

Rechte als Prototyp der um 7 Jahre später erschienenen Babo'schen Mostwage angesehen werden kann. Das Balling'sche Saccharometer ist dort wie hier zu Grunde gelegt. Für Nichtzucker schlägt Prof. Preysz vor, bei

20 — 25 % Gesamtextract	3 %
25 — 30 «	3,5 «
über 30 «	4,0 «

in Abzug zu bringen. Der Glaskünstler Herr Louis Claude hat solche Mostwagen seiner Zeit auch construiert und die Abzüge derart indicirt, dass er neben den Saccharometerprocenten die entsprechenden Zuckerprocente mittelst rother Striche andeutete.

Budapest, den 22. April 1876.

Ueber die Anwendbarkeit des Azotometers zur Bestimmung des in humusreichen Bodenarten enthaltenen Ammoniaks.

Von

Dr. A. Pagel.

Das Azotometer in der von Knop und Wagner angegebenen Gestalt ist ein Instrument, durch welches sich der Gehalt von Ammoniakverbindungen an Stickstoff mit absoluter Schärfe auf das Sicherste bestimmen lässt, wenn es sich in der betreffenden Substanz nur um reine Ammoniakverbindungen handelt. Eine andere Frage ist es aber, ob nicht durch die Gegenwart anderer Substanzen die erhaltenen Resultate getrübt werden können.

Es ist z. B. bekannt, dass organische Säuren, wie die Pyrogallussäure, in alkalischer Lösung Sauerstoff lebhaft absorbiren; das Azotometer würde nun zur Bestimmung des Stickstoffs in pyrogallussaurem Ammonium ungeeignet sein; zwar würde sich der Stickstoffgehalt dieses Salzes, durch die Einwirkung der bromirten Lauge, in Gasform, wie aus andern Ammoniumsalzen, entwickeln, aber die Volumenvermehrung würde keinen richtigen Ausdruck für den Stickstoffgehalt abgeben, weil gleichzeitig der Sauerstoff der in dem Azotometer enthaltenen atmosphärischen Luft von der alkalischen Lösung der Pyrogallussäure absorbirt werden und damit in derselben Zeit eine Volumenverminderung eintreten würde.

Der Zweck der nachstehenden Versuche besteht darin, nachzuweisen, ob die in dem Boden enthaltenen Humusverbindungen, deren hohes Absorptionsvermögen für Sauerstoff allgemein bekannt ist, sich der Pyrogallussäure ähnlich verhalten. Wäre dieses der Fall, so dürfte man das Azotometer nur mit Vorsicht zur Bestimmung des Ammoniaks in Bodenarten anwenden. Zu den Versuchen wurden hauptsächlich Moorbodenarten verwendet, da das Azotometer, gelegentlich einer Untersuchung über die Umwandlungen des Ammoniaks in Moorboden, zur Bestimmung des Ammoniaks gebraucht werden sollte.

Zunächst wurde zur eignen Controle, sowie auch zur Bestimmung der Absorption des anfangs entwickelten Stickstoffs durch die Flüssigkeiten in dem Entwicklungsgefäße und der graduirten Röhre in bestimmten Zeiträumen chemisch reines schwefelsaures Ammoniak untersucht.

I. 2 Grm. chemisch reines schwefelsaures Ammoniak in 200 CC. Wasser gelöst.

1) 20 CC. = 0,2 Grm. Substanz lieferten nach 15 Minuten langem Stehen:

bei einem Barometerstand von (b) . . . = 754^{mm},

bei einer Temperatur von (t) . . . = 17⁰ C.,

eine Gasvolumenzunahme von (r) . . . = 35,8 CC.

Nach der Absorptionstabelle von Dietrich

sind hinzuzunehmen pro 70 CC. Ent-

wicklungsflüssigkeit (corr. v) = 1,08 CC.

sodass sich ergibt ein Gesamtvolumen

(Ges. v) = 36,88 CC. \times 1,15118

= 42,455 Mgrm. Stickstoff,

= **21,23 % Stickstoff.**

2) Eine zweite Bestimmung ergab genau dasselbe Resultat. Die Berechnung erfordert für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 21,21 % Stickstoff.

