

*Nederriocht van Verfasser*

SEPARATABDRUCK

AUS DEM 'FÖLDTANI KÖZLÖNY' XLII. (1912.) BAND.

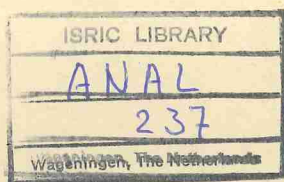
---

GEDRÖIZ

Separaten-verzameling  
van Dr. D. J. HISSINK

ISRIC LIBRARY

ANAL 237



ARBEITS-METHODEN DER CHEMISCHEN BODENANALYSE  
DIE AM LANDWIRTSCHAFTLICHEN CHEMISCHEN LABORATORIUM  
ZU ST. PETERSBURG ANGENOMMEN SIND.

VON KONSTANTIN GEDROIZ.

Assistent des Landw. Chem. Lab. zu St. Pétersbourg.

**Vorwort.**

Laut Beschluß der II. internationalen Agrogeologenkonferenz soll ein internationales Komitee gebildet werden, welches aus den gebräuchlichen Methoden der Bodenuntersuchung die besten Methoden, welche allgemein angewendet und ohne unnötigen Zeitverlust durchgeführt werden können, auswählen soll.

Wie bekannt, sind in Rußland, auf dem Gebiete der Bodenkunde hervorragende Leistungen zu verzeichnen und wurden dort auf sehr großen Ge-

bieten die chemischen Analysen des Bodens nach denselben Methoden vorgenommen. Um die Resultate dieser Bodenanalysen verstehen zu können und auch die Methoden selbst zum Vergleiche und zur Diskussion stellen zu können, haben wir uns entschlossen dieselben zu übersetzen.

Wir traten an unsern allbekannten Förderer der Wissenschaft Herrn. A. v. SEMSEY, Ehrenmitglied d. Ungarischen Geologischen Gesellschaft, mit der Bitte heran es zu ermöglichen, daß diese Methoden in ungarischer und deutscher Sprache veröffentlicht werden können. Herr v. SEMSEY stellte mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit die notwendigen Mittel zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle im Namen aller beteiligten Kreise der beste Dank ausgesprochen sei. Der Zweck vorstehender Übersetzung ist, die russischen Arbeitsmethoden der chemischen Bodenanalyse, als Methoden, welche einheitlich auf einem großen Gebiete zur Ausführung gelangen — allgemein zugänglich zu machen.

Budapest im Dezember 1911.

PETER TREITZ k. ung. Agrogeologe, FRANJO ŠANDOR Prof. d. Bodenkunde, Leiter des kgl. kroat. Bodenkundlichen Institutes.

## I. ABTEILUNG.

### Vorbereitung des Bodens zur Analyse.

Die Bodenprobe wird unter gründlichem Durchmengen auf einem Bogen Papier in dünner Schicht ausgebreitet und in einem Raume, welcher keine die Untersuchung beeinträchtigenden Gase enthält, in den lufttrockenen Zustand überführt. Der in den lufttrockenen Zustand übergeführte Boden wird durch leichtes Zerdrücken mit einem Holzpistill, dessen Ende mit Kautschuk überzogen ist, zerrieben und durchsiebt durch ein Sieb von 1 mm Maschenbreite. Die Siebprodukte werden in einem Pulverglase (mit eingeschliffenem Stöpsel) gemischt und daraus die zur Analyse nötigen Mengen entnommen. Demzufolge wird bei uns nur jener Teil des Bodens der chem. Analyse unterworfen, dessen Korngröße unter 1 mm ist. Wir geben aber in den Tabellen das perzentuale Verhältnis dieses Bodenteiles gegenüber dem Gesamtboden an. In dem Bodenanteile, dessen Korngröße 1 mm nicht erreicht, bestimmen wir das hygroskopische Wasser.

Bestimmung des hygroskopischen Wassers. 5 g Boden werden im Wägegläschen (mit eingeriebenem Glasstöpsel) im Trockenschrank bei 105° 5 Stunden lang getrocknet. In einigen Fällen (bei Bereitung der Wasserauszüge) wird der Boden bei uns weder gesiebt noch getrocknet, weil durch das Trocknen an der Luft die qualitative und quantitative Zusammensetzung der wasserlöslichen Bestandteile geändert werden kann. Deshalb wird in all den Fällen, in welchen eine Veränderung der Löslichkeit der Bodenbestandteile des zu untersuchenden Bodens in Wasser (oder andern schwachen Lösungsmitteln) aus irgend einem Grunde verursacht werden kann, der Boden so zur Untersuchung herangezogen wie er ist: Die entnommene Bodenprobe wird auf



einem Papierblatt innig gemischt, die Schollen mit der Hand (oder wenn der Boden bereits trocken ist mit dem Holzpistill mit Kautschuküberzug) zerbröckelt und zerkrümelt, daraus eine Probe zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers entnommen, und die übrige Bodenprobe im verschlossenen Glase aufbewahrt. Davon werden nun mit Berücksichtigung des Wassergehaltes die Bodenmengen zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit genommen um die Resultate mit Bezug auf die Trockensubstanz angeben zu können.

Es enthalte z. B. ein Boden 25% Feuchtigkeit d. h. in 100 g Boden sind 75 g Trockensubstanz enthalten. Will man nun 100 g (trocknen) Boden mit 500 g Wasser ausziehen so wird man nach dem Verhältnis  $100:75=x:100$   $133\frac{1}{3}$  g lufttrockenen Boden und  $500-33\frac{1}{3} \text{ cm}^3 = 466\frac{2}{3} \text{ cm}^3$  Wasser nehmen.

## II. ABTEILUNG.

### Der salzsaure Bodenauszug.

Von den Salzsäure-Auszügen benützt das Landwirtschaftliche Laboratorium nur die Methode der Einwirkung heißer 10%-iger Salzsäure auf den Boden: die Art der Darstellung und die Analyse dieser Lösung wird im folgenden beschrieben.

A) Herstellung der 10% salzsauren Bodenlösung. Eine abgewogene Menge Bodens, welche 50 g trockenem Boden entspricht (d. i.

$\frac{100.50}{100-h}$  g lufttrockenen Bodens, wenn h sein Wassergehalt in % ist)

übergießen wir in einem Erlenmeyer-Kolben von ca. 1 l Inhalt mit 500  $\text{cm}^3$  10% Salzsäure (sp. G = 1.050, in 100  $\text{cm}^3 = 10.5 \text{ g HCl}$ ). Enthält der Boden Karbonate, so fügt man noch soviel 37% Salzsäure (sp. G. 1.19)

hinzu, als dem Kohlensäuregehalt entspricht (d. i.  $\frac{a \cdot 73}{2.44} = 0.83 \times a$  Gramm

HCl, wenn a den Prozentgehalt  $\text{CO}_2$  im trockenen Boden angiebt oder 1.87. a  $\text{cm}^3$  HCl vom sp. G. 1.19). Der Kolbeninhalt wird gehörig durchgeschüttelt mit einem kleinen kurzstengligen Trichter verschlossen und im kochenden, Wasserbade 10 Stunden stehen gelassen (jede Stunde gut durchschütteln). Nach dieser Zeit wird unverzüglich zur Filtration durch ein aschefreies Filter (9 cm Dm. Trichter, 15 cm Dm. Filter Schleicher & Schüll Nr. 589.1) geschritten. Man trachte die Filtration dadurch zu beschleunigen, daß man einerseits nur dekantiert, anderseits den Kolbeninhalt warm erhält. Dann wäscht man den Boden mit schwach (mit HCl) angesäuertem Wasser aus und bringt ihn aufs Filter. Das Auswaschen wird bis zum Verschwinden der Fe-Reaktion (Rotfärbung mit Rhodankali) fortgesetzt. Da dieses Auswaschen des Bodens sehr lange dauert, so unterbrechen wir die Operation nach 2—3-maligem Auswaschen und beenden sie nächsten Tag. Das Filtrat u. die gesammelten Waschwasser dampfen wir in einer Porzellanschale (16 cm Dm) bis zu 200  $\text{cm}^3$  ein, fügen dann behufs Oxydation der organischen Substanzen 25  $\text{cm}^3$  konz.  $\text{HNO}_3$  (sp. G.=1.4) hinzu, befeuchten nach vollständigem Eindampfen



(oder so weit als möglichem)<sup>1</sup> den Rückstand mit Königswasser, stellen die Schale wieder auf das kochende Wasserbad und bedecken sie bis zum Aufhören der oft stürmischen Reaktion mit einer Glasplatte; je nach dem Reichtum des Bodens an organischer Substanz, wiederholen wir diese Operation 1 bis 2 Male. Hienach überführen wir die in  $HCl$  gelöste Kieselsäure in unlösliche Form über indem wir den Rückstand auf dem Sandbade eine Stunde lang trocknen. Im Falle die Lösung (in Folge großer Mengen von  $CaCl_2$ ) sich am Wasserbade nicht vollständig eindampfen ließ, muß das Trocknen auf Sandbade vorsichtig und unter fortwährendem Umrühren mit dem Glasstabe erfolgen.

Nach vollendetem Trocknen läßt man den Trockenrückstand erkalten, befeuchtet mit Königswasser, setzt von neuem auf das Wasserbad und dampft bis zur Trockene ein, dann benetzt man zum Verjagen der Salpetersäure den Rückstand mit Salzsäure und dampft nochmals ein. Behufs Auflösung des Rückstand und Abscheidung der Kieselsäure verfahren wir wie folgt.

