten, ob ein Boden, der frei ist von kohlensauren Salzen, leichtlösliche alkalische Er-

In der folgenden Zusammenstellung sind die Resultate einer Reihe von Untersuchungen, die an verschiedenen Böden in der ange-deuteten Richtung vorgenommen wurden, wiedergegeben:

| Herkunft der Bodenarten                            | Kohlensäure in Kallauge aufgefangen und gewogen                         |  |  |  | Gehalt der Böden an freier Säure |  |
|--|---|--|--|--|----------------------------------|--|
|  | Nach kurzem Aufkochen mit Wasser und 1 stün- digem Durchleiten von Luft |  | Nach kurzem Aufkochen mit verdünnter Salzsäure und einstündigem Durchleiten von Luft |  | berechnet als $\text{CO}_2$<br>% | ent-<br>sprechend<br>$\text{Ca CO}_3$<br>% |
|  | Aus 10 g trockenem Boden<br>g   | ent-<br>sprechend<br>$\text{Ca CO}_3$<br>% | Aus 10 g trockenem Boden<br>g  | ent-<br>sprechend<br>$\text{Ca CO}_3$<br>% |                                  |  |
| Wesermarschböden { 1. Lankenau .                   | 0,0038  | 0,0864                                     | 0,0035   | 0,0795                                     | 0,056                            | 0,1273                                     |
| 2. Gross-Dunge .                                   | —   | —  | 0,0030   | 0,0682                                     | 0,082                            | 0,1864                                     |
| Böden aus { 1. Gemarkung Lassrönne .               | 0,0020  | 0,0455                                     | 0,0016   | 0,0364                                     | —                                | —  |
| 2. Desgl. . . . .                                  | 0,0025  | 0,0570                                     | 0,0035   | 0,0795                                     | 0,1186                           | 0,2695                                     |
| der Ilmenau-<br>niederung { 3. Gem. Krümse . . . . | —   | —  | 0,0030   | 0,0682                                     | —                                | —  |
| (Elbmarschen) { 4. - Obermarschhacht . . . .       | —   | —  | 0,0016   | 0,0364                                     | —                                | —  |
| 5. Desgl. . . . .                                  | —   | —  | 0,0028   | 0,0636                                     | —                                | —  |
| 6. Gem. Drage . . . . .                            | —   | —  | 0,0026   | 0,0591                                     | 0,0390                           | 0,0886                                     |
| Buntsandsteinverwitterungs- { 1. .                 | 0,0016  | 0,0364                                     | 0,0018   | 0,0410                                     | 0,0217                           | 0,0493                                     |
| böden (Dom. Marburg) { 2. .                        | 0,0020  | 0,0455                                     | 0,0021   | 0,0480                                     | 0,0322                           | 0,0732                                     |

den und welche Mengen davon enthält.

II. Bestimmung des kohlensauren Kalkes im Ackerboden mit Hilfe der Kohlensäurebestimmung. Gewöhnlich werden solche Bestimmungen durch Feststellung des Gewichtsverlustes nach dem Verjagen der Kohlensäure<sup>8)</sup>), oder durch directe Wägung der ausgetriebenen Kohlensäure<sup>9)</sup> vorgenommen. Zum Freimachen der Kohlensäure wird an den bezeichneten Stellen und auch sonst stets verdünnte Salzsäure empfohlen. Diese Methoden leiden für die Bestimmung geringer Mengen von kohlensauren Salzen im Ackerboden an einem grossen Mangel. Es soll hier ganz davon abgesehen werden, dass das Salzsäureverfahren falsche Ergebnisse liefern muss, wenn der Boden Manganoxyde enthält, da sich die oxydirende Wirkung eines solchen Gemisches auf die in den Ackerböden stets vorhandenen Humussubstanzen und auch die Entwicklung von Chlor durch Zufügung von Zinnchlorür leicht beseitigen lässt. Nun haben aber die Humusstoffe die Eigenschaft beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Sauerstoff (ja selbst in einer Wasserstoffatmosphäre) Kohlensäure in Mengen abzuspalten, die zwar meist absolut sehr gering, aber für die Bestimmung des kohlensauren Kalkes im Ackerboden keineswegs belanglos sind.

