

Ueber die Bedeutung und die Methode der chemischen Bodenanalyse mit starker heißer Salzsäure.

Von Dr. D. J. Hissink. Direktor der Kgl. Holländischen Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Wageningen (Holland).

Die verschiedenen Mitteilungen des Vorsitzenden der Kommission für die chemische Bodenanalyse, Prof. Dr. A. J. von Sigmund, sowie die Briefe von Hilgard vom 19. Juli 1912 und Vesterberg vom 16. September 1913¹⁾, haben mir Veranlassung gegeben, den Teilnehmern der vom 23.—24. April 1914 in München abgehaltenen Versammlung der internationalen Kommission für die chemische Bodenanalyse, einige kurze Bemerkungen über die Methode der Bodenanalyse mit starker heißer Salzsäure zukommen zu lassen. Nachfolgender Aufsatz enthält nun diese Bemerkungen in etwas abgeänderter und ausführlicher Form. Außerdem habe ich mir erlaubt, hier nochmals meine Stellungnahme zur Frage desjenigen Unterteils der chemischen Bodenanalyse, welcher die Bestimmung der in heißer starker Salzsäure löslichen Bodenbestandteile beabsichtigt, zum Ausdruck zu bringen.

In erster Linie muß ich protestieren gegen die Annahme Hilgard's, als hätte ich nur vorgeschlagen, die „solubility of soil ingredients in successively stronger or weaker acids“ zu bestimmen. Die Methode von van Bemmelen beabsichtigt die Trennung der Bodenkomplexe A und B, bzw. der in starker Salzsäure und starker Schwefelsäure löslichen. Der Vorschlag, den Boden nach dieser Methode zu behandeln, war der Grundgedanke meiner „Bemerkungen“ vom 27. April 1911.²⁾

Ich habe dann allerdings betont, daß es weiter von besonderer Wichtigkeit wäre, auch das Verhalten des Bodens bei wiederhol-

¹⁾ Siehe diese Mitteilungen, Band IV, Seite 316.

²⁾ Siehe diese Mitteilungen, Band III, Seite 297.

ten Extraktionen mit verdünnter Salzsäure zu ermitteln, und zwar aus folgenden Gründen. Erstens ist es wichtig zu wissen, wie stark das leichter lösliche Silikat (und Humat) mit alkalischen Basen gesättigt und wie stark diese Basen gebunden sind (siehe van Bemmelen, L. Versuchsstationen, Bd. 37, S. 357 ff.), und zweitens kann wiederholte Extraktion mit Salzsäure von steigender Stärke und Temperatur wichtige Tatsachen betreffs der Zusammensetzung des Komplexes A zu Tage fördern. Natürlich darf nie außer acht gelassen werden, daß dieser Komplex A kein Gemisch von chemischen Individuen ist. So hat sich bei vielen Untersuchungen gezeigt, daß das Fe_2O_3 schon größtenteils von verdünnter Salzsäure gelöst wird, also hauptsächlich in dem leicht zersetzbaren Teil des Komplexes A gebunden ist. Weiter hat van Bemmelen konstatiert, daß der leicht lösliche Teil vieler teilweise lateritisierter Böden einen sehr basischen Komplex enthält (L. Versuchsstationen, Bd. 27 (1890) S. 264).

Auf Grund dieser Erwägung kam ich dann zu der Schlußfolgerung, daß die ausführliche chemische Bodenanalyse, welche in erster Linie die Charakterisierung der Bodentypen beabsichtigt, nicht auf die Behandlung des Bodens mit starker Salzsäure beschränkt bleiben darf. Für das Verfahren der wiederholten Extraktionen mit Salzsäure verschiedener Stärke brauchen natürlich keine einheitlichen Methoden festgestellt zu werden.

Es handelt sich also für die Folge hier um die Vereinbarung der Behandlung des Bodens mit starker, heißer Salzsäure.

Für die Behandlung des Bodens mit Salzsäure muß eine Vereinbarung getroffen werden, über die folgenden Punkte:

1. die Stärke der Säure und die Temperatur des Kochens;
2. die Dauer des Kochens;
3. die Anzahl ccm Säure, welche pro g Boden zur Verwendung kommen.

Um über diese Punkte eine Vereinbarung treffen zu können, müssen wir uns zunächst über das Ziel der Behandlung mit starker, heißer Salzsäure klar werden. Trotz der Besprechungen im Jahre 1910 in Stockholm scheint dies noch nicht der Fall zu sein. Es ist hier nicht der Ort, die ganze grundsätzliche Frage wieder aufzurollen; es sei daher nur in aller Kürze auf das folgende hingewiesen.

Die Bedeutung der chemischen Bodenanalyse mit heißer, starker Salzsäure.

In erster Linie beabsichtigt die ausführliche Bodenanalyse, wovon die Behandlung mit starker, heißer Salzsäure ein Unterteil ist, die Charakterisierung der Bodentypen und zwar in solcher Weise, daß die untersuchten Bodentypen jedem, er sei Geologe oder Land- oder Forstwirt, klar und deutlich vor Augen stehen. Die Gesamtanalyse des Bodens, also die bekannte Bauschanalyse, genügt hier nicht. Was die Methode van Bemmelen auf diesem Gebiet leisten kann, wird jedem, der die Arbeiten von van Bemmelen studiert hat, bekannt sein.²⁾

In zweiter Linie beabsichtigt die Behandlung mit Salzsäure eine Trennung in das, was van Bemmelen bald die kolloiden und nicht-kolloiden, bald die verwitterten und unverwitterten Bodenbestandteile genannt hat. Es braucht nicht ausdrücklich betont zu werden, daß eine Methode, welche die obenerwähnte Trennung durch Behandlung mit starker heißer Salzsäure zu erreichen versucht, nur von annäherndem Wert sein kann. Sie versagt sogar völlig, wenn viele in starker heißer Salzsäure leicht löslichen Mineralfragmente im Boden vorhanden sind. Ist dies jedoch nicht der Fall, wie z. B. in den holländischen Böden, deren unverwitterte Mineralien hauptsächlich aus den in heißer starker Salzsäure sehr schwer löslichen Feldspäten und Glimmer und dem ganz unlöslichen Quarz bestehen, so kann uns eine Behandlung des Bodens im Sinne der Methode van Bemmelen gute Dienste leisten, um einen allgemeinen Ueberblick über die Eigenschaften des Bodens zu erlangen.

Weiter sei darauf hingewiesen, daß mittels der Salzsäure-Behandlung eine, wenn auch in manchen Fällen wiederum grobe, Zerlegung des Bodens in absorptions-, resp. austauschfähige und nicht-absorptions-, resp. nicht-austauschfähige Bodenbestandteile erreicht wird. Denn eben der von Salzsäure zersetzbare Bodenkomplex ist der Sitz des Absorptionsvermögens. Wie bekannt, wird das Absorptionsvermögen der Ackererde nicht nur für Wasser, sondern auch für die wichtigsten Pflanzennährstoffe, bei der Behand-

²⁾ Siehe auch meine Stockholmer Mitteilung, Verhandlungen der 2. intern. Agrogeologenkonferenz, Stockholm 1910, S. 25—54 und auch die Verhandlung von Dr. Leopold, ebenda S. 55—68.

lung mit starker heißer Salzsäure praktisch gleich null, falls nur nach dieser Behandlung die kolloidal abgeschiedene Kieselsäure durch Lauge entfernt wird.