Wir spülen mittelst der Spritzflasche die Deckplatte, an welcher Tröpfchen, von der Behandlung mit Königswasser haften können ab, und fügen noch so viel Wasser hinzu. daß die Gesamtmenge beiläufig  $100\text{ cm}^3$  beträgt, setzen die Schale auf ein kochendes Wasserbad und fügen nun zur warmen Flüssigkeit nach und nach und nicht zu viel konz. Salzsäure bis zur vollständigen Lösung des Eisenoxyds. Der sich absetzende Niederschlag (Kieselsäure) darf nicht gefärbt sein, ist dies nicht zu erreichen,<sup>2</sup> dann muß man von neuem abdampfen, mit Königswasser behandeln und die Salpetersäure mit Salzsäure verjagen. Die Lösung wird in einem Meßkolben von  $500\text{ cm}^3$  durch ein aschefreies Filter (Nr. 589/1, Schl. u. Sch. 7 cm. Diam.) abfiltriert, die Kieselsäure am Filter mit heißer 1% Salzsäure so lange gewaschen bis das Waschwasser auf Eisensalze keine Reaktion mehr gibt; das Filter mit der Kieselsäure wird entweder im Trockenkasten (oder im schief liegenden Platintiegel) getrocknet, dann im Tiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Die gefundene Kieselsäuremenge, multipliziert mit 2 gibt den Prozentgehalt des Bodens an Kieselsäure, welche in der angewendeten Salzsäurelösung war. Der Inhalt des Meßkolbens wird nun bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgemischt und zur Analyse der so erhaltenen salzsauren Bodenlösung geschritten.

Der Trichter mit dem Bodenrest, der von der Behandlung mit Salzsäure geblieben war, wird mit Filterpapier bedeckt und an einem warmen Orte getrocknet, dann in eine tarierte Porzellanschale (von beiläufig 9 cm Diam.) übertragen, mit der Vorsicht, daß man den Boden so viel als möglich vom Filter löst. Das Filter samt den anhaftenden Bodenteilchen wird im Platintiegel verbrannt und die Asche auch in die Porzellanschale geschüttet und so lange stehen gelassen, bis der Inhalt in den lufttrockenen Zustand übergegangen ist (Wiederholtes Wägen); man bestimmt nun das Gewicht dieses

<sup>1</sup> Bei Böden, die viel Kalk enthalten, ist das Eindampfen bis zur Trockene auf dem Wasserbade nicht durchzuführen.

<sup>2</sup> Zwecks Überganges von  $Fe_2O_3$  in die in Salzsäure lösliche Form.

Rückstandes, mengt denselben mit einem Achatpistill gut durch und falls man nicht sofort zur Analyse schreitet (siehe weiter), überträgt man ihn in ein Wägegias mit eingeschliffenem Stopfen.

B) Analyse des salzsauren Bodenausguges. In einem Teile der salzsauren Bodenlösung wird die Phosphorsäure bestimmt, in einem zweiten die Sesquioxide, das Mangan, der Kalk und die Magnesia und in einem dritten Schwefelsäure, Natrium und Kalium.

Bestimmung der Phosphorsäure. Die Phosphorsäure wird in 100 cm<sup>3</sup> der Lösung (10 g Boden) bestimmt. Die Flüssigkeit wird in ein Becherglas abgelassen und dann entweder sogleich mit Ammoniak versetzt oder (wenn die Lösung viel Salzsäure enthält) nach dem Abdampfen zur Trockene und Aufnehmen des Rückstandes in wenig verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak neutralisiert; zu der mit Salpetersäure nochmals schwach angesäuerten Lösung fügen wir 50 cm<sup>3</sup> Molybdän-Reagens bei,<sup>1</sup> mischen mit einem Glasstabe gut durch und lassen 24 Stunden an einem warmen Orte (40°—60°), wonach wir, nachdem wir uns durch einen Versuch von der vollständigen Fällung überzeugt haben, durch ein kleines Filter (7 cm Dm.) dekantieren. Den Rückstand waschen wir mit 15% Ammonnitratlösung (welcher pro l. 10 cm<sup>3</sup> konc. Salpetersäure zugegeben wurden). Das Auswaschen des Niederschlags dauert je nach dem betreffenden Boden oft lange; je toniger der Boden, desto schwerer werden die Eisen und Aluminiumsalze ausgewaschen. Ist die Ausfällung normal, zeigt der Niederschlag keine Beimengung von Molybdänsäure (weißliche Färbung des Niederschlags), ist er nicht krustenartig, so genügt es bei Böden, die reich an Sesquioxiden sind, den Niederschlag 20-mal zu waschen; in keinem Falle aber unterbreche man das Auswaschen, solange das Filtrat mit Ammoniak getrübt wird, wobei zu bemerken ist, daß auch das Ausbleiben einer Trübung nicht in allen Fällen das erfolgte vollständige Auswaschen des Niederschlags anzeigt).

Nach beendetem Waschen wird der Niederschlag in 5% Ammoniak gelöst; wir führen dies in folgender Weise aus. Unter den Trichter, durch den filtriert wurde, stellen wir ein Becherglas (100—150 cm<sup>3</sup>), gießen in das Becherglas, welches die größte Menge des Niederschlags enthält, soviel 5% Ammoniaklösung bis sich der Niederschlag ohne Rückstand auflöst, geben die Lösung auf das Filter und spülen das Becherglas 5-mal mit 5% Ammonlösung nach. Danach wird in derselben Weise das Filter gewaschen (bis mit Ferrocyanium in salzsaurer Lösung keine Rotfärbung mehr eintritt.)

Die erhaltene Lösung des phosphormolybdänsauren Ammons muß völlig klar sein, ist sie trüb (wegen ungenügendem Waschen), so muß sie mit Salpetersäure neutralisiert und nochmals mit (5—10 m<sup>3</sup>) Molybdän-Reagenz gefällt, 24 Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen und ebenso wie das

<sup>1</sup> Herstellung der Molybdänlösung: 150 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> MoO<sub>4</sub> löst man in 1 l dest. Wasser und gießt die Lösung in dünnem Strahle in 1 l Salpetersäure vom sp. G. 1,2 (425 cm Salpetersäure vom sp. G. 1,4 zum Liter). Nach 2 tägigem Stehen ist die Lösung gebrauchsfertig.



erstemal weiter behandelt werden, nur braucht der Niederschlag diesmal nur 5-mal gewaschen werden. Die ammoniakalische Lösung des phosphormolybdänsauren Ammons wird solange mit Salsäure versetzt, bis der sich bildende Niederschlag schwer verschwindet; danach fügen wir 10 cm<sup>3</sup> Magnesiamischung<sup>1</sup> zu und zwar Tropfen für Tropfen unter fortwährendem Mischen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe. Unter diesen Umständen fällt der Niederschlag kristallinisch und rasch zu Boden; nach 5 Minuten geben wir eine Menge konz. Ammoniaks dazu, welche  $\frac{1}{3}$  der Gesamtflüssigkeit entspricht, mischen gut durch, bedecken das Becherglas mit einer Glasplatte und lassen mindestens 4 Stunden stehen, dann filtrieren wir und sammeln den Niederschlag auf einem kleinen Filter (Nr. 589<sub>1</sub> Schl. Sch. 7 cm. Dm.), waschen ihn mit 2 $\frac{1}{2}$ % Ammoniak so lange, bis das Filtrat, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr gibt. Das Filter mit Rückstand wird im schräggestellten Platintiegel bei möglichst kleiner Flamme verascht. Ist der Rückstand nicht weiß, so feuchtet man ihn nach dem Erkalten des Tiegels mit 2–3 Tropfen HNO<sub>3</sub> an, verjagt die Säure und glüht nochmals. Die erhaltene Menge Niederschlags gibt multipliziert mit 6.3757 die Menge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in % des trockenen Bodens.

Bestimmung der Oxyde des Eisens, Aluminiums und Mangans, des Kalks und der Magnesia. Zu diesem Zwecke nehmen wir 100 cm<sup>3</sup> der Lösung (10 g des Bodens) und bestimmen der Reihe nach 1. die Summe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (und extra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 2. das Mangan; 3. den Kalk und 4. die Magnesia.

1. Bestimmung des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Wir fällen aus Bodenlösungen die Sesquioxide ausschließlich nur in Form ihrer basisch essigsauren Salze. Die einfachere und schnellere Methode der Fällung mit Ammoniak wird wegen ihrer Ungenauigkeit bei Anwesenheit von Kalk nicht angewendet.<sup>2</sup> Behufs Ausfällung der Sesquioxyde als basisch essigsaure Salze übertragen wir 100 cm<sup>3</sup> der Lösung in ein Becherglas und fällen nach vorhergegangener Neutralisation mit essigsaurem Salz; wir neutralisieren mit Ammoniak oder mit Soda und fällen entweder mit Ammoniumacetat oder mit Natriumacetat. Wir nehmen die Neutralisation mit Soda und die Fällung mit Natriumacetat dann vor, wenn wir im Filtrat das Mangan bestimmen wollen,<sup>3</sup> wollen wir das Mn nicht bestimmen, so ziehen wir die Fällung mit Ammoniak und Ammonacetat vor, weil dann die Neutralisation weniger mühsam ist und der erhaltene

<sup>1</sup> Magnesiamixtur: 550 g Chlormagnesium und 1050 g Chlorammonium werden in 3.5 l 24% Ammoniak gelöst, dann 6.5 l dest. Wasser hinzu gefügt, gut geschüttelt und nach 1–2 Tagen filtriert.

<sup>2</sup> Es wird bei dieser Methode mit den Sesquioxiden auch kohlensaurer Kalk mitgefällt; man weicht dieser Fällung auch mit frisch destill. Ammoniak nicht aus, weil dieses während des Operation wieder Kohlensäure anzieht.