<sup>8)</sup> J. König, Untersuchung landw. und gewerblich wichtiger Stoffe, P. Parey, Berlin 1898, S. 17; E. Wolff's Anleitung zur chem. Unters. landw. wichtiger Stoffe von E. Haselhoff, P. Parey, Berlin 1899, S. 36.

<sup>9)</sup> J. König, l. c.; E. Haselhoff, l. c.

Es wurde vor dem Versuch stets durch einstündiges Durchleiten von Luft eine Vorbehandlung des in Wasser suspendirten Bodens vorgenommen; Gewichtszunahmen des auch bei diesen Vorversuchen vorgelegten Kaliapparates fanden nicht statt.

Die Übersicht zeigt, dass die der Untersuchung unterworfenen Bodenarten — und ohne Zweifel wird das auch für andere humushaltige Böden zutreffen —, wenn sie mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzt werden und sodann eine Stunde lang einem kohlensäurefreien Luftstrom ausgesetzt sind, soviel Kohlensäure abspalten, dass sich daraus für einen Ackerboden die Anwesenheit nicht un wesentlicher Mengen von kohlensaurem Kalk ergiebt. Die absoluten Mengen erscheinen ja in keinem Falle sehr gross (0,0364 bis 0,0864 Proc. kohlensaurer Kalk), berechnet man jedoch auf Grund dieser Zahlen den in einem bestimmten Bodenraume vorhandenen Vorrath, so wird klar, dass dieser nicht ganz auf ein Zehntel Proc. ansteigende Kalkgehalt doch ganz ansehnliche Mengen darstellt, wenn sie durch eine Düngung dem Boden gegeben werden sollen. Nehmen wir das scheinbare specifische Gewicht des Bodens etwa zu 1,5 an, so würden 1000 ccm des Bodens ein Gewicht von 1500 g und eine Bodenschicht von einem Hektar Flächenausdehnung und 20 cm Tiefe ein solches von 3000000 kg besitzen. Bei dem durch die Kohlensäurebestimmungen gefundenen niedrigsten Gehalte an kohlensaurem Kalk (0,0364 Proc.) würden in einer solchen Oberflächenschicht vorhanden sein 1092 kg, bei dem höchsten Gehalte (0,0864 Proc.) würden sich ergeben

2592 kg kohlensauren Kalkes. Um einen Ackerboden, der keinen kohlensauren Kalk enthält, auf diesen Gehalt zu bringen, wäre also für das Hektar eine Düngung mit rund 22 und 52 Centnern oder für den Morgen eine solche mit rund  $5\frac{1}{2}$  und 13 Centnern kohlensauren Kalkes nothwendig. Für die Beurtheilung der Kalkungsbedürftigkeit eines Bodens sind solche Mengen von kohlensaurem Kalk, allein schon in der obersten 20 cm tiefen Bodenschicht, keineswegs bedeutungslos.

Die untersuchten Bodenarten enthalten nun aber in Wirklichkeit überhaupt keine kohlensauren alkalischen Erden. Sämtliche Böden, um die es sich hier handelt, sowohl die verschiedenen Marschböden von der Weser und der Elbe als auch die Buntsandsteinverwitterungsböden, zeigten schon im frischen, feuchten Zustande eine ausgesprochen saure Reaction, die auch unverändert nach dem Trocknen bei ungefähr  $80^{\circ}$  C. erhalten blieb. In den letzten Columnen der Zusammenstellung sind für eine Anzahl der Böden die Ergebnisse der vorgenommenen Aciditätsbestimmungen aufgeführt worden, es sind dabei auch die Mengen von kohlensaurem Kalk angegeben, die durch die vorhandenen Säuremengen zersetzt werden können; diese Mengen sind in allen Fällen grösser — meist wesentlich grösser — als die aus der directen Kohlensäurebestimmung berechneten Mengen von kohlensauren alkalischen Erden, die im Boden vorhanden sein müssten.