3) Nach halbstündigem Stehen ergab die Ablesung:

b = 754 mm,

t = 18⁰ C.,

v = 35,8 CC.,

corr. v = 1,08 CC.

Ges. v = 36,88 CC. \times 1,14576

= 42,255 Mgrm. Stickstoff,

= **21,13 % Stickstoff.**

4) Nach einstündigem Stehen:

$$b = 754^{\text{mm}},$$

$$t = 18^{\circ} \text{ C.},$$

$$v = 35,8 \text{ CC.},$$

$$\text{corr. } v = 1,08 \text{ CC.}$$

Ges. $v = 36,88 \text{ CC.}$; also war eine weitere Absorption nicht eingetreten.

5) Nach drei Stunden:

$$b = 756^{\text{mm}},$$

$$t = 18^{\circ} \text{ C.},$$

$$v = 35,6 \text{ CC.},$$

$$\text{corr. } v = 1,07 \text{ CC.}$$

$$\begin{aligned} \text{Ges. } v &= 36,67 \text{ CC.} \times 1,14886 = 42,128 \text{ Mgrm.} \\ &= 21,06 \% \text{ N.} \end{aligned}$$

6) Nach zwanzig Stunden:

$$b = 766^{\text{mm}},$$

$$t = 15^{\circ} \text{ C.},$$

$$v = 32,0 \text{ CC.},$$

$$\text{corr. } v = 0,97 \text{ CC.}$$

$$\begin{aligned} \text{Ges. } v &= 32,97 \text{ CC.} \times 1,18067 = 38,926 \text{ Mgrm.} \\ &= 19,46 \% \text{ N.} \end{aligned}$$

Die Resultate 1) und 2) zeigen, dass das Azotometer beim reinen schwefelsauren Ammoniak fast absolut richtige Resultate gibt; 3) und 4) ergeben nach halbstündigem und einstündigem Stehen eine sehr geringe Absorption von nur 0,1 %, 5) nach drei Stunden eine Absorption von nicht ganz 0,2 %, und 6) nach zwanzig Stunden eine Absorption von 1,77 %.

II. Von einem Moorboden, der zum Zwecke der Aufschliessung von Phosphorit mit diesem und schwefelsaurem Ammoniak gemischt war, wurden 5 Gramm in den Cylinder des Entwicklungsgefäßes gebracht und mit so viel Wasser übergossen, dass Substanz und Wasser ein Volumen von etwa 10 CC. einnahmen. Die Flüssigkeit im graduirten Cylinder wurde auf 10 CC. eingestellt, im Uebrigen wie gewöhnlich verfahren.

Als das Entwicklungsgefäß nach dem Schütteln, wobei eine sehr merkbare Temperaturerhöhung eingetreten war, 15 Minuten im Kühlgefäße gestanden hatte, ergab die Ablesung:

$$1) \quad b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 15^{\circ} \text{ C.},$$

$$\text{Volumenzunahme } v = 19,8 \text{ CC. (abgelesen 29,8 CC.)},$$

$$\text{corr. } v = 0,53 \text{ CC.}$$

$$\text{Ges. } v = 20,33 \text{ CC.} \times 1,17127 = 23,8119 \text{ Mgrm.}$$

$$= 0,476 \% \text{ N war *)}$$

demnach in Form von Ammoniak vorhanden gewesen.