<sup>3</sup> Wir nehmen gewöhnlich wegen der Bestimmung des Mn als Superoxyd Natronsalze, da die Fällung des Mn in Gegenwart von Ammonsalzen keine vollständige ist.



Niederschlag der basischen Acetate leichter auszuwaschen ist. Unter den verschiedenen Durchführungsarten der Neutralisation ist nach unserer Ansicht folgende die günstigste:

Zur Flüssigkeit fügt man Ammoniak oder Soda bis zur vollständigen Neutralisation der Säure hinzu (Probe mit Lakmuspapier); die Neutralisation erfolgt erst nach Bildung eines Niederschlags. Bei der Neutralisation muß bei Anwendung von Soda die Flüssigkeit behufs Vertreibung der Kohlensäure erwärmt werden, da die letztere bei der Prüfung mit Lakmus hinderlich ist. Die neutrale oder schwach alkalische Flüssigkeit wird mit Essigsäure bis zum Auftreten einer schwachen aber deutlich sauren Reaktion angesäuert (Probe mit Lakmuspapier). Nun fügen wir 25 cm<sup>3</sup> einer 10% Lösung von Ammonium- oder Natriumazetat hinzu, verdünnen mit siedendem Wasser auf das doppelte Volumen und erhitzen die Flüssigkeit zum Kochen, erhalten die Flüssigkeit zwei Minuten im Sieden und prüfen nun ihre Reaktion mit Lakmus; ist diese — wie dies gewöhnlich der Fall ist — stark sauer (weil durch die Siedehitze die normalen essigsauren Salze des Eisens und Aluminiums in basische Salze und freie Säure zerlegt werden), so fügen wir einige Tropfen Ammoniak (oder Soda) hinzu um die stark saure Reaktion abzuschwächen und schreiten dann zur Filtration. Unter diesen Umständen setzt sich mit seltenen Ausnahmen der flockige Niederschlag rasch zu Boden und die darüber stehende Flüssigkeit ist völlig farblos. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag enthält nur schwer nachweisbare Spuren von Kalk, in jedem Falle nicht mehr, als dann, wenn man nur bis zum Erscheinen des Niederschlags neutralisiert.

Zur Filtration benützt man einen größeren rasch filtrierenden Trichter (7 cm Durchmesser) und ein entsprechend großes Filter aus Papier (Nr. 597 Schl. u. Sch.). Die zu filtrierende Flüssigkeit muß während der ganzen Operation heiß gehalten werden (beim Erkalten löst sich der Niederschlag), deshalb bleibt das Becherglas mit dem Niederschlage die ganze Zeit am siedenden Wasserbade. Bei richtiger Fällung und gutem Trichter erfolgt die Filtration genügend schnell, so daß ein Erwärmen des Trichters nicht notwendig ist. Becherglas und Niederschlag werden mit heißem essigsauren Natron oder ammonhaltigen Wasser ausgespült und gewaschen. Haftet der Niederschlag hartnäckig an den Wänden des Becherglases, so spült man dieses zweimal aus, löst dann den Niederschlag in möglichst wenig tropfenweise zugesetzter Salzsäure und fällt mit einigen Tropfen Ammoniak (oder Soda). Mit Rücksicht darauf, daß ein zu langes Waschen der basischen Azetate gefährlich ist (Schleimigwerden und Lösung des Niederschlags), beenden wir es noch vor der Entfernung der Chloride, jedenfalls aber nicht vor dem Momente, wo in den Waschwässern nach Hinzufügen einiger Tropfen von Ammoniak und oxalsaurem Ammon keine Anwesenheit von Kalk mehr angezeigt wird.

Nach beendetem Auswaschen wird die Hauptmenge des Niederschlages mit möglichst wenig Wasser vom Filter in ein Becherglas gespült wo er durch Erwärmen mit 10% Salzsäure gelöst wird und diese Lösung auf das Filter zurückgebracht wird. Das Filtrat wird in einem Meßkolben von 200 cm<sup>3</sup> In-

halt aufgefangen. Becherglas und Filter werden mit heißer verdünnter Salzsäure gewaschen und der Inhalt des Meßkolbens nach dem Erkalten mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die so erhaltene Lösung wird ein zwei (gewöhnlich gleiche) Teile geteilt: in dem einen Teile bestimmt man die Summe der Sesquioxide, im andern das  $Fe_2O_3$  getrennt.

Der erste Teil der Lösung wird in ein Becherglas übertragen, Ammoniaklösung in möglichst geringem Überschuße hinzugefügt (um Lösung des Aluminiums zu verhüten) zum Kochen erhitzt (falls zu viel Ammoniak zugefügt wurde, muß das Sieden fortgesetzt werden, bis der Überschuß vertrieben ist, was man bei einiger Übung an einem besonderen Nicht-Ammoniakgeruch erkennen kann) und die heiße Flüssigkeit durch ein rasch filtrierendes aschefreies Filter (dessen Größe von der Menge der erhaltenen Azetate abhängt) filtriert, der Niederschlag mit heißem, sehr schwach ammonihaltigem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschwässer keine Reaktion auf Cl-ion mehr geben. Der ausgewaschene Niederschlag wird am Filter getrocknet in einen gewogenen Platintiegel gebracht usw.

Der zweite Teil der Lösung dient zur Bestimmung des Eisens; zu diesem Zwecke kann man entweder die Sesquioxyde, (wie oben angegeben) mit Ammoniak fällen (ein Überschuß von Ammoniak ist in diesem Falle nicht nachteilig) und nach erfolgtem Auswaschen des Niederschlags mit heißem ammoniakhaltigem Wasser (bis zur Entfernung des Chlors) diesen in einem 200–250 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben in heißer 5% Schwefelsäure lösen; oder was bequemer ist, die Gesamtmenge der Lösung in einer Porzellanschale unter Hinzufügen von Schwefelsäure, bis zur Verjagung der Salzsäure eindampfen (die Flüssigkeit mit Wasser verdünnen und nochmals eindampfen). und in einen Meßkolben übertragen. Zu der auf diese oder jene Weise erhaltenen Eisensulfatlösung fügt man noch (5–10 cm<sup>3</sup> konzent.) Schwefelsäure hinzu und verdünnt dann mit destilliertem Wasser bis der Meßkolben zur Hälfte voll ist.

Nun reduziert man das Ferrisulfat mit Zink zu Ferrosulfat, verschließt während dieser Operation den Kolben mit einem Kautschukstopfen mit eingeseiztem Bunsenventil, gibt ein Stückchen Platindraht dazu und erwärmt. Nach beendigter Reduktion (ein Tropfen der Flüssigkeit färbt sich mit Rhodankaliumlösung nicht mehr rot) und erfolgter Lösung des Zinks gibt man zur Flüssigkeit im Kolben etwas Schwefelsäure, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, verschließt den Kolben, mischt gut durch und entnimmt mit einer Pipette eine bestimmte Menge der Lösung, läßt sie in ein Becherglas fließen und titriert mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalte. Wir verwenden gewöhnlich eine Lösung, von welcher 1 cm<sup>3</sup> beiläufig 5 mg  $Fe_2O_3$  entspricht. (Im Liter einer solchen Lösung sind bei 2 g  $KMnO_4$  enthalten; sie ist annähernd 0.05 normal.)

2 Bestimmung des Aluminiums. Das Aluminium wird als Oxyd aus der Differenz der Summe der Sesquioxyde + Phosphorsäure und der Menge des Eisenoxys + Phosphorsäure berechnet.

3. Bestimmung des Mangans. Im Filtrate, welches bei der Abscheidung der Sesquioxyde erhalten wurde, wird vor allem das Mangan be-



stimmt. Die Flüssigkeit wird auf ein möglichst kleines Volum eingedampft. Fallen hiebei noch einige Flocken  $Fe(OH_3) + AlHO_3$  aus, so filtriert man, wäscht, glüht, wägt und zählt die Hälfte des Gewichtes zu der Menge  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$ .

Zum neutralen oder schwach sauren Filtrat gießen wir Bromwasser (ca 10 Tropfen) bis zur deutlichen Gelbfärbung und erwärmen die Flüssigkeit am siedenden Wasserbade bis zum Erscheinen der Mangansuperoxydflocken und Entfärbung der Flüssigkeit.

Den Niederschlag läßt man absitzen, filtriert durch ein kleines aschefreies Filter und wäscht mit heißem Wasser.<sup>1</sup> In Anbetracht etwaiger unvollständiger Ausfällung wird dem Filtrat nochmals Bromwasser hinzugefügt und weiter wie vorher vorgegangen. Wenn die Menge des Niederschlags wie dies bei Böden gewöhnlich der Fall ist, nicht groß ist, überträgt man ihn samt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel, wäscht und überführt den Niederschlag durch Glühen in  $Mn_3O_4$  und wägt. Die gefundene Menge mit 0.93 mult. gibt den in der Bodenprobe enthaltenen Gehalt an  $MnO$ .

Ist die Menge des erhaltenen Niederschlages groß, so empfiehlt es sich denselben in  $MnCO_3$  zu überführen, weil er gewöhnlich Alkalien enthält; man löst deshalb den Niederschlag am Filter in heißer Salzsäure, dampft ein, nimmt den Rückstand in möglichst wenig Wasser auf und fällt in der neutralen Lösung das  $Mn$  mit Ammonkarbonat, erwärmt schwach, läßt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtriert und wäscht mit heißem Wasser; das Filter samt Niederschlag überträgt man in einen Platintiegel, verascht und glüht; der Rückstand wird als  $Mn_3O_4$  gewogen. Mit dieser nochmaligen Fällung vermeiden wir einerseits die Fehlerquelle, welche bei der ersten Ausfällung in der Vereinigung des Niederschlages durch die Alkalimetalle liegt, andererseits führen wir eine neue Fehlerquelle ein, da beim Glühen von Mangankarbonat neben  $Mn_3O_4$  auch noch  $MnO_2$  entsteht. Deshalb ziehen wir mit Rücksicht auf den geringen Mangangehalt der Böden die einfache Fällung der doppelten vor.