Ganz unzweifelhaft geht also aus diesen Untersuchungen hervor, dass in allen untersuchten Böden kein kohlensaurer Kalk enthalten war, dass aber durch die übliche Art der Kohlensäurebestimmung Mengen von kohlensaurem Kalk darin angezeigt wurden, die für agriculturchemische Zwecke keineswegs zu vernachlässigen sind.

Ich will noch hinzufügen, dass nach anderweitigen Erfahrungen die Eigenschaft der Humussubstanzen, bei Siedehitze geringe Mengen von Kohlensäure abzuspalten, selbst erhalten bleibt, wenn man den Luftstrom durch einen Wasserstoffstrom ersetzt. Will man also Bedingungen für eine exacte Analyse schaffen, so ist von einer Erhitzung abzusehen und die Kohlensäurebestimmung bei Zimmertemperatur zu Ende zu führen. Mit verdünnter Salzsäure ist hierbei auch eine Zerlegung etwa vorhandenen dolomitischen Materials bei der feinen Vertheilung im Erdboden zu erreichen, wenn die Einwirkung genügend lange (etwa drei Stunden) fort dauert.

Nach meiner Überzeugung ist eine ganze Anzahl von in der Litteratur vorliegenden

Angaben über den Gehalt der Ackerböden an kohlensaurem Kalk mit dem oben klar gestellten Fehler behaftet.

Das Ergebniss dieser Untersuchungen lässt sich kurz in folgenden Worten zusammenfassen:

1. Die übliche Art der Kohlensäurebestimmung zur Ermittelung der kohlensauren alkalischen Erden im Ackerboden kann bei an kohlensauren Salzen sehr armen oder davon freien Bodenarten zu argen Irrthümern führen.
2. Die Kohlensäurebestimmung in humosen Medien wird unter den geschilderten Verhältnissen nur dann sichere Resultate liefern, wenn jede Erhitzung während der Analyse vermieden wird.
3. Bei kohlensäurereicheren Böden kommt der durch die Anwesenheit der Humussubstanz hervorgerufene Fehler kaum oder überhaupt nicht in Betracht.

III. Die Methode von Stutzer und Hartleb zur Bestimmung der Carbonate der alkalischen Erden in kalkhaltigen Düngemitteln und im Ackerboden. Zum Zweck der Controle kalkhaltiger Düngemittel und zur Bestimmung der Carbonate im Ackerboden wurde vor einiger Zeit von Stutzer und Hartleb<sup>10)</sup> eine Methode in Vorschlag gebracht, welche die nämlichen Manipulationen wie die in grosser Anzahl auszuführenden Stickstoffbestimmungen erfordert und deshalb für agriculturchemische Laboratorien bequemer liegen würde als die üblichen Methoden der Kohlensäurebestimmung. Das Verfahren gründet sich darauf, dass bei längerem Digeriren von feinpulverigen Carbonaten des Calciums und Magnesiums mit Chlorammonium (oder Ammoniumsulfat) in der Siedehitze eine vollständige Doppelzersetzung derart eintritt, dass Chlorcalcium und Chlormagnesium sich bilden, während kohlensaures Ammoniak aus dem Reactionsgemisch entweicht. Durch Auffangen des kohlensauren Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure, die leicht kohlensäurefrei, also zur Titration geeignet<sup>11)</sup>, zu erhalten ist, wäre somit ein schnell zum Ziele führender einfacher Weg gegeben, um die Mengen der gebundenen Kohlensäure, die der Menge des entwickelten Ammoniaks entsprechen müsste, zu bestimmen.