Daß die Kenntnis des Absorptionsvermögens der Ackererde für die ganze Düngerlehre außerordentlich wichtig ist, braucht nicht ausdrücklich betont zu werden. Und mir ist keine Methode bekannt, welche die Zusammensetzung des absorptionsfähigen Bodenkomplexes so gut bestimmt, wie die Methode van Bemmelen's, wenn diese Bestimmung auch nur von annäherndem Wert ist. Darum kann dieser Methode auch eine große Bedeutung für die land- und forstwissenschaftliche Praxis nicht abgesprochen werden.

Vielleicht wäre es noch am besten von einer Trennung in einen aktiven und einen mehr oder weniger passiven Teil des Bodens oder Bodenskelett zu sprechen, Begriffe, welche so weit mir bekannt, am ersten von G. J. Mulder⁴⁾ gebraucht worden sind. Auch Jarilow⁵⁾ unterscheidet im Boden einen unbeweglichen, passiven, für die Entwicklung des organischen Lebens auf der Erde wenig oder gar nicht berührten Teil des Bodens, den Skelettteil, und einen andern beweglichen, aktiven, am Stoffaustausch des Bodens mitwirkenden Teil. Beim heutigen Niveau des Wissens vom Boden, sagt Jarilow weiter, kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Trennung zwischen beiden nur eine annähernde ist und daß aus praktischen Erwägungen gegenwärtig die Salzsäure als das zweckmäßigste Trennungsreagenz anerkannt werden muß.

Ohne Kenntnis der Zusammensetzung des so wichtigen aktiven Bodenkomplexes A ist ein richtiges Urteil über den Faktor Boden, sei es bei pflanzenphysiologischen oder anderen Forschungen, ganz unmöglich. Eben weil wir es, was den Boden anbetrifft, mit einem Objekt zu tun haben, das chemisch und physikalisch ganz mannigfaltig zusammengesetzt und beschaffen ist, eben darum können wir uns nicht beschränken auf die Bestimmung eines kleinen Unterteils dieses Objekts, sondern müssen das ganze Objekt auf die mannigfachste Weise untersuchen. Und unter diesen Untersuchungen nimmt die Bestimmung der Zusammensetzung des Komplexes A, welcher der Sitz des Absorptionsvermögens ist

⁴⁾ G. J. Mulder, De Scheikunde der bouwbare aarde.

⁵⁾ Neue Strömungen auf dem Gebiet der Klassifikation der Böden von Dr. A. Jarilow; La Pédologie, 1912, No. 3, 61—63.

und die wichtigsten Nährstoffe absorptiv gebunden hält, ohne Zweifel eine hervorragende Stelle ein.

Drittens ist die Trennung der Bodenkonstituenten nach deren Salzsäure-, resp. Schwefelsäure-Löslichkeit und Nicht-Löslichkeit, in drei Gruppen (van Bemmelen's Komplexe A und B und die unverwitterten Mineralfragmente), obgleich diese Trennung auch nur eine annähernde ist, sehr wichtig für die Kenntnis der Verwitterungsvorgänge. Ich will mich hier darauf beschränken, auf folgende in der Zeitschrift für anorganische Chemie veröffentlichte Arbeiten van Bemmelen's hinzuweisen: Band 42 (1904), u. a. S. 282, 303 und 304; Band 62 (1909), u. a. S. 231; Band 66 (1910), u. a. S. 326.*)

Auch sei hier auf die wichtige Rolle hingewiesen, welche die sogenannten kaolinischen Silikate (besser wäre es mit van Bemmelen von Komplex B zu sprechen) nach der Ansicht von Gans in der Haushaltung des Bodens spielen (Intern. Mitt. f. Bodenkunde, Band III, Seite 546—547).²⁾

Ich meine dies alles genügt, um die Wichtigkeit einer Trennung der Bodenbestandteile in die beiden Komplexe A und B und die unverwitterten Mineralfragmente zu beleuchten.

Für die obengenannten drei Zwecke eine Vereinbarung betreffs der Salzsäure-Behandlung zu treffen, ist nicht schwer. Die Stärke und die Temperatur des Kochens müssen so gewählt werden, daß die Lösungsbedingungen bei den verschiedensten Bodenarten dieselben sind und während des Kochens konstant bleiben. Ich komme später auf diesen Punkt zurück. Wieviel ccm Säure pro g Boden zur Verwendung kommen, ist eine ziemlich konventionelle Sache. Glücklicherweise herrscht in diesem Punkte kein großer Meinungsunterschied; die meisten Forscher kochen 10 g Boden mit ungefähr 150 bis 250 ccm Säure.

Die Kochdauer darf nicht viel länger als ungefähr zwei Stunden betragen. Denn wie wir an einigen Bodenproben gezeigt haben,

*) Nachschrift, den 27. Februar 1915. Auch in den neulich erschienenen Arbeiten von Benj. F r o s t e r u s (Zur Frage nach der Einteilung der Böden in Nordwest-Europas Moränengebieten, IV) und G l i n k a (Die Typen der Bodenbildung, ihre Klassifikation und geographische Verbreitung) tritt die Bedeutung der Salzsäure-Behandlung in dieser Hinsicht deutlich zum Vorschein.

²⁾ Siehe auch G. J. M u l d e r, De Scheikunde der bouwbare aarde (1860), Vierte Deel, 258.

wird das Silikat B bei zweimaligem Kochen mit starker Salzsäure während zwei Stunden schon ein wenig zersetzt. Weiter geht aus verschiedenen Untersuchungen hervor, daß der Boden nach zweistündiger Behandlung mit heißer, starker Salzsäure sein Absorptionsvermögen praktisch verloren hat. Man kann also sagen, daß für die drei obenerwähnten Zwecke eine zweistündige Behandlung genügt.

Es ist nun noch die Frage, in wiefern vielleicht die 2-stündige Behandlung zu lange dauert. Van Bemmelen hat diese Zeit auf Grund seiner Untersuchungen gewählt, und ich will mich hier darauf beschränken, auf die diesbezüglichen Arbeiten dieses Forschers hinzuweisen, um so mehr als auch diejenigen, welche eine kürzere Kochdauer vorziehen, gegen diesen Punkt keinen Einwand erhoben haben. So schreibt z. B. Vesterberg in seinen Bemerkungen vom 16. September 1913: „Ich habe eine Stunde vorgeschlagen, „aber wenn man mit Hissink u. a. 2 Stunden kochen will, so habe ich nichts dagegen“

Bei der Behandlung mit starker, heißer Salzsäure gehen auch verhältnismäßig sehr große Mengen der für die Pflanzen wichtigen Nährstoffe, wie P_2O_5 , K_2O , CaO , usw. in Lösung. Ich habe diese Menge, im Gegensatz zu den in sehr verdünnten Säuren, wie Kohlensäure, löslichen Nährstoffen, das Grundkapital des Bodens genannt, gestehe aber von vornherein, daß dies ein relativer Begriff ist.

