

Über die Bestimmung des Wassers, des Humus,
des Schwefels, der in den colloidalen Silikaten
gebundenen Kieselsäure, des Mangans u. s. w.
im Ackerboden.

Von

Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELLEN-Leiden.

Im Folgenden gebe ich eine kurze Übersicht der von mir befolgten Methoden, insoweit sie von den bekannten abweichen, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der dabei gemachten Erfahrungen.

Der Wassergehalt, sogenanntes hygroscopisches Wasser.

Die Ackererde enthält colloidalen Humus und colloidales Silikat. Die Art und Weise, wie colloidale Substanzen Wasser absorbiert halten, habe ich schon an anderer Stelle ausführlich behandelt.¹⁾

Indem ich darauf zurück verweise, hebe ich hier hervor, dass die Colloide das Wasser mehr oder weniger zurückhalten, in Abhängigkeit: 1^o von der Zusammensetzung und von dem molecularen Gleichgewichtszustande desselben, 2^o vom Druck des Wasserdampfes des Raumes, 3^o von der Temperatur — und zwar geschieht dies in Mengenverhältnissen, die keiner chemischen Formel entsprechen. Bei jeder Temperatur ist also die

¹⁾ Sur la nature des Colloïdes et leur teneur en eau. Recueil des Trav. chem. des Pays-bas 1888. page 1—87.

Menge absorbierten Wassers verschieden, die das Colloid in mit Wasserdampf gesättigtem Raume festhalten kann, und womit sie dann gesättigt ist. Bei jeder Temperatur ist also auch die Menge Wassers verschieden, die es im teilweise mit Wasser gesättigten Raum, oder die es im trocknen Raum absorbiert hält, sobald Gleichgewicht eingetreten ist.

Die Menge Wasser, die lufttrockene Erde also bei 100° abgibt, hat keine besondere Bedeutung. Ausser der Bestimmung der Menge Wassers, die die Erden in ihrer natürlichen Lage bei gewöhnlicher Temperatur kapillar aufgesogen halten kann, sollte noch die Bestimmung der Wassermenge, welche sie aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum bei verschiedenen Temperaturen aufnimmt, von Interesse sein.

Es folgt daraus, dass es keinen besonderen Wert hat, die Zahlen der Analyse auf bei 100° oder 110° getrocknete Erde zu berechnen. Ich habe es vorgezogen, zum Vergleichungspunkt zu wählen: die über Schwefelsäure getrocknete Erde; also den Punkt, bei welchem die Dampfspannung des Wassers in der Erde bei $\pm 15^\circ$ sich Null nähert.

Das Wasser, das dann noch in der Erde zurückbleibt, habe ich als stark gebundenes Wasser bezeichnet. Hierüber weiter unten.

Der Humusgehalt.

Dieser ist erhalten durch Multiplikation des Kohlenstoffgehaltes mit dem Faktor von Wolff: 1.724. Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasser (dass dem Wasserstoff des Humus entsprechende und das stark gebundene Wasser), sowie der Glühverlust geschah im offenen Elementaranalysen-Rohr im Sauerstoffstrom; die Stickstoffbestimmung nach DUMAS.

Der Kohlenstoffgehalt wurde bei Erden, die kohlen-sauren Kalk enthalten, abgeleitet aus der Kohlensäure, die vom Kaliapparat aufgenommen (a), aus der in der Erde zurückgebliebenen Kohlensäure (b) (welche letztere nachher bestimmt wurde), und aus der besonders bestimmten Kohlensäure (c) aus den Carbonaten der Erde. Für jede Bestimmung wurden 5—3 g Erde genommen, weil bei kleineren Mengen die Fehler der Analysen das Resultat zu stark beeinflussen. Der Kohlenstoff wurde dann berechnet nach der Formel: Kohlenstoff $\rightarrow \frac{3}{11} (a + b - c)$.

Die Kohlensäure der Karbonate.