<sup>10)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1899, 448.

<sup>11)</sup> Bei Anwendung des geeigneten Indicators ist es nicht einmal nöthig, die Titerflüssigkeit (bei Kühlung gewonnen) von der Kohlensäure zu befreien.

Dass diese Bestimmungsweise für die Ermittlung der kohlensauren alkalischen Erden in Bodenarten jedoch nicht ausreichende Genauigkeit beanspruchen kann, wurde bereits durch eine aus dem Laboratorium der Moorschutzstation hervorgegangene Arbeit von Schütte<sup>12)</sup> klargestellt. In derselben wird nachgewiesen, dass die Zersetzung des Chlorammoniums keineswegs allein, wie Stutzer und Hartleb angenommen hatten, durch die in dem zu untersuchenden Materiale enthaltenen Erdalkalcarbonate beeinflusst wird. Etwa vorhandene natürliche Eisencarbonate, die sich durch Kochen mit Wasser nicht annähernd vollständig von der Kohlensäure befreien lassen, machen die Methode unbrauchbar — und ferner wurde durch die Versuche Schütte's sehr wahrscheinlich gemacht, dass ausser den Carbonaten des Kalkes und der Magnesia auch die Erdalkalien in zeolithischen Bestandtheilen der Mergel und der Ackererde eine Zersetzung des Chlorammoniums bewirken können. Dass natürliche Zeolithen diese Eigenschaft, wenn auch in geringem Maasse, besitzen, stellte Schütte direct fest.

Da nun weiterhin bekannt ist, dass Chlorammonium und selbst schwefelsaures Ammoniak in wässriger Lösung bei Siedehitze für sich allein schon Ammoniak abspalten und saure Reaction annehmen, worauf gelegentlich einer Besprechung der erwähnten Methode Woy<sup>13)</sup> hingewiesen hat, ist es völlig ausgeschlossen, mit ihrer Hilfe Kohlensäurebestimmungen in Culturböden vorzunehmen. Es würde auch hier recht häufig der Fall eintreten, dass die Gegenwart von nicht unbeträchtlichen Mengen von Carbonaten festgestellt würde, wo keine Spur davon vorhanden ist.

Dass eine Dissociation der Chlorammoniumlösung (und auch der Lösungen anderer Ammoniaksalze) in allen Gefässen, seien es solche aus Porzellan, aus böhmischem oder Jenaer Glas oder aus Platin bei Siedehitze vor sich geht, davon habe ich mich durch den Versuch überzeugt. Wie weit die Dissociation geht und ob sie bei gegebener Concentration der Lösung eine constante Grösse ist, entzieht sich meiner Beurtheilung, kommt auch bei der Prüfung der Methode auf ihre Eignung zur Untersuchung von Ackerböden wenig in Betracht.

Die schweren Bedenken, die sich gegen die Anwendung der Methode von Stutzer und Hartleb gerade bei der Untersuchung von Ackerböden geltend machen lassen, habe

ich hauptsächlich deshalb noch einmal kurz zusammengestellt, weil nach Heft III der Mittheilungen der landwirthschaftlichen Institute der Universität Breslau diese Methode bei einer grösseren Reihe von Untersuchungen benutzt worden ist und die Gefahr nahe liegt, dass sie auch anderweitig ohne weitere Prüfung in Anwendung gebracht werden könnte.

Das Resultat dieser Besprechung ist kurz: Die Methode von Stutzer und Hartleb eignet sich nicht für die Bestimmung der Erdalkalcarbonate in daran armen Bodenarten.