4. Bestimmung des Kalks. Mit Rücksicht auf die schwere Löslichkeit des oxalsäuren Magnesiums in alkalischen Flüssigkeiten und die Unlöslichkeit des oxalsäuren Kalks in schwacher Essigsäure, führen wir die Fällung des Kalks in schwach essigsaurer Lösung aus, indem wir das Filtrat vom  $Mn$ -Niederschlage (entsprechend 10 g Boden) etwas eindampfen und es mittelst Ammoniak oder Essigsäure zur schwach sauren Reaktion bringen.

Zur kochenden Flüssigkeit fügen wir eine kochende gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat,<sup>2</sup> lassen 4 Stunden an einem warmen Orte stehen und filtrieren dann, nachdem wir auf vollständig erfolgte Fällung geprüft haben durch ein aschefreies Filter, waschen den Niederschlag mit heißem

<sup>1</sup> Da sich das Filtrat beim Waschen mit reinem Wasser oft färbt, wäscht man nur 1–2-mal mit reinem Wasser, dann mit schwach ammoniakhaltigem Wasser.

<sup>2</sup> Wenn man nicht mit siedenden Lösungen operiert, so erhält man einen Niederschlag, der leicht durchs Filter geht.



ammonoxalathältigem Wasser<sup>1</sup> bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Waschwasser. Den Niederschlag samt Filter (feucht oder fast trocken) giebt man in einen Platintiegel, trocknet bei schwacher Flamme das Filter, verascht und glüht dann 15–20 Min. (je nach der Stärke des Brenners) am Teclu- oder Bartel-Brenner, indem man den Tiegel auf ein Dreieck zwischen zwei Tonmuffel stellt. Der Niederschlag wird gewogen und als  $CaO$  berechnet.

5. Bestimmung der Magnesia. Das eingeeengte Filtrat vom Oxalatniederschlag wird mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und dann mit Ammonium oder Natriumphosphat versetzt, dann noch  $\frac{1}{3}$  des Gesamtvolums an 10%-igen Ammoniak beigelegt und 24 Stunden stehen gelassen. Ein so langes Stehenlassen ist bei Gegenwart größerer Mengen von Ammoniumoxalat unbedingt notwendig, weil es die Fällung des Magnesiumammonsalzes verzögert. Nach Ablauf dieser Zeit wird filtriert, der Niederschlag von  $MgNH_4PO_4$  am Filter gesammelt, mit 2·5% Ammoniaklösung gewaschen und dann weiter verfahren, wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure angegeben wurde. Die gefundene Menge Magnesiumpyrophosphat gibt multipliziert mit 0·36243 den Gehalt an  $MgO$  an.

Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien. In 200 cm<sup>3</sup> der salzsauren Lösung (20 g Boden) wird vorerst die Schwefelsäure bestimmt, dann die Alkalien.

1. Bestimmung der Schwefelsäure. Zur siedenden salzsauren Lösung fügt man kochende 10% Baryumchloridlösung. Wenn kein Salzboden vorliegt, genügen zur Fällung einige Tropfen des Reaktivs, nach dem Hinzufügen desselben setzt man das Kochen unter fortwährendem Mischen der Flüssigkeit 15 Minuten fort. dann bedeckt man das Becherglas mit einer Glasplatte und läßt dasselbe auf dem heißen Wasserbade 24 Stunden stehen.

Wenn man kürzere Zeit stehen läßt, erreicht man bei einigen Bodenlösungen keine vollständige Fällung. Nach Verlauf dieser Zeit prüft man auf vollkommene Fällung (indem man einen kleinen Teil der klaren Lösung im Probierglase zum Kochen erhitzt und einige Tropfen Chlorbaryumlösung dazu träufelt) und filtriert durch ein dichtes aschefreies Filter (Nr. 589<sub>2</sub> Schl. u. Sch., Diam. 7 cm) wäscht mit heißem Wasser aus, das mit Salzsäure angesäuert ist und trocknet oder überträgt noch feucht in den Platintiegel, trocknet, glüht und wägt.

2. Bestimmung der Alkalien. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum wird in einer Porzellanschale zur Trockene eingedampft, der Rückstand  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Sandbade getrocknet; nach dem Erkalten fügt man eine geringe Menge Wasser und zerreibt den Rückstand mit einem Achatpistill, darauf ergänzt man die Wassermenge auf beiläufig 200 cm<sup>3</sup> und fügt Kalkmilch bis zum Eintreten deutlich alkalischer Reaktion hinzu (Kurkumapapier wird gebräunt). Die Schale wird nun mit einer Glasplatte bedeckt und eine Stunde am Wasserbade stehen gelassen (die alkalische Reaktion darf nicht

<sup>1</sup> In 100 cm<sup>3</sup> heißen Wassers sind nach Richards 0·00145 g Kalziumoxalat löslich, in Ammoniumoxalathaltigem Wasser ist das Kalziumoxalat unlöslich.

verschwinden). Darnach filtriert man durch ein rasch filtrierendes Filter (Trichter 7—9 cm Diam., Papier Nr. 597 Schl. u. Sch.) und wäscht den Rückstand so lange mit heißem Wasser, bis man 1—1.5 l Filtrat gesammelt hat. Man engt nun das gesamte Filtrat in einer Porzellanschale bis auf ca. 200 cm<sup>3</sup> ein, fügt beiläufig 25 cm<sup>3</sup> einer 10% mit Ammoniak versetzten Lösung von Ammonkarbonat hinzu und erwärmt, indem man die Schale mit einer Glasplatte bedeckt, hält eine halbe Stunde am Wasserbade, filtriert dann vom Kalziumkarbonat ab und wäscht mit heißem gekochtem Wasser, dampft das Filtrat zur Trockene ein und erhitzt, um die Ammonsalze zu entfernen. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser, filtriert und wäscht; wenn es notwendig erscheint, konzentriert man das Filtrat nochmals und führt die Kalkabscheidung nochmals durch. Das Filtrat wird dann nochmals zur Trockne eingedampft, die Ammonsalze verjagt, der Rückstand in wenig Wasser aufgelöst und filtriert.

Wenn nach wiederholtem Hinzufügen von Ammonkarbonat auch nur die geringste Trübung entsteht, muß man die Fällung wiederholen, wenn auch nach dem drittmaligen Zufügen von Ammonkarbonat eine Trübung entsteht muß man die Fällung zum viertenmale vornehmen; gewöhnlich genügt dreifache Fällung. Der eingedampfte Trockenrückstand des letzten Filtrats wird nach vollständigem Verjagen der Ammonsalze in wenig Wasser gelöst, die Lösung in einer kleinen Porzellanschale mit Salzsäure erwärmt, um die Alkalikarbonate in Chloride zu überführen. Wir führen diese Reaktion absichtlich in Porzellanschälchen und nicht in der Platinschale durch, u. zw. aus folgenden Gründen. Bei der Herstellung der salzsauren Lösung wird die Salpetersäure nicht immer vollständig entfernt. Verbleiben von ihr auch nur Spuren, so kann bei Überführung der Karbonate in Chloride in der Platinschale sich etwas Platinchlorid bilden. Nachdem die letzten Anteile Salpetersäure aus der Lösung schwer zu entfernen sind, empfehlen wir die Überführung in Chloride im Porzellanschälchen durchzuführen und die Operation (3—5-mal) zu wiederholen, indem man nach jedesmaligem Hinzufügen von Salzsäure bis zur Trockne eindampft.

Die in der Porzellanschale gesammelten Chloride der Alkalien werden nun mit möglichst wenig Wasser in eine gewogene Platinschale gespült, eingedampft und nach Bedeckung mit einem Uhrglase im Trockenschrank ca. 2 Stunden bei 130° getrocknet, danach über freier Flamme fast bis zur beginnenden dunklen Rotglut (nie bis zur hellen Rotglut) bis zum Aufhören des Knisterns erhitzt, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen, und in dieser Weise die Menge der vorhandenen Alkalichloride bestimmt. Zur Bestimmung des Kali überträgt man die Chloride mit möglichst wenig Wasser in ein Porzellanschälchen und fügt dazu (im geringen Überschuß) eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, welche 10% kristallisiertes Platinchlorid  $PCl_4 + 8aq$  enthält.

Die Menge des hinzuzufügenden Reaktivs bestimmen wir wie folgt: Wir nehmen an, daß das vorliegende Gemenge der Alkalichloride nur Chlornatrium enthält, und berechnen nach der erhaltenen Gewichtsmenge die entsprechende



Menge Platinchlorid, d. h. wir multiplizieren das erhaltene Gewicht der Alkalichloride mit 4,1 und mit 10 und erhalten so die Anzahl  $\text{cm}^3$  der Platinchlorwasserstofflösung oben angegebener Konzentration. Bei Analysen von salzarmen Böden genügt die so berechnete Menge des Reaktivs zur Überführung der Alkalichloride in Chlorplatinate, weil die Menge des Kali in ihnen die Menge des Natrons übertrifft. Bei Salzböden jedoch, die reich an Natronsalzen sind und gewöhnlich mehr Natron- als Kalisalze enthalten, wird man in einigen Fällen die Menge des zuzufügenden Reaktivs vergrößern. Wenn das Gesamtgewicht der Alkalichloride 0,1 g übersteigt, dann nehmen wir zur Überführung in die Chlorplatinate nur einen Teil, der beiläufig 0,1 g ausmacht, indem wir die Alkalichloride in einen Meßcylinder von 100  $\text{cm}^3$  übertragen und mittelst einer Bürette den berechneten Teil abnehmen.