Die amerikanischen Forscher sind bei der Behandlung mit heißer, starker Salzsäure von dem Prinzip ausgegangen, daß der maximale Gehalt an Pflanzennährstoffen bestimmt werden soll. Sie beabsichtigen die Grenze der Löslichkeit zu erreichen, sprechen sogar von einer natürlichen Grenze (a natural limite⁷⁾) und meinen diese in einer 5-tägigen Behandlung mit Salzsäure vom S. G. 1,115 gefunden zu haben.

Eine derartige Grenze besteht jedoch nicht und kann offenbar nicht bestehen, weil bei der fortgesetzten Behandlung mit Salzsäure immer wieder neue Mengen K_2O , CaO , usw., sei es schließlich auch nur Spuren, in Lösung gehen, so lange noch unverwitterte Mineralfragmente, wie Feldspat usw. vorhanden sind.

⁷⁾ Siehe Hilgard, Soils, Seite 340 u. f.

Woher kommt es nun, daß Dr. R. H. Loughridge bei seinen Untersuchungen in den Jahren 1871 und 1872 doch eine Grenze erreicht hat? Vesterberg bemerkt in seiner Mitteilung vom 16. September 1913 (siehe diese Mitteilungen, Band IV, Seite 317), daß die von Loughridge erreichte „natural limite“ scheinbar und zufällig ist und nur vorkommen kann, wenn im Boden die unverwitterten Mineralien z. B. aus Quarz bestehen. Mir scheint es jedoch, daß Loughridge nur infolge der von ihm angewandten Methode, (siehe diesen Aufsatz Seite 7) diese scheinbare Grenze erreicht hat.

Ob wirklich bei der Behandlung mit Salzsäure während einer bestimmten Zeit eine Grenze der Löslichkeit erreicht wird, kann doch nur in einer Weise untersucht werden und zwar in der, daß der Boden nach der ersten Behandlung aufs neue mit Salzsäure gekocht wird. Man muß dabei natürlich so verfahren, daß die zweite Behandlung mit Salzsäure nicht stattfindet, bevor die saure Lösung der ersten Behandlung abfiltriert und der Rückstand zur Lösung der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure mit Lauge erwärmt ist. Daß Loughridge nicht in dieser Weise verfahren sein kann, geht deutlich daraus hervor, daß er bei einer 10-tägigen Behandlung weniger in Lösung bekommt als bei einer 5-tägigen.

Hieraus folgt, daß der Beweis für das Bestehen einer Grenze der Löslichkeit nicht von Loughridge geliefert worden ist. Ein derartiger Beweis kann ohnehin nicht erbracht werden, weil keine Grenze für diese Löslichkeit besteht.^{*)} Da also keine Grenze für die Löslichkeit der im Boden vorhandenen Nährstoffe besteht, fällt damit der Beweggrund für die 5-tägige Behandlung des Bodens mit Salzsäure fort.

An das Obenstehende anknüpfend, erlaube ich mir noch einige kurze Bemerkungen zu machen.

Wenn die Behandlung mit Salzsäure nur den Zweck hat, „ein Bild über die permanente Produktivität des Bodens“^{**)} zu erlangen, dann ist die Behandlung während 2 Stunden eben so gut imstande, dieses Bild zu geben, als eine 5-tägige Behandlung. Wenn man aber unter Grundkapital des Bodens ganz entschieden diejenigen

^{*)} Siehe auch zum Ueberfluß die von Rindell in München mitgeteilten Analysenresultate.

^{**)} Siehe dritte Mitteilung von v. Sigmund (Int. Mitt. f. Bodenkunde, Bd. IV, Seite 306 u. f.).

Mengen Nährstoffe verstehen will, welche im Maximum bei einer fortgesetzten Behandlung mit heißer starker Salzsäure in Lösung gehen können, dann muß zugegeben werden, daß diese Größe nichts anders sein kann als die im ganzen vorhandene Menge des betreffenden Nährstoffes, welche natürlich am schnellsten und am einfachsten von der B a u s c h analyse ermittelt wird.

Hier muß jedoch sofort zugefügt werden, daß das, was hier für die Behandlung mit starker Salzsäure in der Kochhitze gesagt worden ist, eben so gut gilt für die Behandlung mit jeder anderen Säure, selbst für die Behandlung des Bodens mit CO₂-haltigem Wasser. Die Asymptote aller Löslichkeitskurven¹⁰⁾ ist ja die Linie $y=b$, in welcher Gleichung b die bei der B a u s c h analyse gefundene Menge des betreffenden Nährstoffes ist; d. h. also daß auch bei der Behandlung z. B. mit CO₂-haltigem Wasser theoretisch keine Grenze der Löslichkeit z. B. für Kali erreicht wird, so lange noch Kaliverbindungen in irgend einer Form vorhanden sind. Denn auch alles Kali z. B. des fein zerriebenen Kalifeldspaths wird sich bei fortgesetzter Behandlung in einer unendlich großen Menge des Lösungsmittels lösen.

Welche physiologische Bedeutung nun die in starker, heißer Salzsäure löslichen Pflanzennährstoffe für die Düngungsfragen haben, ist von vornherein nicht zu sagen. In dieser Hinsicht kann ich aber keinen Unterschied sehen zwischen den in CO₂-haltigem Wasser und in starker heißer Salzsäure löslichen Bodenbestandteilen. Daß eine chemische Bodenanalyse, welche die Bedeutung der in dem angewandten Lösungsmittel gelösten Bodenbestandteile für die Ernährung der Pflanzen feststellen will, auf pflanzenphysiologischen Grundlagen beruhen muß, daß also eine Bodenanalyse in dieser Richtung an und für sich, ohne die zugehörigen Düngungs- und Vegetationsversuche und Pflanzenanalysen (inbezug auf die dem Boden entnommenen Stoffe), ein Unding ist, braucht nicht ausdrücklich betont zu werden; das wird jeder im Voraus zugeben. Ich bin aber nicht mit M i t s c h e r l i c h einverstanden¹¹⁾, daß wir darum das Gebiet der chemischen Bodenanalyse, wenn auch vorläufig, ganz verlassen sollen, um erst die pflanzenphysiologischen Grundlagen

¹⁰⁾ Koordinatensystem x = angewandte Menge des Lösungsmittels, y = gelöste Menge des betreffenden Nährstoffes.

¹¹⁾ Siehe diese Mitteilungen, Bd. IV, Seite 327 u. f.

für die ganze Methode aufzubauen, die heute noch gänzlich fehlen. Ich meine vielmehr, daß wir uns zu gleicher Zeit bestreben müssen, den Boden als Objekt besser kennen zu lernen. Bodenanalyse muß mit pflanzenphysiologischen Untersuchungen, Düngungs- und Vegetationsversuchen und Pflanzenanalysen Hand in Hand gehen, zur Lösung des Problems der rationellsten Düngung.

Man kann sich natürlich bei den für die Pflanzenernährung in Betracht kommenden Stoffen auf die Bestimmung der in sehr verdünnter Säure löslichen und der nach der Bauschalyse im ganzen vorhandenen Nährstoffmengen beschränken; mir scheinen aber die in heißer starker Salzsäure löslichen Bodenbestandteile in dieser Hinsicht als Zwischenstufe nicht ohne Bedeutung zu sein.