2) Nach einer Stunde:

$$b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 17^{\circ} \text{ C.},$$

$$\text{Volumenzunahme } v = 18,4 \text{ CC. (abgelesen 28,4 CC.)},$$

$$\text{corr. } v = 0,49 \text{ CC.}$$

$$\text{Ges. } v = 18,89 \text{ CC.} \times 1,16052 = 21,9222 \text{ Mgrm.}$$

$$= 0,438 \% \text{ N als NH}_3.$$

3) Nach drei Stunden:

$$b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 20^{\circ} \text{ C.},$$

$$\text{Volumenzunahme } v = 18,9 \text{ CC. (abgelesen 28,9 CC.)},$$

$$\text{corr. } v = 0,5 \text{ CC.}$$

$$\text{Ges. } v = 19,4 \text{ CC.} \times 1,14408 = 22,195 \text{ Mgrm.}$$

$$= 0,444 \% \text{ N als NH}_3.$$

Durch Kochen mit Magnesia usta wurden durch Doppelbestimmung gefunden 0,509 % N als NH_3 ; das Azotometer gibt demnach etwas zu wenig Stickstoff an. Nach einer und drei Stunden hatte eine geringe Absorption stattgefunden.

III. Zu einem dritten Versuche wurde eine ähnliche Bodenmischung angewandt, die aber viel weniger Ammoniak enthielt. Angewandt wurden wieder 5 Gramm, verfahren wie bei II. Die Ablesung ergab:

1) nach 15 Minuten:

$$b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 20^{\circ} \text{ C.},$$

$$\text{Volumenzunahme } v = 2,5 \text{ CC. (abgelesen 12,5 CC.)},$$

$$\text{corr. } v = 0,09 \text{ CC.}$$

$$\text{Ges. } v = 2,59 \text{ CC.} \times 1,14408 = 2,963 \text{ Mgrm.}$$

$$= 0,059 \% \text{ N als NH}_3^*).$$

Durch Kochen mit Magnesia usta gefunden 0,065 % N als NH_3 .

*) 15 Minuten waren vielleicht zur Abkühlung des Gases auf die Ablesungstemperatur des äusseren Gefässes nicht ausreichend, daher denn bis zu einer Stunde noch eine Volumenverminderung, darüber aber nicht mehr, eintrat.

2) Nach einer Stunde:

$$b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 20^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenzunahme $v = 1,8 \text{ CC.}$ (abgelesen 11,8 CC.),

$$\text{corr. } v = 0,07 \text{ CC.}$$

$$\text{Ges. } v = 1,87 \text{ CC.} \times 1,14408 = 2,129 \text{ Mgrm.}$$

$$= 0,043 \% \text{ Nals Ammoniak.}$$

IV. Von einem Moorboden (im lufttrocknen, gepulverten Zustande, ohne Zusatz eines Salzes) wurden 5 Grm. ins Azotometer gebracht und mit Bromlauge wie gewöhnlich geschüttelt.

1) Nach 15 Minuten langem Stehen ergab die Ablesung:

$$b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 20^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenzunahme $v = 1,5 \text{ CC.}$ (abgelesen 11,5 CC.),

$$\text{corr. } v = 0,07 \text{ CC.}$$

$$\text{Ges. } v = 1,57 \text{ CC.} \times 1,14408 = 1,796 \text{ Mgrm.}$$

$$= 0,036 \% \text{ Nals Ammoniak.}$$

0,036 % N als Ammoniak wurden auch durch Kochen mit gebrannter Magnesia gefunden.

2) Nach halbstündigem Stehen:

$$b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 20^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenzunahme $v = 0,5 \text{ CC.}$ (abgelesen 10,5 CC.)

3) Nach einer Stunde:

$$b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 20^{\circ} \text{ C.},$$

Vol.-Abnahme — $v = 0,4 \text{ CC.}$ (abgelesen 9,6 CC.)

4) Nach zwei Stunden:

$$b = 760^{\text{mm}},$$

$$t = 21^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenabnahme — $v = 1,2 \text{ CC.}$ (abgelesen 8,8 CC.).

5) Nach 16 Stunden:

$$b = 762^{\text{mm}},$$

$$t = 18^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenabnahme — $v = 8,0 \text{ CC.}$ (abgelesen 2,0 CC.).