Die Porzellanschale mit der Lösung der Alkalichloride und der hinzugefügten Platinchlorwasserstoffsäure setzen wir auf ein fast kochendes Wasserbad und dampfen den Inhalt bis zur Syrupdicke ein. Nach dem Erkalten des Gemisches von Kalium- und Natriumplatinchlorid entfernen wir das Natriumplatinchlorid, indem wir über das kalte Gemisch 80% Alkohol gießen und 15 Minuten einwirken lassen unter häufigem Umrühren und Zerreiben der Kristalle. War genügend Platinchlorwasserstoffsäure hinzugefügt, so erscheint die Lösung intensiv gelb gefärbt; schwache Färbung zeigt an, daß die Menge des zugefügten Reaktivs ungenügend war. In diesem Falle fügt man noch vom Reaktiv hinzu, säuert mit Salzsäure an und dampft wieder bis zur Sirupdicke ein. Nach 15 Minuten Stehen filtriert man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter, indem man den Niederschlag so viel als möglich in der Schale zurückhält, ihn mit 80% Alkohol wäscht und durch Dekantieren vom Waschwasser trennt. Das Waschen wird fortgesetzt, bis die Waschwässer farblos filtrieren. Der ausgewaschene Niederschlag wird nach dem Verdunsten des Spiritus in heißem Wasser gelöst. Wir stellen zu diesem Zwecke unter den Trichter, durch welchen filtriert wurde, eine gewogene Platinschale und gießen nun über den Niederschlag in der Porzellanschale eine kleine Menge heißen Wassers, setzen die Porzellanschale auf ein Luftbad und erwärmen mit kleiner Flamme (nicht bis zum Sieden), hierauf gießen wir die erhaltene Lösung auf das Filter, indem wir den eventuell noch vorhandenen Niederschlag in der Schale zurückbehalten, um ihn von neuem mit einer kleinen Menge heißen Wassers zu lösen usw. bis zur vollständigen Lösung des Kaliumplatinchlorids. Auf diese Weise läßt sich die Gesamtmenge des Chlorplatinats in einer verhältnismäßig kleinen Menge Wasser lösen (30–40  $\text{cm}^3$ ). Die Lösung des Kaliumplatinchlorids wird in der Platinschale auf einem schwach siedenden Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand im Trockenkasten (2 Stunden) bei 130° getrocknet und dann gewogen. Multipliziert man die erhaltene Menge des Kaliumplatinchlorids mit 0,19411, so erhält man die Menge  $K_2O$ , welche in der genommenen Bodenprobe enthalten war.

Um die Menge des im Boden enthaltenen  $Na_2O$  zu bestimmen, berechnet man die dem Kaliumplatinchlorid entsprechende Menge  $KCl$  durch Multiplikation mit 0,30712 und rechnet daraus (falls zur Kalibestimmung nur ein



Teil der Alkalichloride genommen wurde) den Gesamtgehalt an  $KCl$ . Die so erhaltene Menge  $KCl$  zieht man vom Gesamtgewichte der Alkalichloride ab. Die Differenz ergibt die Menge Chlornatrium, woraus man durch Multiplikation mit 0.53076 die in der genommenen Bodenprobe enthaltene Menge  $Na_2O$  berechnen kann.

C) Analyse des nach der Behandlung mit Salzsäure zurückgebliebenen Bodenrückstandes. In dem in den lufttrockenen Zustand überführten Rückstand des Bodens, nach dessen Behandlung mit Salzsäure (siehe Seite 606) bestimmen wir 1. den Glührückstand und 2. die durch Einwirkung der Salzsäure aus den Bodensilikaten abgeschiedene Kieselsäure.

1. Bestimmung des Glührückstandes. 5 g des Bodenrückstandes werden in der Platinschale bis zur vollständigen Entfernung der organischen Stoffe erhitzt. Man beginnt mit kleiner Flamme und steigert die Hitze allmählich, gegen Ende des Ausglühens bedeckt man die Schale mit einem Platindeckel. Der Glührückstand wird nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen, dann nochmals 10–15 Minuten geglüht und wieder gewogen. Falls beide Wägungen nicht übereinstimmen, wiederholt man das Ausglühen noch einmal. Das erhaltene Gewicht des Glührückstandes wird zuerst auf den Gesamtsalzsäurerückstand und dann auf 100 g ursprünglichen Boden umgerechnet (d. h. wenn man zur Bereitung des  $HCl$ -Auszuges 50 g Boden verwendet hat, multipliziert man mit 2 und in dieser Weise ist der Gehalt des Bodens an Mineralbestandteilen, die in  $HCl$  unlöslich sind, bestimmt).

2. Bestimmung des Kieselsäure, welche durch Salzsäure aus den im Boden vorhandenen Silikaten ausgeschieden wurde und in unlöslichen Zustand überging. Diese Kieselsäure wird dem Bodenrückstand durch Behandlung desselben mit 10% Sodalösung (sp. G. 1.106; 298.4 gr  $Na_2CO_3 + 10$  aq. in 1000  $cm^3$  Lösung) entzogen. Wir verfahren zu diesem Zwecke wie folgt: 5 g des lufttrockenen nach der Behandlung mit  $HCl$  übriggebliebenen Bodenrückstandes werden in einer Platin- oder Silberschale<sup>1</sup> mit 100  $cm^3$  10% Sodalösung übergossen und 10 Stunden am kochenden Wasserbade unter oftmaligem Umrühren mit einem Platinspatel erwärmt. Die Schale wird mit einer Glasplatte bedeckt und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ergänzt. Nach Ablauf der 10 Stunden filtriert man die heiße Flüssigkeit durch einen rasch filtrierenden Trichter mit aschefreiem Filter (9 cm Dm.; No. 589, Schl. u. Sch.) indem man Sorge trägt, daß vom Bodenrückstand selbst womöglich nichts auf das Filter gelangt, in einen geräumigen Becher (beiläufig 1 l Inhalt), in welchen man vorläufig ca. 250  $cm^3$  5% Salzsäure gießt; während der Filtration bleibt das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt.

Der Rückstand wird in der Schale zwei Male mit heißem Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeit ohne den Bodensatz auf das Filter gebracht.

<sup>1</sup> Der Auszug mit Sodalösung muß in einer Platin- oder Silberschale erfolgen und keinesfalls in einer Porzellanschale, weil die Sodalösung aus der Porzellanschale bestimmt  $SiO_2$  lösen würde.

Bei dieser Art der Filtration erfolgt die Überführung der Karbonate in Chloride allmählich und wird die langwierige unliebsame Arbeit der Ansäuerung des sodahaltigen Filtrats mit Salzsäure und auch die direkte Berührung der heißen Sodalösung mit den Glaswänden vermieden. Nach vollendetem Auswaschen wird das Filter samt dem darin befindlichen Teile des Bodenrückstandes in die Platinschale zurückgegeben, mit dem Platinspatel zerrührt und dann nochmals fünf Stunden mit 50 cm<sup>3</sup> der 10% Sodalösung am kochenden Wasserbade ausgezogen. Nach Ablauf dieser Zeit filtriert man die Lösung mit Hilfe desselben Trichters durch ein ebensolches Filter in das früher schon benützte Becherglas, überträgt auch den Bodenrückstand auf das Filter und wäscht ihn zuerst wiederholt mit heißem Wasser und dann, um das Durchlaufen der feinsten Bodenteilchen zu vermeiden, mit einer heißen verdünnten Lösung von Ammonnitrat. Im Filtrate bestimmt man die Kieselsäure, wobei man den Inhalt des Becherglases vorerst zur Entfernung der Kohlensäure kräftig durchmischt, mit Lakmus prüft und falls die Flüssigkeit nicht genügend sauer reagiert, noch Salzsäure hinzufügt (250 cm<sup>3</sup> 5% Salzsäure genügen vollständig zum Austreiben der Kohlensäure aus 15 gr  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und erteilen der Lösung eine stark saure Reaktion). Die stark saure Lösung mit dem flockig ausgefällten  $\text{SiO}_2$ -Niederschlag wird in eine geräumige Porzellanschale übertragen (18—19 cm Dm.) und am Wasserbade eingedampft; das kristallisierende  $\text{NaCl}$  hat die Neigung, an den Wänden der Schale emporzusteigen; man kann dem vorbeugen durch Wahl einer geräumigen Schale, stetes Umrühren der conc. Flüssigkeit oder Einreiben des Randes der Schale mit reiner Vaseline. Letztere Maßregel führt nicht immer zum Ziele. Zur Überführung der  $\text{SiO}_2$  in die unlösliche Form wird der trockene Rückstand in der Porzellanschale auf dem Sandbade (nicht unter 130°) beiläufig eine Stunde lang erhitzt, dann mit verd. Salzsäure befeuchtet, nochmals abgedampft und am Sandbade eine halbe Stunde erhitzt. Nun wird mit destill. Wasser das  $\text{NaCl}$  gelöst und von der Kieselsäure abfiltriert (Filter No. 589<sub>1</sub>), 9 cm Dm. und mit heißem dest. Wasser bis zum Verschwinden der  $\text{Cl}$ -Reaktion gewaschen. Das nasse oder trockene Filter mit der  $\text{SiO}_2$  wird im Platintiegel verglüht und dann gewogen. Die erhaltene Menge Kieselsäure wird vorerst auf die Gesamtmenge des nach der Behandlung mit Salzsäure zurückgebliebenen Bodenrückstandes umgerechnet und dann auf 100 g ursprünglichen Bodens (d. h. wenn zur Bereitung der salzsauren Lösung 50 g Boden genommen wurden, durch Multiplikation mit 2).