Zusammenfassend meine ich also, daß die Behandlung des Bodens mit heißer starker Salzsäure nützlich ist für die Kenntnis

1. der Charakterisierung der Bodentypen,
2. der Menge und der Zusammensetzung des aktiven Bodenteils,
3. der Verwitterungsvorgänge und
4. des im Boden vorhandenen Nährstoffkapitals.

Die Methode der chemischen Bodenanalyse mit starker, heißer Salzsäure.

Weil im obenstehenden schon über die Dauer des Kochens und die Anzahl der ccm der Säure, welche pro g Boden zur Verwendung kommen, diskutiert worden ist, bleibt jetzt nur noch anzugeben, wie nach meiner Meinung die Stärke der angewandten Salzsäure und die Temperatur des Kochens gewählt werden müssen. Um zu einer Vereinbarung in Bezug auf diese zwei Punkte zu gelangen, wird es vor allem nötig sein, das Verhalten von Salzsäure von verschiedenem spezifischen Gewicht beim Kochen hervorzuheben. Daß ohne diese Kenntnis keine genauen Vorschriften möglich sind, wird sofort klar, wenn man bedenkt, daß eine Mischung von Salzsäure (HCl) und Wasser bei bestimmtem Druck zwar bei einer bestimmten Temperatur zu kochen beginnt, daß der Siedepunkt sich aber fortwährend ändert. Ich glaube keine unnötige Arbeit zu tun, wenn ich hier das Verhalten des Systems $H_2O - HCl$ bei atmosphärischem Druck mitteile, zumal ich dabei in der Lage sein werde, die in meinen Bemerkungen

vom April 1911¹²⁾ gegebenen Ausführungen, welche an einzelnen Stellen weniger deutlich und sogar unrichtig sind, zu verbessern und zu vervollständigen.

Zum rechten Verständnis des Verhaltens einer siedenden HCl-H₂O-Mischung ist es nötig, den Verlauf der Siedepunktskurven mit einem Maximum zu kennen¹³⁾. Die t, x -Kurve besitzt, nach Roozeboom, bei konstantem Druck die in Fig. 1 gegebene Form (t = Temperatur; x = die Konzentration in Mol.-Prozenten der Komponente mit dem höchsten Siedepunkt).

In der Figur 1 gibt C die Siedetemperatur der Komponente A, D die Siedetemperatur der Komponente B an. Aus der Betrachtung

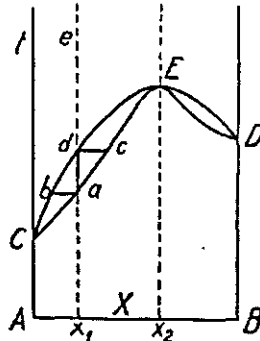


Fig. 1.

der graphischen Darstellung erhellt nun sofort, daß eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $x = x_1$ beim Punkt a anfängt zu siedern und beim Sieden unter konstantem Druck zuerst den Dampf b liefert; danach — wenn sie mit dem entwickelten Dampf in Berührung bleibt und dem System also kein Stoff entnommen wird — sich von a nach c verschiebt, während der Dampf die Strecke bd durchläuft. Beide, Flüssigkeit und Dampf, verschieben sich also in der Richtung zum Maximum E. Bei der Temperatur cd geht schließlich die ganze Flüssigkeitsmenge in Dampf von der Zusammensetzung d ($x = x_2$) über und bei weiterer Erhöhung der Temperatur durchläuft das System die Linie d e.

Zur rechten Seite des Maximums E verläuft die Änderung in entgegengesetzter Richtung, die Verschiebung findet daher auch wieder in der Richtung des Maximums statt.

¹²⁾ Siehe diese Mitteilungen, Bd. IV, Seite 297.

¹³⁾ Siehe über diesen Gegenstand Bakhuus Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, zweites Heft, erster Teil 1904, Seite 74.

Wird der Dampf weggeführt, dann kann der flüssige Rückstand von beiden Seiten her die Zusammensetzung des Maximums erreichen.

Eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $x = x_2$ kocht bei der maximalen Siedetemperatur E, während Flüssigkeit und Dampf gleich zusammengesetzt sind. Eine Mischung von dieser Zusammensetzung trägt sich also in dieser Hinsicht ganz genau wie ein System, welches nur aus einer Komponente besteht.

Die maximale Siedetemperatur finden wir stets in um so größerer Nähe der Komponente mit dem höchsten Siedepunkt, je größer der Unterschied zwischen den Siedetemperaturen der reinen Komponenten ist.

Nach den Untersuchungen von Roscoe, Bakhuis Roozeboom u. a. besitzt nun das System Wasser-Salzsäure eine Siedepunktskurve mit einem Maximum. Von dieser Kurve sind nur einige Punkte bekannt und zwar die Siedetemperaturen der reinen Komponenten HCl (-84°C) und H_2O ($+100^\circ\text{C}$) und die Beginn-Siedetemperaturen von -24°C bis $+110^\circ\text{C}$ (siehe Fig. 2, gezogene Linie). Aus den Arbeiten von Roscoe¹⁴⁾ und Bakhuis Roozeboom¹⁵⁾ ist folgende Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle 1.

Punkt in Fig. 2	Beginn-Siedetemp. (Druck = 1 Atm.)	$x^{16)}$	Gew.-Proz. an HCl in der Flüssigkeit	Spez. Gew. der Flüssigkeit
1	-84	0,0	100,0	—
2	-24	66,7	50,3	—
3	-15	68,4	48,3	—
4	0	70,8	45,5	—
5	20	73,8	41,9	—
6	50	77,3	37,3	1,19
7	60	78,3	35,9	1,182
8	110	89,0	20,0	1,100
9	100	100,0	0,0	1,000

¹⁴⁾ Lieb. Ann. 112, 337 (1859).

¹⁵⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 3, 86 (1884).

¹⁶⁾ $x = 0$ bedeutet reine HCl; $x = 100$ reines Wasser. Bei der Zusammensetzung z. B. $x = 66,7$ enthält die Flüssigkeit $66,7 \times 18$ g H_2O und $33,3 \times 36,5$ g HCl, also 1215 g H_2O und 1200 g HCl, d. i. 50,3 Gew.-Prozente HCl (Punkt 2 der Linie in Fig. 2).