Nachtrag. Nach Abschluss der vorstehenden Mittheilungen gelangte eine von D. Meyer verfasste Dissertationsarbeit über: „Die Kalkverbindungen der Ackererde und die Bestimmung des assimilirbaren Kalkes im Boden“, (Halle a. S. 1900) zu meiner Kenntniss. Es würde in dieser Zeitschrift nicht wohl angehen, näher den Inhalt dieser Schrift, die noch nicht ganz abgeschlossen vorliegt, zu besprechen; auch gedenke ich an geeigneterer Stelle diese Materie eingehender zu behandeln. Einige Punkte der Arbeit möchte ich jedoch noch kurz berühren. Hervorgehoben sei zunächst, dass Meyer auf Grund seiner Untersuchungen gleichfalls zu dem Schluss kommt, dass in vielen Bodenarten (besonders in den an abschlämmbaren Bestandtheilen reichen) ein grosser Theil des Kalkes in Form leicht zersetbarer Silicate (zeolithischer Bestandtheile) vorhanden ist.

Wie ich des Näheren darlegte, ist die Art der Bestimmung des „kohlensauren Kalkes“ im Boden durch die übliche Kohlensäurebestimmungsmethode leicht irreführend. Die auf Seite 14, 15 und 18 der Schrift gegebenen tabellarischen Übersichten über die Resultate derartig ausgeführter Untersuchungen bedürfen deshalb in verschiedenen Fällen der Nachprüfung. Auch das über die humussauren Verbindungen des Bodens (Seite 22 u. ff.) Gesagte bedarf nach verschiedenen Richtungen der Ergänzung. Es ist mir hier besonders aufgefallen, dass, obgleich von den freien Säuren des Bodens verschiedentlich gesprochen wird, doch in keinem Falle eine wirkliche Prüfung auf freie Säuren vorgenommen zu sein scheint. Nach meinen Erfahrungen ist ein Gehalt der kalkarmen Ackerböden (oder richtiger der Ackerböden, die frei sind von kohlensaurem Kalk) an freien Humussäuren keineswegs eine Seltenheit. Nebenher gesagt, brauchen diese freien Humussäuren, wie Meyer annimmt, den meisten Culturpflanzen durchaus nicht direct schädlich zu sein, besitzen

<sup>12)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1899, 854.

<sup>13)</sup> Chem. Centralbl. 1899, II, 70, 847; daselbst ref. nach Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 400.

doch Hochmoorböden in vortrefflicher Cultur immer freie Humussäuren und gar nicht selten über 1 Proc. (auf Kohlensäure berechnet) und ebenso sind die durch Plaggen-dünger in Cultur gebrachten Heidesandböden reich an freien Säuren. Von grosser Bedeutung für die Frage der Kalkungsbedürftigkeit des Bodens ist unter Umständen ein solcher Säuregehalt, da die bakteriellen Vorgänge fraglos sehr verschieden verlaufen, je nachdem der Boden eine alkalische, neutrale oder sauere Reaction besitzt. Ich halte es für recht wahrscheinlich, dass ein genaues Studium dieser Verhältnisse sehr wichtige Fingerzeige in den vielen noch ungelösten Bodenfragen geben kann. Doch darüber an anderer Stelle.

Zum Schluss noch eine kurze Bemerkung zu der von Meyer vorgenommenen Prüfung der Einwände Woy's (Seite 49) gegen die Anwendung der Methode von Stutzer und Hartleb. Ich hob im Vorhergehenden hervor, dass diese Methode bei Ackerböden schon deshalb nicht verwendbar sei, weil das Chlorammonium (und auch andere Ammoniaksalze) in wässriger Lösung zum Sieden erhitzt, thatssächlich eine Dissociation erfüre. Meyer hat nun durch Versuche gezeigt, dass diese Dissociation nur sehr gering und stets constant ist. Nach meiner Ansicht kann jedoch aus diesen Versuchen kein Schluss auf das Verhalten der Chlorammoniumlösung bei Gegenwart von Ackerboden gezogen werden. Beim Sieden wird eine Chlorammoniumlösung — das ist eine altbekannte, von Meyer bestätigte That-sache — sauer. Wird nun die gebildete Säure durch Bodenbestandtheile (ausser Kalk und Magnesia können auch Eisen, Mangan etc. hierbei in Frage kommen) gebunden, so kann eine weitere Dissociation erfolgen, und zwar kann die Neutralisation hierbei gebildeter Säure bei verschiedenen Bodenarten sehr verschieden weit gehen. An eine Brauchbarkeit der Methode für Ackerböden ist schon auf Grund dieser Erwägungen unter keinen Umständen zu denken.