Neben dieser direkten Bestimmung der Kieselsäure im Bodenrückstande führen wir gewöhnlich zur Kontrolle eine Differenzbestimmung aus, indem wir den auf dem Filter gesammelten Rückstand nach der Behandlung mit Soda samt dem Filter in eine Platinschale oder einen Platintiegel überführen und bis zur vollständigen Entfernung der org. Substanzen glühen. Die Menge dieses Glührückstandes, welche 100 g des zuerst genommenen trockenen Bodens entspricht, gibt den Prozentgehalt des Bodens an den in 10% Salzsäure und 10% Soda unlöslichen Mineralbestandteilen an. Zieht man diese Zahl von dem früher (Seite 616) bestimmten %-Gehaltes des Bodens an Mineralbestandteilen, die in 10% Salzsäure unlöslich sind, ab, so erhält man die Menge der in



10% Soda löslichen Kieselsäure durch «Differenz». Die auf diese Art erhaltene Menge Kieselsäure ist stets etwas größer als die direkt bestimmte, weil die Sodalösung außer der Kieselsäure auch unbedeutende Mengen von Basen in Lösung bringt.\*

### III. ABTEILUNG.

#### Pauschalanalyse des Bodens.

Bestimmung des Gesamt-Glühverlustes und der Gesamtmenge der Mineralbestandteile. 5 g lufttrockener Boden wird in einer Platinschale geglüht, während des Glühens wird der Boden mit einem Platinstäbchen von Zeit zu Zeit durchgemischt. Man beginnt mit kleiner Flamme und verstärkt vorsichtig die Flamme unter der Schale. Sobald alles Organische verbrannt ist, wird die Schale erkalten gelassen, dann mit dem Platinstäbchen der Inhalt umgerührt, die auf dem Stäbchen haftenden Körner mit einem Pinsel in die Schale zurückgeführt und wieder ca. 10 Minuten lang stark geglüht. Nach dem Glühen wird die Schale in einem Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Da der geglühte Boden äusserst hygroskopisch ist, so genügt ein einmaliges Abwägen nicht, man muß das Glühen und Abwägen wiederholen. Den so erhaltenen Gewichtsverlust multipliziert man mit 20, bringt das im lufttrockenen Boden vorhandene hygroskopische Wasser in Abzug und das Resultat rechnet man auf Prozente um, indem man dasselbe mit dem Faktor  $100 : (100 - A)$  multipliziert, wobei  $A$  den Prozentgehalt an Feuchtigkeit des lufttrockenen Bodens bedeutet. Das so erhaltene Resultat gibt den Glühverlust des trockenen Bodens in Prozenten an. Wenn man nun diese GröÙe von der Zahl 100 subtrahiert, so erhält man den Mineralgehalt des Bodens in Prozenten ausgedrückt.

Wenn der Boden kohlensaure Erdalkalien, Bikarbonate und Chloride der Alkalien enthält, so sind durch Verflüchtigung der Kohlensäure und der Chloride bei der Veraschung Verluste bedingt. Der Glühverlust ist somit immer größer als der Wirklichkeit entsprechend und der Zahlenwert der Mineralbestandteile folglich kleiner. In solchen Fällen, wo ein Fehlen durch die Verflüchtigung der Kohlensäure aus Karbonaten entstehen würde, kann man diesen auf folgende Weise umgehen. Der geglühte Boden wird nach seiner Erkaltung mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet und im Trockenschranke bei einer Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$ . bis zum ständigem Gewicht getrocknet.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> In manchen Fällen stimmen die Resultate auch bei ganz gleichen Operationen nicht überein. Einesteils gibt es Böden, in welchen man die beim Glühen verflüchtigte Kohlensäure durch kohlensaures Ammoniak nicht zu restituieren imstande ist, andernteils binden wieder andere Böden das kohlensaure Ammoniak so kräftig, daß auch ein längeres Trocknen bei  $150^{\circ}\text{C}$ . es nicht zu verflüchtigen imstande ist. In beiden Fällen ist es geraten, den Boden bis zur völligen Verflüchtigung der Kohlensäure zu erhitzen, bis die kohlensauren Salze zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben wurde. (Ein Teclu-Gasbrenner oder eine BARTELSche Spiritus- oder Benzinlampe kann zu diesem Zwecke verwendet werden.) Zu dem so erhaltenen Wert des Glühverlustes muß dann der Kohlensäuregehalt des Bodens, welcher auf andere Weise bestimmt wurde, zugezählt werden.



Mit dem Fehler, welcher durch die Verflüchtigung der Chloride entsteht, müssen wir uns zufrieden geben, dieser Fehler ist übrigens immer so gering, daß er die Daten der Analyse kaum merklich ändern würde.

Est ist üblich, den Glühverlust auch aus der Bodenprobe zu bestimmen, welche bei der Humusbestimmung nach GUSTAVSON in Sauerstoffstrom in der Verbrennungsröhre verascht wird. Dieses Verfahren ist aber immer ungenau, da der geglühte Boden äußerst hygroskopisch ist und sich daher nach dem Glühen schon in der Röhre und während wir ihn aus dem Verbrennungsrohr herausziehen und auf die Wage bringen mit Feuchtigkeit vollsaugt.

Die Bestimmung der Kohlensäure. Diese Bestimmung wird bei uns nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, nämlich die Kohlensäure der Karbonate wird mit 10%-Salzsäure ausgetrieben und in einem Kaliapparat in 50%-Kalilauge aufgefangen. Zur Bestimmung werden je nach dem Gehalt an Karbonaten 2–10 g Boden abgewogen. Bevor wir den Boden im Kolben mit Salzsäure behandeln, muß er mit destilliertem Wasser übergossen werden und lasse man eine Stunde lang reine kohlensäurefreie Luft durchziehen, damit die vom Boden mechanisch absorbierte Kohlensäure ausgetrieben werde. Erst nach dieser Operation verbinden wir den Kolben mit dem Kaliapparat und gießen die Salzsäure auf den Boden. Stellt sich bei der Bestimmung heraus, daß im Boden weniger als 0.05% Kohlensäure enthalten ist, so nehmen wir an, daß in diesem Boden keine Karbonate vorhanden sind. Die kleinen Mengen von Kohlensäure, die sich in diesem Falle so entwickelt haben, stammen entweder aus den organischen Stoffen, die durch die Salzsäure zersetzt worden sind, oder ist es ein Fehler der durch die Ungenauigkeit der Methode bedingt wird.

Die Bestimmung des Stickstoffes. Aus der Bodenprobe, welche zur Bestimmung des Humuses und des Stickstoffes verwendet werden soll, müssen alle Wurzelreste und andere organische Stoffe unter einem Vergrößerungsglase mittelst einer Pinzette herausgelesen werden. Zur Bestimmung des Stickstoffes wägen wir je nach dem größeren oder geringeren Stickstoffgehalt 5–20 g ab. Das abzuwägende Bodenquantum muß so gewählt werden, daß die in dem Auffanggefäß befindliche  $\frac{1}{10}$  Normal-Schwefelsäure (in dem Kolben sind 40–25 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Norm.  $H_2SO_4$  enthalten) wenigstens 5 cm<sup>3</sup> und nicht mehr als 25 cm<sup>3</sup> Ammoniak bei 40 cm<sup>3</sup> im Auffanggefäß zu absorbieren habe oder auf 15 cm<sup>3</sup> Ammoniak bei 25 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  im Auffanggefäß.

Die Bodenprobe wird in einer Porzellan- oder Nickelschale abgewogen und mittelst eines aus feinem Platindraht gefertigten Pinsels in den Kyeldahlkolben gekehrt. (Haarpinsel ist nicht zu verwenden, da aus diesem während des Gebrauches leicht mit dem Boden ein Haar in den Kolben gelangen kann.) Hierauf gießen wir in den Kolben 25 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure.<sup>1</sup> Die

<sup>1</sup> Selbstverständlich darf die verwendete Schwefelsäure keine Stickstoffverbindungen enthalten. Da jedoch eine solche Schwefelsäure bei uns schwer zu beschaffen ist, so verfahren wir bei den Stickstoffbestimmungen immer in folgender Weise. Wir bestimmen den Stickstoffgehalt der Schwefelsäure in 25 cm<sup>3</sup> und be-

Säure soll in den Kolben in der Weise eingegossen werden, daß sie an den Wänden abfließend, die hier haftenden Körnchen in den Kolben spült. Nachdem wir noch 2—3 Tropfen Quecksilber zugeben und die Masse gut vermischt haben, stellen wir den Kolben für 2—3 Stunden an einem warmen Ort zur Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit kann mit dem Erhitzen begonnen werden, welche Operation unter der Kapelle ausgeführt wird. Soll die Verbrennung sogleich nach der Zugabe der Säure ausgeführt werden, so empfiehlt sich sehr vorsichtig erst mit kleiner Flamme zu erhitzen. Da die Flüssigkeit beim Erhitzen stark schäumt, ist darauf zu achten, daß der Schaum nicht herausspritzt. (Wenn ein einfaches Schütteln des Kolbens nicht genügt, so gießen wir einige Tropfen Alkohol oder Äther hinzu.) Sobald die Flüssigkeit zu schäumen aufgehört hat, vergrößert man die Flamme und erhitzt so lange, bis die Lösung klar und vollständig farblos geworden ist. Nachdem nun auf diese Weise die Stickstoffverbindungen des Bodens in schwefelsaures Ammoniak (und teilweise Amidverbindungen =  $(\text{HgNH}_2)_2 \cdot \text{SO}_4$ ) überführt worden sind, lassen wir den Kolben erkalten und schreiten zur Abdestillation des Ammoniaks.<sup>1</sup>