Mit Hilfe dieser Zahlen ist nun Figur 2 zusammengestellt. Der Teil vom Maximum bis zu reinem Wasser ist noch unbekannt,

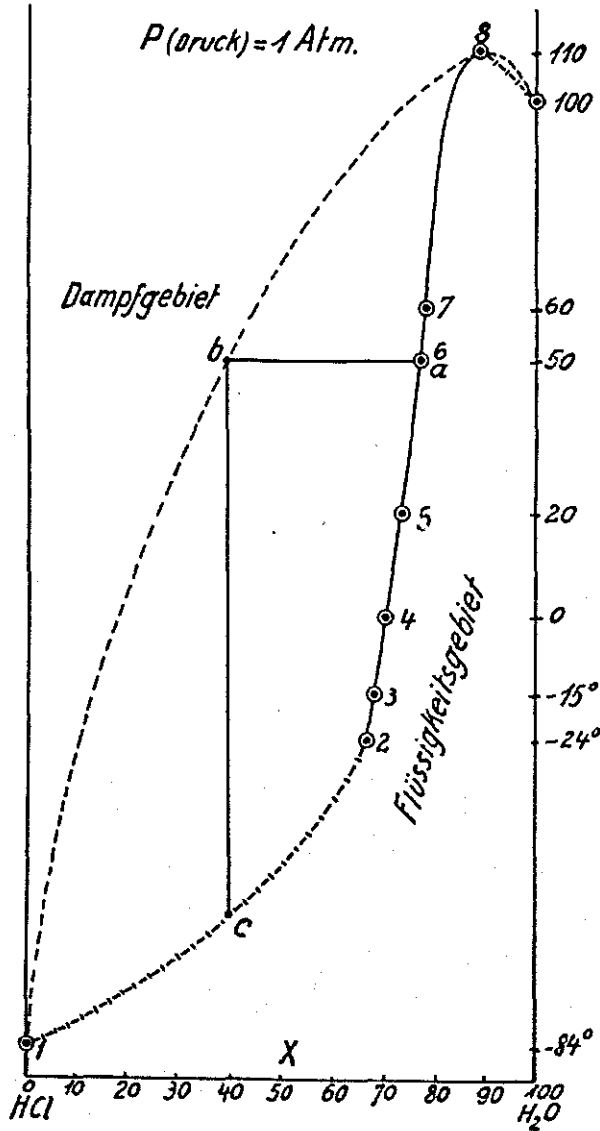


Fig. 2.

ebenso wie die ganze Linie, welche die Zusammensetzung des Dampfes angibt (punktierte Linie).

Aus der Betrachtung der Figur 2 erhellt nun, daß nur die Säure vom S. G. 1,10 (Punkt 8) einen konstanten Siedepunkt besitzt; es ist die bei atmosphärischem Druck bei 110° C konstant siedende Mischung, welche 20 Gewichtsprocente HCl enthält (89 Mol.-Prozente H₂O und 11 Mol.-Prozente HCl) und also einen S. G. von 1,100 besitzt. Bei schwächeren und stärkeren Säuren ändert sich die Siedetemperatur während des Kochens fortwährend.

Das Verhalten einer Mischung von HCl und H₂O ist nun verschieden, je nachdem das Erhitzen mit oder ohne Rückflußkühler stattfindet. Beim Kochen einer stärkeren oder schwächeren Säure unter Ableitung des Dampfes wird stets der Siedepunkt von 110° und die Mischung vom S. G. 1,100 erreicht. In welcher Zeit dieses stattfindet, hängt ab von der anfänglichen Stärke der Säure, von der Intensität des Kochens und von der Quantität der angewandten Säure.

Beim Kochen am Rückflußkühler steht die Sache jedoch anders. Beim Kochen einer Säure mit S. G. kleiner als 1,100 entweicht Dampf, welcher reicher an Wasser ist als die zurückbleibende Flüssigkeit und leicht im Kühler kondensiert. Dem System wird also kein Stoff entnommen, und die Stärke der Mischung ändert sich nicht. (Siehe Tabelle 2).

Tabelle 2.

250 ccm Salzsäure gekocht während 2 Stunden am Rückflußkühler.

S. G. beim Anfang	Siedepunkt ¹⁷⁾		S. G. beim Ende
	Anfang	Ende	
1,08	102°	106°	1,08
1,05	101°	105°	1,05

Bei einer Säure vom S. G. 1,19 (die Stärke der von van Bemmelen benutzten Säure), also bei einer Säure von 37,3 Gew.-Prozenten HCl, d. s. 22,6 Mol.-Prozente HCl ($x = 77,4$) fängt das Sieden schon an bei 50° C. (Siehe Punkt 6, Fig. 2). Die Flüssigkeit a (Fig. 2) liefert erst Dampf b, welcher HCl-reicher ist als die zurückbleibende Flüssigkeit und erst bei c, also bei einer Temperatur von

¹⁷⁾ Alle mitgeteilten Temperaturen beziehen sich auf die Temperatur der siedenden Lösung.

ungefähr — 60 à— 50° C kondensiert. Beim Beginn des Kochens kondensieren die entweichenden Dämpfe also gar nicht im Kühler; die Stärke der kochenden Säure ändert sich in der Richtung zum Maximum, und der Siedepunkt steigt schnell.

Die Schnelligkeit dieser Aenderung hängt nun natürlich von der Intensität des Kochens und des Kühlens im Zusammenhang mit der Quantität der Säure ab. Bei kleiner Flamme und bei Benutzung eines gewöhnlichen Kühlers stieg die Temperatur sehr langsam und die maximale Siedetemperatur von 110° C wurde bei weitem innerhalb 2 Stunden nicht erreicht. Bei Benutzung einer großen Flamme, welche die Flüssigkeit in kräftigem, jedoch nicht allzu heftigem Sieden erhielt, erreichte ich bei Anwendung von 250 ccm Salzsäure vom S. G. 1,19 nahezu die maximale Siedetemperatur von 110° C und zwar schon innerhalb etwa 20 bis 25 Minuten. Von diesem Augenblick an blieb die Siedetemperatur konstant; die kochende Mischung besaß ein S. G. von nahezu 1,100. Bei Anwendung von 250 ccm Säure von S. G. 1,105, fing das Kochen bei 107° C an, und die Endtemperatur von ungefähr 109°—110° C war schon innerhalb einer Minute erreicht. Theoretisch kann bei Benutzung eines Kühlers die maximale Siedetemperatur niemals erreicht werden; wir fanden dann auch immer Werte etwas unter 110° C und etwas über das S. G. von 1,100.

Wie aus obigem hervorgeht, ist die Schnelligkeit, mit welcher die maximale Siedetemperatur erreicht wird, bei Anwendung einer Säure vom S. G. größer als 1,100 von großer Bedeutung. Bei kleiner Flamme wird mit stärkerer Säure, jedoch bei niedrigerer Temperatur gekocht; bei großer Flamme wird die maximale Siedetemperatur bald erreicht und dann mit weniger starker Säure, jedoch bei höherer Temperatur gekocht. Wie aus nachstehender Tabelle 3 hervorgeht, löst sich im letzteren Falle erheblich mehr Substanz.

Aus diesen Resultaten geht nun hervor, daß beim Kochen bei niedriger Temperatur mit einer stärkeren Säure weniger in Lösung geht als beim Kochen bei höherer Temperatur mit einer schwächeren Säure; daß also der Temperatureinfluß größer ist als der Einfluß der Stärke der Säure.

Ich glaube nun, daß alle Schwierigkeiten gelöst werden können, wenn man von einer Säure mit einem S. G. größer als 1,100 aus-

Tabelle 3.

10 g Boden (No. B 144) wurden am Rückflußkühler mit 150 ccm Salzsäure vom S. G. 1.19 während 2 Stunden gekocht.