Aus den folgenden Bestimmungen hat sich ergeben, dass es nötig ist, die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur auszutreiben, da bei dem Erhitzen bis zum Sieden Kohlensäure aus dem Humus gebildet wird¹⁾. Die meisten Kohlensäurebestimmungen, wie auch die früher von mir angestellten, haben dadurch wohl eine zu hohe Zahl ergeben.

So gab z. B. die vulkanische Erde auf Deli, welche 5% Humus enthält:

	I
bei + 15°	0.01 pCt. CO ₂
„ Siedehitze (erste Anal.)	0.64 „ „
„ „ (zweite „)	0.56 „ „

Diese Erde enthält also keine Karbonate, und die bei Siedehitze gefundene Kohlensäure muss aus den Humussubstanzen gebildet sein durch Einwirkung der verdünnten Säure.

Ein schwerer Thon (3 g) mit 6.9% Humus ergab:

bei + 15°	3.60 pCt. CO ₂	}	Auf einmal bestimmt beim Kochen 4.29 pCt. CO ₂ .
bei 100° (ohne Kochen) noch	0.53 „ „		
beim Kochen	0.11 „ „		
Zusammen	4.24 pCt. CO ₂		

Ein dritter Versuch mit einem leichten Thone (5.5 g), der 3.2 pCt. Humus enthielt, ergab:

bei 15°, nachdem so lange Luft durchgeleitet war, dass das Gewicht der Absorptionsröhren konstant blieb,	5.9 pCt. CO ₂
bei Kochhitze	noch 0.43 „ „
bei fortgesetztem Kochen	„ 0.2 „ „
Idem	„ 0.07 „ „

Die bei Siedhitze aus humushaltigen Erden erhaltene Kohlensäure darf also nicht unbedingt als Kohlensäure der Karbonate in Rechnung gezogen werden.

¹⁾ In einem möglichst kleinen Kölbchen wurde die Erde bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Citronensäure behandelt, und das austretende Gas durch Schwefelsäure getrocknet und aufgefangen durch Natronkalk; hinter diesem befand sich ein Röhrchen mit Glasstücken, mit Schwefelsäure befeuchtet, welches den aus dem Natronkalk mitgenommenen Wasserdampf zurückhielt. Ein Strom von ungefähr 1 Liter CO₂-freier Luft war genügend, um alle CO₂ auszutreiben, wenn die Bestimmung bei der gewöhnlichen Temperatur stattfand. Ein Kontrollversuch mit einer bekannten Menge Soda wurde angestellt.

Der Glühverlust.

Nur bei Erden, die keine Karbonate und keine Chlorure und Sulfure enthalten, kann der Glühverlust als die Summe des Humus + Wassers betrachtet werden.

Durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak darf die Korrektion für die ausgetriebene Kohlensäure nicht ausgeführt werden, wie es bis jetzt Gebrauch war. Denn erstens nimmt die geglühte Magnesia, wenn sie ihre Kohlensäure verloren hat, diese nicht oder nicht vollständig wieder auf, und können zweitens Umsetzungen mit den Chloruren stattfinden; drittens wird der Kalk aus dem Humat. dabei zu kohlensaurem Kalk. Chlorure können sich beim Glühen verflüchtigen, oder oxydiert werden. Die aus Sulfuren gebildete Schwefelsäure kann Kohlensäure austreiben; des weiteren nimmt das Eisen des Pyrits Sauerstoff auf. Alle diese Wirkungen machen die Zahl des Glühverlustes sehr fehlerhaft.

Ich habe darum, beim Meeresschlick, die Erde nach der Elementar-Analyse gewogen, und darin nebst CO_2 , noch Cl und SO_2 bestimmt. Die Vergleichung dieser Bestimmungen mit denen in der ursprünglichen Erde von CO_2 , Cl, SO_2 und S (des Pyrits), ergaben die nötigen Korrekturen, nämlich: für die Gewichtszunahme durch Oxydation von S und Fe, und für die Gewichtsabnahme durch die Verflüchtigung von NaCl, von S und von CO_2 aus den Karbonaten. Eine Spur Chlor wird als Eisenchlorid verflüchtigt, jedoch das Mol-Gewicht des NaCl (58,5) ist fast nicht verschieden von der äquivalenten Menge Fe_2Cl_6 (54.1). Auf diese Weise bleibt freilich die Bestimmung des Glühverlustes des Meeresschlicks weniger genau, als die von Erden, die frei von Karbonaten und Sulfuren sind, und die, wie es bei gewöhnlichen Ackererden der Fall ist, nur geringe Mengen Chlorure und Sulfate enthalten; sie ist jedoch möglichst korrigiert.