Bei dieser Versuchsreihe ergibt sich das auffallende Resultat, dass ein Theil des Gasgemenges absorbiert wird; und zwar kann es hier keine einfache Absorption von Luft durch das Wasser in der graduirten Röhre

sein, wie es wohl bei längerem Stehen der Lösung des schwefelsauren Ammoniaks der Fall sein mochte (vgl. die Versuchsreihe I.), sondern es ist augenscheinlich, dass die Bromlauge Umsetzungen in dem humosen Boden hervorgerufen hat, durch welche eine Volumenverminderung in Folge der Absorption von Sauerstoff eintrat.

V. Noch auffallender zeigte sich diese Absorption bei einer andern lufttrockenen Moorprobe, die einer etwas tieferen Schicht entnommen war als diejenige in IV.

5 Grm. Substanz wie gewöhnlich im Azotometer geschüttelt zeigten

1) nach 15 Minuten:

$$b = 764^{\text{mm}},$$

$$t = 16^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenabnahme — $v = 1,7 \text{ CC.}$ (abgelesen 8,3 CC.).

Beim Kochen mit Magnesia usta ergab sich, dass in der Probe 0,014% N als Ammoniak enthalten waren.

2) Nach einer Stunde ergab die Ablesung:

$$b = 764^{\text{mm}},$$

$$t = 16^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenabnahme — $v = 3,1 \text{ CC.}$ (abgelesen 6,9 CC.).

3) Nach 4 Stunden:

$$b = 762^{\text{mm}},$$

$$t = 18^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenabnahme — $v = 4,4 \text{ CC.}$ (abgelesen 5,6 CC.).

VI. Von derselben Probe (wie die in V. angewandte) wurden 10 Grm. mit Magnesia usta ausgekocht, so dass sämtlicher als Ammoniak vorhandener Stickstoff ausgetrieben werden musste, und dann der grössere Theil (entsprechend ca. 6—7 Grm. ursprünglicher Substanz) ins Azotometer gebracht und mit Bromlauge geschüttelt, nachdem wie gewöhnlich auf 10 CC. eingestellt war. Schon nach 5 Minuten war eine Volumenverminderung von 2,2 CC. eingetreten, die sich in 15 Minuten auf 3,3 CC. steigerte. Jedenfalls ist diese so schnelle Absorption dadurch zu erklären, dass durch das Kochen die Substanz aufgelockert und daher um so leichter angreifbar geworden war.

VII. Diese letzten Versuche beweisen unzweifelhaft, dass das Azotometer bei Moorboden (überhaupt humusreichen Bodenarten) zur Bestimmung des ammoniakalischen Stickstoffs durchaus nicht anwendbar ist. Bei andern Bodenarten kann es vielleicht ohne Bedenken benutzt werden; wenigstens ergaben zwei Versuche mit einer Erdprobe, die einmal (a)

etwas zugemischtes schwefelsaures Ammoniak enthielt, das andere Mal (b) sich in rohem Zustande befand, Resultate, welche mit den durch Kochen mit Magnesia usta erhaltenen vollkommen übereinstimmten:

a) Angewandte Substanz = 5 Grm. Niveau des Wassers in der graduirten Röhre wieder auf 10 CC. eingestellt. Nach 15 Minuten wurde abgelesen:

$$b = 748^{\text{mm}},$$

$$t = 14^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenzunahme $v = 4,8 \text{ CC.}$ (abgelesen 14,8 CC.),

$$\text{corr. } v = 0,15 \text{ CC.}$$

$$\text{Ges. } v = 4,95 \text{ CC.} \times 1,15774 = 5,7308 \text{ Mgrm. Stickstoff.} \\ = 0,115 \% \text{ N als Ammoniak.}$$

Durch Magnesia usta gefunden: 0,119 % N.

b) 4 Grm. Substanz ergaben nach 15 Minuten:

$$b = 744^{\text{mm}},$$

$$t = 17^{\circ} \text{ C.},$$

Volumenzunahme $v = 0,8 \text{ CC.}$ (abgelesen 10,8 CC.),

$$\text{corr. } v = 0,05 \text{ CC.}$$

$$\text{Ges. } v = 0,85 \text{ CC.} \times 1,13562 = 0,9653 \text{ Mgrm. Stickstoff.} \\ = 0,019 \% \text{ N als Ammoniak.}$$

Durch Magnesia usta gefunden: 0,017 % N.