Es lösten sich (in Prozenten)	Mit kleiner Flamme, je nach- dem klein, sehr klein usw.	Mit großer Flamme, in mittel von einigen Bestimmungen.
Al ₂ O ₃	4,5 bis 7,4	11,7
Fe ₂ O ₃	10,3 bis 10,8	11,7
Si O ₂	11,2 bis 15,5	24,6

geht und die Lösung so schnell wie möglich ohne Rückflußkühler erwärmt, bis sie die maximale Siedetemperatur von 110° C erreicht hat; der Erlenmeyer-Kolben wird dann am Rückflußkühler weiter erhitzt, und von diesem Punkte ab wird die Kochdauer gerechnet.

Es bleibt jetzt nur noch anzugeben, in welcher Weise das Kochen während 2 Stunden stattfinden muß. Man hat zu wählen zwischen Erhitzen in einem Bade von ungefähr 130° C und auf offener Flamme. Der Vorteil des ersteren Verfahrens ist die überall gleichmäßige Erhitzung, beim letzteren verursacht aber das kräftige Kochen einen innigen Kontakt zwischen Boden und Lösungsmittel. Weil dieser letztere Vorteil mir größer als der erstere erscheint und außerdem das Erhitzen auf offener Flamme weit angenehmer ist als das Gebrauch eines Oel- oder Paraffin-Bades, so möchte ich das Erhitzen auf offener Flamme vorziehen.

Ich habe noch versucht, den Kontakt zwischen Boden und Lösungsmittel während des Kochens mittels Rührens zu fördern, war dann aber genötigt, den Rückflußkühler fortzulassen. Weil aber ohne Rückflußkühler nach 2-stündigem Erhitzen nur noch ungefähr 30 bis 40 ccm Säure übrig blieben, habe ich meine Versuche in dieser Richtung aufgeben müssen.

Beim Innehalten der oben angegebenen Umstände kommt die anfängliche Stärke der gewählten Säure nur während der ersten 10 bis 20 Minuten des Kochens in Betracht. Weil aber die stärkere Säure niedriger anfängt zu kochen und der Einfluß der Temperatur größer ist als der Einfluß der Stärke der Säure, werden aller Wahrscheinlichkeit nach während dieser 10 bis 20 Minuten keine großen Unterschiede in der Quantität der gelösten Bodenbestandteile auftreten können. Die anfängliche Stärke tut also nicht viel zur Sache;

sie darf jedoch nicht allzunahe beim S. G. 1,100 liegen, weil die Konzentration der Säure infolge des Auflörens der verschiedenen Bodenbestandteile etwas zurückgeht. Darum ist die von van Bemmelen angewandte Säure von S. G. 1,19 nicht schlecht gewählt.

Das man in der Tat unter diesen Umständen unabhängig von der anfänglichen Stärke der Säure dieselben Resultate bekommt, geht aus Tabelle 4 hervor.

Tabelle 4.

10 g Boden (B. 144) wurden auf der Flamme bis 110° C erhitzt und dann in einem Paraffin-Bade von ungefähr 130° C während 2 Stunden gekocht; es lösten sich in Prozenten:

Säure vom	S. G. 1,115	S. G. 1,16	S. G. 1,19
Al ₂ O ₃	11,7	12,1	12,1
Fe ₂ O ₃	11,7	11,6	11,7
SiO ₂	25,1	25,6	25,3
K ₂ O	1,56	1,51	1,52

Schließlich sei hier noch bemerkt, daß die Kochtemperatur infolge der sich lösenden Bodenbestandteile ein wenig erhöht wird. Der Einfluß dieser Erhöhung kann nur groß sein bei Anwesenheit vieler Salze. Es wird darum nötig sein, in diesem Falle den Boden vor dem Kochen mit Salzsäure zur Entfernung der wasserlöslichen Salze und der Karbonate mit Wasser resp. mit verdünnter Essigsäure auszulaugen.

Aus obenstehendem geht hervor, daß die anfängliche Stärke der Säure unter den von mir gewählten Bedingungen, also bei kurzer Kochdauer von ungefähr zwei Stunden, nichts zur Sachtut, wenn nur von einer Säure mit größerem S. G. als 1,10 ausgegangen und die Lösung rasch zur maximalen Kochtemperatur erhitzt wird. Es scheint mir am besten, nachdem diese maximale Kochtemperatur erreicht ist, während zwei Stunden auf offener Flamme am Rückflußkühler weiter zu kochen, wobei die Flüssigkeit zur Förderung des Kontakts zwischen Boden und Lö-

sungsmittel in kräftigem Sieden erhalten werden muß. Bei Anwesenheit von beträchtlichen Mengen löslicher Salze und Karbonate wird es nötig sein, dieselben vorher mit Wasser, resp. mit verdünnter Essigsäure zu entfernen. In dieser Weise wird es bei den verschiedensten Bodenarten gelingen, die gleichen Lösungsbedingungen zu erreichen und während des Kochens konstant zu erhalten.

Kritik der Methode von Dr. R. H. Loughridge.

Dr. R. H. Loughridge hat in den Jahren 1871 und 1872 eine kleine Mitteilung veröffentlicht über den Einfluß der Stärke der Säure und der Kochdauer bei der Extraktion des Bodens. Auf Grund von einigen Analysen bei einer Bodenprobe meint Loughridge gefunden zu haben, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen (siehe unten) die maximale Löslichkeit erreicht wird, bei der Behandlung mit Salzsäure vom S. G. 1,115 während 5 Tage (siehe auch Hilgard, Soils, 1906, Seite 340 bis 343).

Ich habe nun in den „Proceedings of the American Association for the advancement of science“ (Twenty-second meeting, held at Portland-Maine, August, 1873) die Arbeit von Loughridge „on the influence of strength of acid and time by digestion in the extraction of soils“ aufgeschlagen und nachgesehen, in welcher Weise Loughridge den Boden während 5 Tage mit Säure behandelt. In Hilgard's „Soils“ lesen wir schon auf Seite 341: „The soil was digested at steam heat in porcelain beakers covered with watch glasses for five days each, then evaporated and analysed as usual.“ In welcher Weise das Digerieren genau stattfand, sagt Loughridge auf Seite 84 seiner Arbeit: „For the digestions, (of the two or three grams of the substance, dried at 200° C in a paraffine bath) use was made of porcelain beakers (the use of glass being objectionable because of its solubility); the same amounts (40 ccm) of acids were used, and steam kept up about twelve hours each day. The hour of „putting down“ was carefully noted, and at the end of the allotted time the solution was poured off from the insoluble residue, and each evaporated to dryness separately and reunited in solution, to prevent any further action of the acid“.

Es versteht sich, daß die Temperatur der Säure in den Porzellanbechern immer unter 100° C blieb und daß die maximale Siedetemperatur von 110° und die konstant siedende Mischung vom S. G. 1,10 nicht erreicht wurden. Ich habe drei Säuren vom S. G. 1,05, 1,115 und 1,16 in mit Uhrgläsern bedeckten Bechergläsern im Dampf eines Wasserbades erhitzt und gefunden (Siehe Tabelle 5).

Tabelle 5.