### Notiz über Stärkebestimmung.

Von Dr. W. Fahrion.

In der Einleitung ihrer Arbeit „Zur Bestimmung des wahren Stärkegehalts der Kartoffeln“ (Heft 43 und 44 d. Z.) unterziehen Baumert und Bode die sämmtlichen bis jetzt bekannten Methoden zur directen Bestimmung der Stärke einer kritischen Besprechung. Bei den chemischen Methoden wird von derjenigen von Mayrhofer gesagt, dass sie einen bisher noch nicht bestrittenen Erfolg gehabt habe, und wird dieselbe denn auch in der Folge mit verschiedenen Abänderungen zur Stärkebestimmung in Kartoffeln angewendet.

Nun beruht die Mayrhofer'sche Methode im Wesentlichen auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischer Natron- oder Kalilauge und glaube ich, das Prinzip derselben zuerst angegeben zu haben. Ich hatte gefunden, dass durch warme alkoholische Natronlauge Eiweisskörper und leimgebende Substanzen sich sehr rasch in Lösung bringen lassen und empfahl daher<sup>1)</sup> — im Jahre 1895 — erstere zur allgemeineren Anwendung in der Analyse. Ich schrieb damals wörtlich: „Sehr wahrscheinlich lassen sich mit Hülfe der alkoholischen Natronlauge die eiweiss- und leimgebenden Substanzen von einer Reihe anderer Körper unterscheiden und trennen.“ „Stärke giebt bei der Behandlung mit alkoholischer Natronlauge<sup>2)</sup> eine schwarze Substanz, welche aber in Alkohol unlöslich ist. Dieser Umstand dürfte zu einer quantitativen Bestimmung der Eiweisskörper neben Stärke, beispielsweise zur Bestimmung des Klebers im Mehl, Anwendung finden können.“

Ich hatte somit allerdings zunächst eine Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen im Auge, doch lag es naturgemäss nahe, auch die abgeschiedene Stärke weiter zu reinigen und zur Wägung zu bringen. Zu meinen Versuchen benützte ich eine 8 proc. (doppeltnormale) alkoholische Natronlauge, wie sie mit Vortheil in der Fettanalyse Verwendung findet, und derselben Lauge bediente sich meines Wissens auch Mayrhofer, dessen i. J. 1896 erschienene Arbeit<sup>3)</sup> ich allerdings nur aus Referaten kenne. Es liegt mir natürlich ferne, das Verdienst, das sich Mayrhofer durch Ausarbeitung seiner Stärkebestimmungsmethode erworben hat, durch Vorstehendes irgendwie schmälern zu wollen.

### Referate.

#### Analytische Chemie.

L. Spiegel. p-Nitrophenol als Indicator. (Berichte 33, 2640.)

p-Nitrophenol ist zwar als Indicator bekannt, doch hat man bisher angenommen, dass es gegen Kohlensäure empfindlich sei. Diese Annahme ist nach den Versuchen des Verf. unrichtig. p-Nitrophenol wird von Kohlensäure nicht angegriffen und kann wie Methyl-

orange zur Titrirung von Carbonaten, Phosphaten und krystallisirter Borsäure gebraucht werden. *Kl.*

<sup>1)</sup> Chem.-Zeitung, 1895, S. 1001.

<sup>2)</sup> D. h. mit letzterer zur Trockne gebracht.

<sup>3)</sup> Forschungsberichte über Lebensmittel etc. III, 141, 429.