Das stark gebundene Wasser.

Das Wasser, das noch bei $+15^\circ$ im trocknen Raum in der Erde verbleibt, ist grösstenteils von dem Colloiden-Komplex gebunden; für einen sehr kleinen Teil kann es in den krystallinischen Silikaten der Erde vorkommen.

Ich habe es als „stark gebundenes Wasser“ bezeichnet.

Die Bestimmung desselben bietet natürlich Schwierigkeiten, und lässt keine grosse Genauigkeit zu. Ich leite die Menge

ab: einerseits aus der Differenz zwischen Glühverlust und dem (aus dem Gehalt an Kohlenstoff) berechneten Humus, — andererseits aus der Differenz zwischen dem bei der Elementar-Analyse erhaltenen Wasser, und dem Wasser, welches dem berechneten Wasserstoff des Humus entspricht.

Wenn der Wasserstoffgehalt des Humus richtig angenommen ist, und durch den Faktor 1.724 nicht ein zu grosser Fehler eingeführt wird, müssen beide Differenzen übereinstimmen. Umgekehrt würde man aus der Differenz zwischen dem gefundenen Wasser und dem berechneten Gehalt an stark gebundenem Wasser, den Wasserstoffgehalt des Humus berechnen können.

Der Wasserstoffgehalt der Humuskörper (bei 100° getrocknet) schwankt zwischen 4 und 5 %¹⁾ Eggerts²⁾ hat vor kurzem in Humussubstanzen, die er aus 13 Böden erhielt, (indem er sie erst mit schwacher Salzsäure auszog, dann mit Ammoniak oder Kalilauge, und diesen alkalischen Auszug mit Säure fällte) gefunden 4,3 bis 6,6 % H.

Es hat sich bei meinen Analysen herausgestellt, dass bei fünf der untersuchten Boden eine gute Übereinstimmung bekommen wurde, wenn für den Schwefelsäure-trocknen Humus ein Wasserstoffgehalt von 5 % angenommen wurde, wie aus dem Folgenden sich ergibt:

Vulkan. Thon Deli (I)
Elementar-Analyse
2.94³ pCt. C
14.78⁷ " H₂O
0.28⁸ " N
17.54 " Glüh-
verlust

Erste Berechnung:

Glühverlust 17.54 pCt.
2.94³ Kohlenst. \times 1.724 = 5.07 " Humus.
Also berechnet 12.47 pCt. stark geb. Wasser.

Zweite Berechnung:

5.07 Humus \times 5 pCt.
Wasserstoff = 0.25³ pCt. Wasserstoff im Humus
entsprechend 2.28 pCt. Wasser.
Wasser gefunden . 14.79 " " "
Also berechnet 12.51 pCt. stark geb. Wasser.

Dritte Berechnung:

Stark gebundenes Wasser . . . 12.47 pCt.
Wasser aus dem Wasserstoff des
Humus 2.28 " "
Zusammen 14.75 pCt. Wasser.
Gefunden 14.79 " "

¹⁾ S. MULPERS Chemie der Ackererde Bd. I Abschnitt III (Holländische Ausgabe). Die organischen Substanzen im Boden.

²⁾ BIERDERMANN'S C. Bl. Agr. Ch. 1889, S. 79.