S. G. beim Anfang	Tempe- ratur ¹⁵⁾ ungefähr	Nach einer Behandlung während	
		3 Stunden S. G.	10 Stunden S. G.
1,05	95 bis 96°	1,06	1,055
1,115		1,105	1,108
1,16		1,121	1,105

Diese Versuche beanspruchen keine große Genauigkeit. Bei der ersten Serie (drei Stunden) war das Wasser in heftigem Sieden begriffen; bei der zweiten Serie (10 Stunden) nicht. Es scheint, als ob der Endpunkt im ersten Falle früher erreicht wird als im zweiten Falle. Wie man aber sieht, werden auch hier bei den beiden Säuren 1,115 und 1,16, welche stärker sind als 1,10, schließlich ungefähr die gleichen Endkonzentrationen erreicht.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade in einem offenen Gefäß ist das Resultat ein wenig anders. Ich bekam dabei als Endpunkt immer eine Säure vom S. G. von ungefähr 1,108 bis 1,109, gleichviel ob von einer Säure vom S. G. 1,05 bis 1,10 oder 1,22 ausgegangen wurde.

Es ist nun die Frage, woher das von Loughridge erhaltene Resultat herrührt, nämlich daß die Salzsäure vom S. G. 1,115 unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen die größte lösende Wirkung auf den Boden ausübt. Loughridge selbst, der — es sei hier ausdrücklich betont — nur eine Bodenprobe (a subsoil, a typical representative of the best yellow loam uplands of Mississippi) während 5 Tagen in der oben beschriebenen Weise mit den drei Säuren behandelt hat und dabei die größte Löslichkeit in der Säure

¹⁵⁾ Bei den verschiedenen Säuren wurde diese Endtemperatur recht bald, ungefähr innerhalb 10 bis 20 Minuten, erreicht.

vom S. G. 1,115 fand, sagt: „Whether the maximum of action is exerted by acid of 1,115 is another question of some interest, to be determined hereafter“. So weit mir bekannt, sind darüber aber niemals Versuche angestellt worden.

Ich habe (siehe oben, Seite 6, Tabelle 3) auch, aber unter ganz anderen Versuchsbedingungen, gefunden, daß die schwächere Säure mehr lösen kann, als die stärkere, eine Tatsache, welche indessen dem Einfluß der Temperatur zuzuschreiben war, weil die anfängliche Siedetemperatur für die stärkere Säure niedriger liegt als für die schwächere (immer im Gebiete links vom Maximum, siehe Fig. 2). Dies kann bei den von Loughridge angewendeten Versuchsbedingungen jedoch nicht der Fall sein, weil, wie aus Tabelle 5 (siehe Seite 18) hervorgeht, in allen Bechergläsern innerhalb einiger Minuten dieselbe Temperatur herrscht.

Hilgard (Soils 341—342) meint, daß der von Loughridge erhaltene „result that the strongest acid produced the smallest amount of decomposition of the soil silicates possibly is due to some difficultly-soluble compounds formed on the surface of the soil grains.“ Mit dieser Bemerkung ist jedoch nicht erklärt, warum die schwer löslichen Umhüllungen gerade bei den Säuren mit einem S. G. größer als 1,115 auftreten oder, besser gesagt, bei der Behandlung mit der stärksten Säure sich am meisten bilden.

Mir scheint die Annahme Hilgards in der Tat richtig zu sein. Das Entstehen von diesen wenig löslichen Verbindungen wird m. E. jedoch nicht nur auf die Stärke der Säure, sondern auch und vielleicht hauptsächlich auf die lange Kochdauer¹⁹⁾ und vor allem auf die Art und Weise der weiteren Behandlung (mehrere Male bis zur Trockne eindampfen nach 12-stündigem Kochen) zurückzuführen sein und zwar aus folgenden Gründen:

Daß die Stärke der Säure bei der von Loughridge gewählten

¹⁹⁾ Daß bei langer Kochdauer sekundäre Wirkungen, sei es von chemischer oder von physikalischer Natur, mit im Spiele sind, geht auch aus den Untersuchungen von Sigmonds (Dritte Mitteilung, Seite 10; siehe diese Mitteilungen, Bd. IV, S. 314—316) hervor, und dies kann auch nicht wundernehmen, weil in der Tat die Gefahr groß ist, daß die kolloidal abgeschiedene Kieselsäure und die von dieser Substanz absorbierten anderen Bestandteile bei fünftägiger Behandlung und wiederholtem Eindampfen zur Trockne eingreifende Veränderungen im molekularen Zustand erleiden.

Versuchsbedingungen von Einfluß ist auf das Auftreten von schwer löslichen Umhüllungen und diese sich eben am meisten bei der Behandlung mit der stärksten Säure bilden, kann nicht wundernehmen; wird doch eben bei der üblichen Methode der Kieselsäurebestimmung die Lösung mit starker Salzsäure eingedampft, damit die Kieselsäure völlig in einen säure-unlöslichen Zustand übergeht. Aber damit ist zugleich betont, daß auch die Methode Loughridge's, also das lange Kochen und insbesondere das tägliche Eindampfen der Lösung bis zur Trockne, das Auftreten dieser schwer löslichen Umhüllungen in hohem Maße begünstigt. Diese Behauptung wird außerdem von den zwei folgenden Erwägungen gestützt.

Erstens weisen die Untersuchungen Loughridge's selbst schon nach dieser Richtung. Loughridge hat nämlich einen Boden mit einer Säure vom S. G. 1,115 in der oben beschriebenen Weise behandelt während 1, 3, 4, 5 und 10 Tage und dabei nach 5 Tagen eine Abnahme der Löslichkeit gefunden. Hier treten also offenbar auch beim Kochen mit der Säure vom S. G. 1,115 die „difficultly-soluble compounds formed on the surface of the soil grains“ auf und diese Umhüllungen müssen hier, wenigstens zum Teil, von einer von der langen Kochdauer und dem täglichen Eindampfen zur Trockne verursachten chemischen oder physikalischen Veränderung im molekularen Zustand hauptsächlich der kolloidal abgeschiedenen Bodenbestandteile herrühren.

Und zweitens habe ich bei kurzer Kochdauer (von ungefähr 2 Stunden) keine Unterschiede in der Lösungsfähigkeit zwischen den Säuren vom S. G. 1,19 und 1,1164 konstatieren können, wie schon aus Tabelle 4 (siehe Seite 7) aber noch deutlicher aus folgender Tabelle 6 hervorgeht, wenn die Lösung nur rasch zur maximalen Kochtemperatur erhitzt wurde.

Nun hat Loughridge noch eine Serie Analysen veröffentlicht über die Einwirkung der Säure vom S. G. 1,115 während 1, 3, 4, 5 und 10 Tage (siehe Hilgard, Soils, 342), und aus diesen Ergebnissen könnte man die Schlußfolgerung machen, daß die schwer löslichen Umhüllungen sich erst nach dem fünften Tag zu bilden anfangen. Daß dies in der Tat der Fall ist, darf jedoch nicht ohne näheren Beweis angenommen werden. Jedenfalls kann nicht von einer maximalen Löslichkeit der Pflanzennährstoffe nach einer 5-tägigen Behandlung gesprochen werden, wie aus der den Unter-

Tabelle 6.