Als Auffanggefäß des Destillierapparates können wir einen ERLMAYER-Kolben oder einen gewöhnlichen Kochkolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt verwenden, in welchen (25—40 cm<sup>3</sup>) genau abgemessene Menge von  $\frac{1}{10}$  Norm. Schwefelsäure gefüllt wird. Die Spitze des Destillationsrohres taucht in die Flüssigkeit. Als Destillationskolben verwendet man am besten einen Kochkolben von  $\frac{3}{4}$ —1 l Inhalt. In diesen füllt man ca. 100 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser, dann die schwefelsaure Lösung aus dem Kyeldahlkolben, welcher letzterer noch mit wenig Wasser sorgfältig auszuspülen ist. Hiernach setzt man 80 cm<sup>3</sup> salpeterfreie Natronlauge<sup>2</sup> (500 g Natron auf 1 l Wasser), dann einige feine Körnchen Zink zu und verbindet rasch mit dem Destillationsrohr und beginnt mit der Destillation.<sup>3</sup>

wahren die Säure in einem Glase mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel in einem Raume, wohin keine Ammoniakdämpfe gelangen können. Bei der Berechnung werden dem verbrauchten Säurequantum entsprechende Stickstoffmengen in Abzug gebracht.

<sup>1</sup> Sollte die Destillation nicht unmittelbar nach der Verbrennung ausgeführt werden, so muß die Lösung so aufbewahrt werden, daß zu ihr keine Ammoniakgase gelangen können. Zu diesem Zwecke bringen wir die Kolben in eine Porzellanschale und stellen die letztere unter eine Glasglocke über konzentrierte Schwefelsäure.

<sup>2</sup> Die Natronlauge soll ebenfalls ammoniakfrei sein. Von ihrer Reinheit können wir uns auf folgender Weise überzeugen: 10 cm<sup>3</sup> Natronlauge werden mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Indigo versetzt. (Indigo-Lösung: 2.5 g Java-Indigo löst man langsam in kleinen Portionen unter fortwährendem Mischen und Abkühlen in so viel konzentrierter Schwefelsäure, daß auf 1 Teil Indigo 6 Teile Säure entfallen. Die so bereitete Lösung verdünnt man auf 300 cm<sup>3</sup>.) Ist in der Natronlauge kein Ammoniak enthalten, so behält die Mischung nach längerem Stehen ihre blaue Farbe; bei Gegenwart von Ammoniak entfärbt sie sich. In diesem Falle muß die Lauge gut ausgekocht werden.

<sup>3</sup> Wenn wir die Natronlauge zu der im Destillationskolben befindlichen schwefel-



Die Dauer der Destillation, sowie die Menge der zur Destillation verwendeten Flüssigkeit hängt immer von der Konstruktion des Apparates ab und muss für jeden Apparat erst bestimmt werden.

Nach Beendigung der Operation heben wir die Spitze des Destillationsrohres aus der Säure, spülen es mit Wasser ab und titrieren nach erfolgter Abkühlung die Säure mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Barytlauge. Als Indikator verwenden wir Lakmoid,<sup>1</sup> Kongo<sup>2</sup> und Rosolsäure.<sup>3</sup> Wenn wir mit  $\frac{1}{10}$  Barytlauge die Menge der Säure bestimmt haben, welche noch nach Bindung des abdestillierten Ammoniaktes übriggeblieben ist, diese von der Gesamtmenge, welche in das Auffanggefäß gefüllt wurde, subtrahieren, diese Zahl mit dem Faktor der auf Stickstoff eingestellten Schwefelsäure multiplizieren, so erhalten wir die im Boden enthaltene Menge Stickstoffes in Gramm.

Methode der Humusbestimmung im Boden nach GUSTAVSON. Das Prinzip der Methode zur Humusbestimmung beruht darauf, den Kohlenstoff der Humussubstanzen in Kohlensäure überzuführen und diese zu bestimmen. Man nimmt dabei an, daß der Kohlenstoffgehalt der Humussubstanzen rund 58% beträgt. Die Menge des Humus ( $x$ ) findet man aus der Proportion  $x:a = 100:58$  (wobei  $a$  die gefundene Menge Kohlenstoffs bedeutet, oder wenn man die gefundene Menge Kohlenstoff mit  $\frac{100}{58} = 1.724$  multipliziert. Man kann die Oxydation des Humus auf nassem oder auf trockenem Wege vornehmen. Der erste Weg wurde von KNOPP vorgeschlagen. Man nimmt hierzu 5 g lufttrockenen Boden und oxydiert im Kolben mit Hilfe von Chromsäureanhydrit oder gewöhnlich mit einer Mischung von Schwefelsäure und Kaliumbichromat; der Kohlenstoff des Humus wird in Kohlendioxyd überführt und dieses dann getrocknet und gewogen. Vor dieser Operation muß die in Form von Karbonaten im Boden vorhandene Kohlensäure entfernt werden; man übergießt deshalb die Bodenprobe im Kolben mit Schwefelsäure und verdrängt die entwickelte Kohlensäure durch Einleiten von kohlensäurefreier Luft, darauf verbindet man den Kolben mit den Trocken- und Absorptionsgefäßen, dann

sauren Lösung gießen, so halten wir den Kolben in der linken Hand geneigt und lassen die Lauge an der Wand desselben niederrinnen, die Lauge bleibt unter der Schwefelsäure, ein Verlust an Ammoniak kann somit nicht entstehen. Nach Zugabe der Natronlauge soll sofort der Zinkstaub zugesetzt werden und nachdem dies geschehen, stellen wir erst den Kolben gerade und verbinden ihn rasch mit dem Destillationsrohre.

<sup>1</sup> Der käufliche Lakmoid ist oft nicht rein, je reiner, desto löslicher in heißem Wasser, ist somit die Lösung eines Lakmoides in heißem Wasser nicht dunkelblau, so ist das Präparat nicht verwendbar. Die Lösung wird bereitet indem wir 8 g feingeriebenes Lakmoid mit 100 cm<sup>3</sup> 20% Alkohol enthaltendem Wasser übergießen, erwärmen und nach Erkalten filtrieren, zuletzt mit demselben Quantum Alkohol abs. versetzen.

<sup>2</sup>  $\frac{1}{2}$  g Kongo wird in 90 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und 10 cm<sup>3</sup> (96%) hinzugefügt.

<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  g Rosolsäure wird in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und der Lösung 50 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt.

fügt man  $K_2Cr_2O_7$  zu und erwärmt am Wasserbade. Nach beendeter Oxydation leitet man durch den Apparat (mit Hilfe eines Aspirators) kohlenensäurefreie Luft.

Die Untersuchungen von WARINGTON, PICK und auch LOGES haben bewiesen, daß die nach der KNOPPSchen Chromsäure-Methode erhaltenen Resultate der Kohlenstoffbestimmungen nicht befriedigend sind. Hält man sich an die Vorschriften von WOLFF, so erhält man immer weniger Kohlenstoff als bei vergleichenden Kohlenstoffbestimmungen mittelst organ. Elementaranalyse. Das Defizit an Kohlenstoff ist nicht so gering, daß man es vernachlässigen könnte. Aus den Analysen von WARINGTON und LOGES und auch den meinigen geht hervor, daß sich in vielen Fällen bis ein Viertel des im Boden als Humus enthaltenen Kohlenstoffes der Bestimmung entzieht, was seinen Grund darin hat, daß nicht der gesamte Kohlenstoff der organischen Substanzen durch Chromsäure in Kohlensäure überführt wird. So wurde z. B. gefunden (LOGES), daß in dem Oxydationsgemisch Oxalsäure unzersetzt bleibt. Da auch die übrigen Versuche, die Humussubstanzen mit andern Oxydationsmitteln zu behandeln, z. B. mit  $KMnO_4$  keinen Erfolg hatten, blieb nichts übrig, als die Anwendung der Methoden der organ. Elementar-Analyse. Obwohl der Gang der organ. Elementar-Analyse in seiner Anwendung auf Humusbestimmung dadurch vereinfacht war, daß nur der Kohlenstoff bestimmt zu werden brauchte, wick man dieser Art der Bestimmung trotzdem aus, weil man zur Ausführung von organ. Elementar-Analysen besonders konstruierter Öfen bedurfte, die eine besondere Aufstellung erforderten, viel Gas konsumierten etc., so, daß viele agrikulturchemische Laboratorien ohne Gasinstallation entweder zum LIEBIGSchen Kohlenofen zurückgreifen mußten, oder es vorzogen, trotz ihrer Ungenauigkeit, die KNOPPSche Methode beizubehalten.

Es galt nun die Frage zu lösen, ob sich die Bestimmung des Kohlenstoffes in den Böden durch Verbrennung so weit vereinfachen läßt, daß sie in derartigen Laboratorien ebenso bequem, wie die KNOPPSche Methode ausgeführt werden kann. Viele diesbezügliche Untersuchungen bewiesen, daß es zur vollständigen Verbrennung des Humus im Boden keiner besonderen Öfen für die organ. Elementar-Analyse bedarf, sondern daß zur Erreichung des angestrebten Zieles zweier BERZELIUS- oder anderer Gaslampen bedarf.<sup>1</sup> Der von mir zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Böden angewendete Apparat ist wie folgt zusammengesetzt. Man wählt ein schwer schmelzbares, ca. 50 cm langes Glasrohr von einer derartigen inneren Weite, daß man ein Platinschiffchen für 5 g Boden in dasselbe leicht einführen kann. In den vorderen Teil der Röhre füllt man zwischen zwei Asbestpropfen gekörntes oder schuppiges Kupferoxyd (erhalten durch Ausglühen von Kupferfolien an der Luft) auf die Länge von 10 cm.