Auf dieselbe Weise wurden bei den drei anderen vulkanischen Thonen, und bei dem gewöhnlichen alluvialen Thon aus Rembang (bei dem Fluss der Kening) gefunden:

	Delt I.	Delt II.	Gondang Legie.	Sirka Anjar.	Rembang.
pCt. Wasser:					
Berechnet	14.7 ⁵	7.7 ⁴	8.0 ⁶	4.9 ⁰	6.0 ¹
Gefunden	14.7 ⁹	7.6 ³	8.0 ⁵	4.7 ⁰	6.0 ⁰
Differenz	+ 0.0 ⁴	+ 0.11	- 0.0 ¹	+ 0.2	+ 0.0 ¹

Dagegen beim Seeschlick, der unter Wasser liegt, oder erst neuerdings von dem Wasser frei gekommen ist (der Boden des Y war noch mit Seewasser getränkt, als ich die Proben sammelte) musste ich einen höheren Wasserstoffgehalt annehmen, nahe an 6 %. Die Berechnung ergibt dann:

pCt. Wasser:	Seeschlick aus dem Y. (Schwerer Thon.)	Seeschlick aus dem Zuiderzee. (Leichter Thon.)
Berechnet	8.6 ¹	3.71
Gefunden	8.5 ⁷	3.57
	+ 0.0 ⁴	0.1 ⁴

Diese Berechnung ist freilich innerhalb einiger Zehntel Prozente unsicher, weil die Zahl des Glühverlustes korrigiert werden muss (siehe oben Seite 280), und die Fehler in den beiden Bestimmungen von Cl, von SO₃, von S, von CO₂, sich also in dieser Zahl anhäufen.

Trotz dieser Ungenauigkeit stellt es sich sicher genug heraus, dass die organischen Bestandteile einer unter Wasser verkehrende Erde wasserstoffreicher sind, als in einer der Luft ausgesetzten und kultivierten Ackererde, wie zu erwarten war.

Die Schwefelsäure und der Schwefel.

Die Bestimmung der Schwefelsäure bietet verschiedene Schwierigkeiten. Ein kleiner Teil kann als in Wasser unlösliches Sulfat anwesend sein. Weiter kommt immer etwas Schwefel in dem organischen Komplex vor.

Wenn man die Erde mit Wasser auszieht, dann kann darin die Schwefelsäure nur dann bestimmt werden, wenn nur eine Spur Humussubstanz mitgelöst ist. Ist dagegen viel Humussubstanz, und ist Eisenoxyd in der Lösung — wie dies beim salzsauren Auszug der Fall ist — dann müssen beide

entfernt werden, sonst ist die Bestimmung durchaus ungenau. Durch Schmelzen des Rückstandes der Lösung mit Na_2CO_3 und etwas Salpeter wird die organ. Substanz vernichtet und nach Behandlung mit Wasser das Eisenoxyd abgeschieden; wenn jedoch Schwefel in der gelösten organischen Substanz anwesend ist, wird dieser zu SO_3 oxydiert. Die Bestimmung der Schwefelsäure und des Schwefels bleibt dadurch, sei es auch in geringem Maasse, ungenau. Ich fand zum Beispiel in einem Java-Thon, der reich war an CaCO_3 , und also wohl kein basisches Ferrisulfat enthielt:

		pCt.	
Ausgezogen:			
	Kalt mit sehr schwacher Salzsäure	0.04 SO_3	
} auflegend:	{ Kalt mit konzentr. Salzsäure, die Lösung eingedampft und mit Soda und Salpeter geglüht Mit Königswasser zur Oxydation des Schwefels, die Lösung eingedampft und mit Soda und Salpeter geglüht	0.07 SO_3	} zusammen 0.2 SO_3 .
		0.14 SO_3	
	Gleich mit Königswasser u. s. w.	0.2 SO_3 .	
	Glühung im Tiegel mit Soda und Salpeter	0.16 SO_3 .	