10 g Boden (B 144) wurden am Rückflußkühler mit 150 ccm Salzsäure während 2 Stunden gekocht.

Es lösten sich (in Prozenten)	S. G. = 1,19 (im Mittel)	S. G. = 1,1164 (im Mittel)
Al ₂ O ₃		11,7 ²⁰⁾
Si O ₂		24,6
Fe ₂ O ₃		11,7
K ₂ O	1,6	1,6
Na ₂ O	n. b.	n. b.
Ca O	1,6	1,4
Mg O	1,5	1,5
P ₂ O ₅	0,12	0,12
Unlös. Rest.		30,5
Wasser bei 150° C.		9,5
Glühverlust		6,1
Summe		98,8

suchungen Loughridge's entnommenen Tabelle 7 hervor-
geht:

Tabelle 7.

Bestandteile	In Lösung gegangen in Prozenten nach einer Behandlung während				
	1 Tag	3 Tage	4 Tage	5 Tage	10 Tage
K ₂ O	0,35	0,44	0,57	0,63	0,62
Na ₂ O	0,06	0,06	0,03	0,09	0,28
Ca O	0,26	0,29	0,28	0,27	0,27
Mg O	0,42	0,44	0,47	0,45	0,44

Obgleich dieses Thema noch in einigen Punkten näher unter-
sucht werden muß, so meine ich doch, zu der folgenden Schlußfol-
gerung berechtigt zu sein:

Die lange Kochdauer während 5 Tage und vor allem die täg-
liche Unterbrechung der Behandlung und das tägliche Eindampfen
der Lösung bis zur Trockne, bringen bei der Methode Loughridge's
so viele unbekannte Faktoren zur Mitwirkung, welche die Menge

²⁰⁾ Diese Zahlen sind die Durchschnittswerte der bei der Behandlung
mit den Säuren vom S. G. 1,19 und 1,1164 erhaltenen Resultate, welche
untereinander nahezu gleich sind.

der in Lösung gehenden Bodenbestandteile beeinflussen, daß die Methode schon deshalb verurteilt ist. Außerdem fehlt die theoretische Grundlage für die Behauptung Loughridge's, daß seine Methode die maximale Löslichkeit bestimmt. Auf Grund dieser Erwägungen muß ich dann auch auf das entschiedenste Stellung nehmen gegen das Bestreben von 'Sigmund's, die Methode Loughridge's zur internationalen Methode zu erheben.

Vorschlag.

Auf Grund obenstehender Betrachtungen und Tatsachen schlage ich vor, die Lösung des Problems, in welcher Weise die Bodenauszüge mittels starker heißer Salzsäure hergestellt werden müssen, in der Richtung zu suchen, daß 10 g Boden, nachdem etwa vorhandene Salze und Karbonate mit Wasser oder sehr verdünnter Essigsäure entfernt sind, mit ungefähr 200 ccm Salzsäure einer anfänglichen Stärke von ungefähr 25 Gew. Proz. behandelt werden und zwar erst ohne Rückflußkühler auf einer Flamme, bis die maximale Kochtemperatur von 110° erreicht ist, was innerhalb ungefähr 10 Minuten stattfinden kann — und sodann während 2 Stunden am Rückflußkühler auf offener Flamme, wobei die Lösung in kräftigem Sieden zu erhalten ist.

Anhang.

Die weitere Ausführung der Analyse mit Salzsäure und Schwefelsäure.

Nach Beendigung des Kochens mit Salzsäure wird sofort mit kaltem Wasser verdünnt und nach dem Absetzen der ungelöst gebliebenen Bodenteilchen, was bisweilen mehrere Stunden dauern kann, dekantiert. Wir lassen die Lösung meistens ruhig bis zum folgenden Morgen stehen. Das Dekantieren mit Wasser wird fortgesetzt, bis daß die saure Reaktion der Flüssigkeit beinahe verschwunden ist. Die Salzsäure-Lösung ist nun fertig und wird untersucht auf SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , CaO , MgO , K_2O und Na_2O (und Mn). Dem Wasser im Erlenmeyer wird nun etwas

Na Cl hinzugefügt, damit sich die feinen Teilchen schneller und besser absetzen, und weiter dekantiert bis zur neutralen Reaktion.

In dem Erlenmeyer befindet sich der durch die Salzsäure nicht zersetzte Bodenteil nebst der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure, welche geringe Mengen Al_2O_3 und Basen absorptiv gebunden hält. Der Inhalt wird auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft; das Filter wird getrocknet und verascht und in den Kolben gebracht. Beim Trocknen auf dem Wasserbade erleidet die Löslichkeit der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure in Lauge keine Änderung. Beim Veraschen des Filters wäre dies indessen möglich, und darum muß dafür Sorge getragen werden, daß beim Filtrieren nur sehr geringe Mengen Boden auf das Filter gelangen. Zur Lösung der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure wird der Trockenrest im Erlenmeyer mit 200 ccm Kalilauge von 1,04 S. G. während 5 Minuten bei 55° Celsius geschüttelt. Nach Verlauf von diesen 5 Minuten wird sofort kaltes Wasser hinzugefügt und dekantiert, am Schluß wieder unter Zusatz von Na Cl, bis die alkalische Reaktion völlig verschwunden ist.

Die alkalische Lösung wird auf SiO_2 und auf geringe Mengen Al_2O_3 und Basen untersucht.

Der Rückstand im Erlenmeyer wird nun zur Entfernung des Na Cl mit heißem Wasser, dem etwas HCl zugesetzt ist (wieder damit die feinen Teilchen sich besser absetzen), ausgewaschen, mit dem veraschenen Filter in eine Platinschale gebracht, auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft und schließlich bei 100° C getrocknet.

Jetzt folgt die Behandlung mit H_2SO_4 zur Zersetzung des Komplexes B. Dies kann stattfinden nach der Methode von Sabeck (siehe Die Chem. Industrie, 1902, 25); von Dr. Leopold wurde bei der Analyse des Geschiebelehmes der Rückstand in der Platinschale mit 30 ccm starker Schwefelsäure 2½ bis 3 Stunden lang unter Rühren auf kleiner Flamme erwärmt, bis die Säure größtenteils entfernt war.

Die Analyse geht nun weiter, wie nach der Behandlung mit Salzsäure (Dekantieren mit Wasser usw. und Behandlung des nicht von Schwefelsäure gelösten Teiles mit Lauge zur Lösung der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure).

Hier sei noch erwähnt, daß die Schwefelsäure-Lösung in einer Platinschale eingedampft und zur Entfernung der Schwefelsäure schwach geblüht wird, wonach der Rückstand in HCl gelöst wird.

Der Rückstand der zweiten Behandlung mit Lauge wird mit heißem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt werden kann, ausgewaschen und bei 150° C getrocknet. Er enthält die unverwitterten Bodenfragmente und wird mineralogisch und auch chemisch untersucht.

Bei den hier mitgeteilten Analysen stand mir Herr J. Buys, damals Assistent an der hiesigen Versuchsstation, zur Seite, welchem ich auch an dieser Stelle bestens danke.

Kgl. holländische landwirtschaftliche Versuchsstation.
Wageningen (Holland).

Mai 1914.