Diese Versuche möchten genügen, um darzuthun, dass das Azotometer einerseits sehr genaue, andererseits aber wieder ganz falsche Resultate geben kann. Bei ganz reinen Ammoniaksalzen ist die Stickstoffbestimmung mit dem Azotometer jeder andern vorzuziehen, weil sie, bei ihrer leichten Ausführbarkeit, sehr scharfe Resultate liefert. Dagegen ist die Anwendung des Azotometers zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes von humosen und namentlich Moor-Bodenarten direct zu verwerfen, weil hier voraussichtlich die oben bewiesene Absorption von Sauerstoff durch die organischen Substanzen des Bodens häufig eintreten und das Resultat der Bestimmung zu niedrig ausfallen lassen wird. Inwiefern eine Vorsicht bei dem Gebrauch des Azotometers auch bei humusärmeren Bodenarten gerathen ist, mag dahingestellt bleiben; in vielen Fällen wird das Instrument gewiss richtige Resultate geben, für andere Fälle ist aber die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass es zu niedrige Zahlen liefern kann.

Nachträglich mag noch bemerkt werden, dass das Azotometer bei der Untersuchung von schwefelsaurem Ammoniak, welches durch stickstoffhaltige Destillationsproducte verunreinigt war, höhere Zahlen gab als

die Verbrennung mit Natronkalk; besonders bei längerem Stehen trat die Volumenvermehrung ein. Möglicherweise hat die Bromlauge hier auch den in den Verunreinigungen enthaltenen Stickstoff frei gemacht, während derselbe bei der Verbrennung mit Natronkalk nicht in Form von Ammoniak entwickelt wurde und daher verloren ging. —

Laboratorium der Versuchs-Station Halle a. d. S., 25. April 1876.

Ueber das Aufschliessen von Silicaten.

Von

C. Stöckmann.

Das Aufschliessen von Silicaten ist eine Arbeit, die sich fast in jedem analytischen Laboratorium täglich wiederholt. So einfach diese Operation nun auch ist, so lästig ist im Allgemeinen doch das Herausbringen des geschmolzenen Kuchens aus dem Tiegel. In den Lehrbüchern findet man wohl allgemein die Regel angegeben, den noch heissen Tiegel auf eine kalte Eisenplatte zu stellen und mündlich wird den Studirenden gewöhnlich die Regel ertheilt, den noch heissen Tiegel in ein Gefäss mit heissem Wasser zu tauchen. Die erste Regel versagt häufig und die letzte ist mit grosser Gefahr für den Platintiegel verknüpft, deshalb findet man dieselbe auch nirgendwo gedruckt, sondern sie scheint sich nur durch mündliche Ueberlieferung fortzupflanzen. Es gibt Platintiegel, welche die Procedur des Wasserabkühlens vollständig aushalten, ohne auch nur die geringste Beschädigung zu erleiden; ich habe aber auch gesehen, wie einem Chemiker der Tiegelboden vollständig diametral riss, von einem Ende des Bodens bis zum andern, während ein zweiter bei dieser plötzlichen Abkühlung ebenfalls einen, wenn auch nur kleinen Riss bekam. Beide Tiegel waren natürlich unbrauchbar geworden. Der erste Tiegel war nota bene höchstens 8 Tage im Gebrauch.

Ich werde nun im Folgenden ein Verfahren mittheilen, welches niemals versagt und für den Tiegel absolut ungefährlich ist.

Was zunächst den Tiegel anbetrifft, in welchem der Aufschluss gemacht werden soll, so bemerke ich, dass man zweckmässig dafür sorgt, dass derselbe so viel wie möglich frei von Beulen ist; sind welche vorhanden, so klopfe man dieselben auf irgend eine Weise heraus, am besten über einer Form. Uebrigens schützt man den Tiegel vor Beulen, wenn