Die Differenz zwischen 0.04 und 0.07 % kann dem Schwefel zugeschrieben werden, der in organischer Substanz, welche durch die konzentrierte Salzsäure gelöst war, vorhanden war. Die Menge ist aber zu gering, um daraus einen sicheren Schluss zu ziehen. Möglich bleibt es, dass die sehr schwache Salzsäure nicht alles Sulfat gelöst hat. Die Menge des in organischer Substanz gebundenen Schwefels soll also ungefähr betragen:

$$\frac{0.2 - 0.07}{80} \times 32 = 0.05 \text{ pCt. S.}$$

Die Bestimmung des Schwefels in der Erde Deli I (S. 258) wurde mit noch grösserer Genauigkeit nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt. Die benutzten Mengen Salzsäure, Salpetersäure, Soda wurden abgemessen oder abgewogen (wie dies auch bei den oben mitgetheilten Analysen geschah), und ein darin bestimmter sehr geringer Gehalt von SO_3 in Abzug gebracht.

Bei den Analysen *a*, *b*, *c* enthielten die Lösungen nur wenig Humussubstanz. Nach Abscheidung der Kieselsäure wurden Fe_2O_3 und Al_2O_3 mit Soda bei Kochhitze entfernt, und im angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt und diese erst nach 2 Tagen abfiltriert. Da der colloïdale Niederschlag von Fe_2O_3 und Al_2O_3 noch SO_3 zurückhalten kann,

wurde er wieder gelöst und mit Chlorbarium mehrere Tage hingestellt.¹⁾

Bei den Analysen *f* und *g* wurde die Substanz in einem Verbrennungsrohr mit einem Überschuss von Soda gemischt und eine lange Schicht Soda vorgelegt. Die Erhitzung fand in einem Strom Sauerstoff statt und wurde nicht so hoch getrieben, dass das Glas angegriffen war.

Bei der Analyse *d* und *e* wurde die Erde im Platintiegel mit Soda und Salpeter gemischt und in einem Muffelofen bei schwacher Rotglut erhitzt. Ein Kontrol-Versuch ergab, dass auf diese Weise keine SO_3 aus dem Leuchtgase aufgenommen wurde.

Alle Eindampfungen der Lösungen fanden in Platinschalen statt auf dem Wasserbade, nie auf der freien Leuchtgasflamme.

	Ver- suchs- menge	Bestimmungs-Methode	% SO_3	
a)	5 g	Auszug mit Wasser " nachher mit sehr verd. Salzsäure	0.027 0.031	} 0.058 im Mittel 0.064 %
b)	10 g	Auszug mit kalter Salzs. (1 auf 3 Wasser)	0.070	
c)	5 g	Auszug mit Königswasser	0.140	} im Mittel 0.128 %
d)	5 g	Erhitzung mit Soda u. Salpeter im Tiegel	0.125	
e)	5 g	Idem	0.142	
f)	10 g	Im Verbrennungsrohr mit Soda; Strom Sauerstoff	0.106	
g)	10 g	Idem	0.123	

Also war gefunden:

SO_3 im Ganzen 0.12⁸

SO_3 als Sulfat 0.06⁴

Also aus Schwefel gebildet. $0.06^4 \text{SO}_3 = 0.02^5 \text{S}$.

Wenn man annehmen darf, dass kalte verdünnte Salzsäure alle Sulfate, auch das möglich an Eisenoxyd gebundene,²⁾ aus

¹⁾ Ausserdem wurden Kontrol-Analysen gemacht mit einer Lösung, die 4 mg SO_3 enthielt:

	Gefunden:
nach Versetzen mit 150 mg Eisenoxyd	3.8 mg SO_3
" " " 20 g Soda	4.2 " "
" " " 500 mg Alaunerde	4.2 " "

²⁾ Die Erde Dell I enthält keinen kohlen-sauren Kalk.

der Erde zu lösen vermag, dann enthält die Erde Deli I, die geringe Menge von 0.02 bis 0.03 % Schwefel, welche ohne Zweifel in der organischen Substanz gebunden ist.¹⁾

Die Kieselsäure und die Alaunerde in dem colloidalen Silikat.

Ich habe versucht durch Anwendung der folgenden Methode die Kieselsäure zu bestimmen, welche bei der Zersetzung des colloidalen Silikates durch Salzsäure und durch Schwefelsäure frei wird. Es ergab sich mir, dass der Hydrogel von Kieselsäure, selbst nachdem er getrocknet oder kurz gegläht war, beim Schütteln mit verdünntem Kali (ich benutzte Kalilösung von 1.05 S. G.)²⁾ bei 50°, schon innerhalb 5 Minuten ganz gelöst wird:

Bei gewöhnlichen Thonen wird das Silikat dadurch nicht oder nur wenig angegriffen, auch keine freie Kieselsäure gelöst. So erhielt ich:

Leichter Thon aus dem Zuiderzee.	Gelöst	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1. Behandlung mit verdünnter Essigsäure, um die Salze zu entfernen,	0.07 pCt.	0.08 pCt.
2. danach mit verdünntem Kali (5 Minuten bei 50°)	Spur	0.08 „

Auf diese Weise wurden die Erden nach der auffolgenden Behandlung mit Salzsäure verschiedener Stärke, und dann mit Schwefelsäure, jedesmal mit verdünntem Kali behandelt. Selbstverständlich konnten in diesen Auszügen nur SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ bestimmt werden; die übrigen Bestandteile wurden aus anderen Portionen Erde, unter denselben Umständen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausgezogen, bestimmt. Es ergab sich, dass die Kieselsäure, welche aus dem colloidalen Silikat abge-

¹⁾ BERTHELOT fand in seiner Versuchs Erde eine grössere Menge Schwefel neben einer gleichen Menge Schwefelsäure:

0.045 pCt. SO₂

0.122 „ S.

Ann. d. Ch. et d. Ph. 1888. J. XV. p. 124.

²⁾ Ein geringer Gehalt an Al₂O₃ und SiO₂ in dem Kali wurde bestimmt und immer in Abzug gebracht. Bei dieser Bestimmung wurde der Versuch (Schütteln bei 50° u. s. w.) in denselben gläsernen Kolben ausgeführt, wie bei den Bestimmungen in den Erden.

schieden wird, sich in verdünnter Salzsäure nur zum Teile löst, um so weniger je nachdem die Salzsäure stärker ist, z. B.

	Auffolgende Behandlung mit:	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Schwerer Y-Thon.	verdünnter Salzsäure	1.65	1.27
	verdünntem Kali	0.21	2.19
	starker Salzsäure	1.28	0.31
	verdünntem Kali	0.2	7.98
Leichter Thon aus dem Zuiderzee.	verdünnter Salzsäure	0.85	0.95
	verdünntem Kali	Spur	1.45
	starker Salzsäure	1.73	0.3
	verdünntem Kali	Spur	4.5

Die vulkanischen Thone werden freilich durch verdünntes Kali stark angegriffen, so dass man die Zusammensetzung des Colloid-Silikat ebensogut durch nachfolgende Extraktion mit Salzsäure, wie mit Kali, erzielen kann.

Wenn in den Kaliauszügen Eisenoxyd gefunden ist, so ist das leicht zu erklären. Die gelösten Humussubstanzen bringen Eisenoxyd in alkalische Lösung¹⁾.

Bei der Bestimmung der Kieselsäure und der Alaunerde wurden immer die organischen Substanzen durch Erhitzen des Rückstandes der Lösungen in einer Platinschale mit Schwefelsäure zerstört.

Dabei wird die Kieselsäure vollständig oder fast vollständig von der Alaunerde geschieden, wenn der Rückstand wieder in Salzsäure gelöst wird. Bei dem Auszug mit Kali bildet sich Kaliumbisulfat, und dadurch wird die organische Substanz am bequemsten und schnellsten zerstört.²⁾

Die Kieselsäure wurde immer mit F1H auf ihre Reinheit geprüft. Bei den Bestimmungen der Alaunerde und Kieselsäure in den salzsauren Auszügen, die für die Bestimmungen der alkalischen Basen dienten, wurden die abgeschiedene und ge-

¹⁾ Siehe meine Abhandlung. „Die Absorptionsverbindungen“ in dieser Zeitschrift Bd. 35 Seite 113 und 114.

²⁾ Das Kaliumbisulfat ist denn auch neuerdings von GUNNING (Recueil des Travaux Chimiques des Pays-bas. 1889. p. 254) bei der KJELDAHL'SCHEN Stickstoff-Bestimmung empfohlen als am schnellsten zum Ziel führend, was ich bestätigen kann.

wogene Kieselsäure mit FlH und H_2SO_4 behandelt — was nicht zu vernachlässigen ist — und im Rückstand die kleinen Mengen Al_2O_3 bestimmt. Bei genauen Arbeiten muss auch im Gemisch von Al_2O_3 und Fe_2O_3 einem etwaigen Gehalt an Kieselsäure nachgeforscht werden.¹⁾

Die alkalischen Basen.

Die Trennung derselben von den alkalischen Erden geschah nach der Methode DEVILLE (mit Oxalsäure), wobei etwa anwesende Schwefelsäure vorher mit Chlorbarium ausgefällt wurde. Spuren Alaunerde und MnO , kamen bei der Trennung von BaO , CaO und MgO zu Tage. Korrekturen für einen minimalen Gehalt der Oxalsäure an Kalk und Kali, und für die geringe Menge Magnesia, die bei den Alkalien zurückbleibt, wurden angebracht.

Mangan.

Die Bestimmung des Mangans neben Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , u. s. w. bietet eigentümliche Schwierigkeiten. In den gewöhnlichen alluvialen Thonen ist dessen Menge verhältnismässig gering, und habe ich die Bestimmung vernachlässigt. In den vulkanischen Thonen fand sich die Menge im Verhältnis zum Kalk und Magnesia bedeutender. Ich bestimmte sie daher noch einmal besonders in einer ziemlich grossen Menge Erde — 6 Gramm — nach der Methode von CARNOT.²⁾ Bei vorläufiger Prüfung fand ich diese Methode bequemer und auch besser, als die von SCHNEIDER³⁾ mit dem braunroten Bismuthperoxyd

¹⁾ Die von den alkalischen Basen getrennte Al_2O_3 und Fe_2O_3 (nach der Methode DEVILLE, oder unter den bekannten Vorsorgen durch Ammoniak) wurde: entweder in zwei Portionen geteilt, in der einen die Korrektur für SiO_2 ausgeführt, in der zweiten Al_2O_3 und Fe_2O_3 nach geprüfter Methode bestimmt — oder die Korrektur für SiO_2 ausgeführt, und dann das stark geglühte (sonst wird noch Wasser zurückgehalten) und gewogene Gemisch von Al_2O_3 und Fe_2O_3 durch Schmelzen mit Soda wieder in Salzsäure löslich gemacht und in dieser Lösung das Eisen bestimmt. Zur Bestimmung des Eisens wurde immer die Methode OUDEMANS angewandt.

²⁾ C. R. 1888. Vol. 107 p. 999 et 1150.

³⁾ Monatsh. f. Ch., B. 9 Heft 3 (1888).

(ungefähr Bi_2O_4). Der salzsaure Auszug der Erde wurde eingedampft und mit Kaliumbisulfat erhitzt, um die organische Substanz zu vernichten, und die neutralisierte Lösung des Rückstandes mit 20 cc Wasserstoffperoxyd-Lösung und 30 cc Ammoniak gefällt. Das farblose Filtrat gab mit Salpetersäure und Bismuthperoxyd keine Spur Reaktion mehr auf Mangan. Der Niederschlag, durch Decantation ausgewaschen, wurde in dem Kohlensäure-Apparat (siehe oben S. 279) übergebracht und mit Oxalsäure und verd. Schwefelsäure behandelt. Aus der erhaltenen CO_2 liess sich das Mangan berechnen, unter der Annahme CARNOT'S dass dem Niederschlag die Formel Mn_6O_{11} zukommt. Auf diese Weise wurde erhalten:

im Auszug mit verd. Salzsäure von 1.04 SG ($\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt)	0.27
darauf im Auszug mit konz. Salzsäure (1 Stunde bei Kochhitze)	0.11
Zusammen	<u>0.38 pCt</u>

Leiden, 1. Dezember 1889.