Diesen Teil des Rohres umwindet man von außen doppelt mit einem Kupferdrahtnetz, welches mit Kupferdraht festgehalten wird. Das Rohr wird in

<sup>1</sup> Bequemer sind anstatt dem BERZELIUS-Rundbrenner Schnittbrenner zu verwenden.



die horizontale Lage gebracht und mit dem rückwärtigen Ende an ein Stativ derart festgeklemt, daß man die BERZELIUS- oder anderweitigen Gaslampen darunter stellen kann. Um dem Verbrennungsrohr eine sichere Auflagerung zu geben, wird das vordere Ende mit einem Gabelstativ gestützt. Der nicht vom Drahtnetze umgebene Teil des Rohres wird in eine Kupferdrahtnetzrinne gelegt und mittelst Kork im Stativ befestigt. Das vordere Ende der Röhre wird mit einem GEISSLERschen Kaliapparat, der mit konz.  $H_2SO_4$  gefüllt ist, verbunden und dieser mit zwei Natronkalkröhren. Es empfiehlt sich vor den Kaliapparat (GEISSLER) ein Kugelglasrohr zum Sammeln des Wassers einzuschalten. Durch die rückwärtige Öffnung des Rohres kann das Platinschiffchen eingeführt werden, mit Hülfe eines Stöpsels, durch welchen ein Glasröhrchen geschoben wird, ist die Röhre verschlossen. Man schließt nur einen Kaliapparat (zur leichteren Regulierung des Gasstromes) und darauf mit Natronkalk gefüllte Röhren an, um durch dieselben Sauerstoff oder Luft in die Röhre treten zu lassen.

Die Analyse selbst wird in folgender Weise ausgeführt: In dem Platinschiffchen werden 2—5 g lufttrockenen Bodens abgewogen, je nach der dem Aussehen des Bodens nach zu erwartenden Kohlensäuremenge. Das Platinschiffchen wird in die Verbrennungsröhre bis zum Asbestpfropfen vorgeschoben und nun mit der Flamme des einen Brenners (oder Lampe) die Kupferoxydschicht zum Glühen gebracht, indem zugleich das vordere Ende des Rohres mit dem GEISSLER-Apparate in Verbindung gebracht und durch das Rohr (kohlenstofffreie) Luft oder Sauerstoff hindurchgeleitet wird. Nun wägt man die Absorptions- (Natronkalk-) Röhren, welche im obersten Teile der Füllung etwas Chlorkalzium enthalten, verbindet sie untereinander mit dem GEISSLER-Apparat und schreitet zur Verbrennung der Substanz. Es ist am günstigsten die Verbrennung im Sauerstoffstrome durchzuführen, es genügt aber auch Luft, nur dauert die Analyse dann statt einer-, anderthalb Stunden. Nachdem die Kupferoxydschicht ins Glühen gebracht wurde, erhitzt man mit der zweiten Lampe den vorderen Teil des Schiffchens. Zu Beginn erwärmt man das Schiffchen schwach; diese erste Periode muss um so länger dauern, je humusreicher der Boden ist. Zuerst entweicht aus dem Boden hauptsächlich Wasser, welches sich auch allmählich in dem Kugelrohr vor dem GEISSLER-Apparat ansammelt. Manchmal sammeln sich Wassertropfen auch hinter dem Schiffchen in dem Verbrennungsrohr. Dieses Wasser ist leicht mit dem Sauerstoffstrome in den vorderen Teil des Rohres zu überführen, wenn man die betreffende Stelle mit einer kleinen Spirituslampe gelinde erwärmt. Zum Schlusse dieser ersten Periode erscheinen die flüchtigen Zersetzungsprodukte des Humus. Nachdem man 15 bis 20 Minuten schwach erhitzt hat, vergrößert man die Flamme, so daß sie nach einer halben Stunde (vom Beginn des Erwärmens gerechnet) das Verbrennungsrohr völlig umspült. Jetzt bedeckt man das Rohr auch von oben mit einer Rinne aus Kupferdrahtnetz und verschiebt den Brenner, ohne die Flamme zu verkleinern, langsam gegen das rückwärtige Ende des Schiffchens in dem Maße als die Verbrennung des Humus vor sich geht. Man kann das Verbrennen des Humus leicht nach der Veränderung der

Farbe des Bodens verfolgen. Nach Beendigung der Analyse und vollständigem Erkalten der Natronkalkröhren leitet man behufs Überführung etwaiger Kohlensäure in die Absorptionsröhren und Verdrängung des Sauerstoffs einen Luftstrom durch den Apparat.

Das Gelingen der Analyse hängt hauptsächlich von der ersten Periode des langsamen Erwärmens ab. Wurde das langsame Erwärmen mit Geduld vorgenommen, so daß sich die Zersetzungsprodukte des Humus langsam entwickelten und Zeit hatten sich mit Hilfe des Kupferoxyds zu oxydieren, so bleibt ungeachtet der kurzen Schicht Kupferoxyd die Schwefelsäure des GEISSLER-Apparates farblos und das Wasser in der Kugelvorlage enthält keine organischen Verbindungen. Nach Beendigung einer Analyse braucht man nur die Natronkalkröhren zu wägen und kann sofort eine zweite Analyse beginnen. Man zieht das Platinschiffchen heraus, in dessen Inhalt man keine Kohleteilchen bemerken darf und wägt es. Man erhält annähernd in der Differenz zwischen dem Gewichte vor und nach der Verbrennung unter Berücksichtigung der Hygroskopizität dieselbe Zahl, die als Glühverlust gefunden wurde. Es werden später die Veränderungen, welche der Boden beim Ausbrennen der organ. Substanzen nach dieser Methode erleidet, noch besprochen werden.

Die, wie beschrieben, vorbereitete und im Stativ befestigte Glasröhre kann sehr lange dienen. Wir haben z. B. in einem Rohr über 40 Analysen ausgeführt. Die Schwefelsäure im GEISSLER-Apparat ändere man nach drei, bis vier Analysen. Die Anwendung der Schwefelsäure bezweckt nicht nur das Trocknen des  $\text{CO}_2$ , Sauerstoffs oder der Luft vor ihrem Eintritt in die Natronkalkröhren, sondern auch das Zurückhalten der Stickoxyde, welche sich beim Verbrennen der stickstoffhaltigen Bodenbestandteile entwickeln. Die Verwendung der Schwefelsäure wurde von WARINGTON empfohlen. Schwefelsäure, welche bei Humusanalysen verwendet worden war, färbt sich mit Diphenylaminsulphat intensiv blau. Um zu prüfen, ob sie Stickoxyde abgibt, wurde durch einen mit Schwefelsäure gefüllten GEISSLER-Apparat, der bereits vier Analysen gedient hatte und mit einem gewogenen Natronkalkrohr verbunden war, eine Stunde lang kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Es konnte keine Zunahme des Gewichtes der Natronkalkröhre gefunden werden. Daraus folgt, daß auch die größten Stickoxydmengen, welche sich beim Glühen des Bodens bilden, von der Schwefelsäure vollständig zurückgehalten werden.

Es muß noch erwähnt werden, daß die bei der Verbrennung erhaltenen Kohlensäuremengen nicht ohne weiters als Humus gerechnet werden können, da ein Teil derselben eventuell auch aus Karbonaten stammen kann, welche in der Glühhitze Kohlensäure abgeben. Andererseits kann ein Teil der aus den organ. Substanzen entwickelten Kohlensäure im Platinschiffchen als (Alkali) Karbonat zurückbleiben. Es muß also in diesen Fällen sowohl der Karbonatgehalt des Bodens als auch der des ausgeglühten Bodenrückstandes (im Platinschiffchen) bestimmt werden. Bezeichnet man die Gewichtszunahme des Natronkalkrohrs mit  $C$ , den Kohlensäuregehalt des Bodens mit  $a$  und jenen des Glührückstandes mit  $b$ , so ist der Kohlensäuregehalt  $D$ , welcher von den organ. Bodenbestandteilen herrührt,  $D = C - a + b$ .



## Die Gesamtanalyse der Mineralbestandteile der Böden. (Bauschanalyse.)

Zur Gesamtanalyse der Mineralbestandteile wird der Boden gewöhnlich mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen, und in dem Falle wenn die Bestimmung der Kieselsäure, und der Schwefelsäure auch erwünscht ist, wird der Boden auch noch mit einer Mischung von Kalium und Natriumkarbonat aufgeschlossen.

A) Die Aufschließung des Bodens mit Flussäure. Vor den Aufschließung] soll der Boden in einem Achatmörser zu feinem Staub zerrieben werden, je feiner der Staub desto rascher und vollständiger erfolgt die Aufschließung. Das Zerreiben des Bodens soll so lange fortgesetzt werden bis der Staub zwischen den Fingern zerrieben das Gefühl eines äußerst feinen Mehles erweckt. Der Boden soll in mehreren kleinen Portionen gemahlen werden.

Zur Analyse wägen wir zwei Portionen zu je 5 gr ab. Die erste Menge dient zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure, die zweite zur Bestimmung der Summe der Sesquioxide und der Phosphorsäure, des Mangans, des Kalkes, der Magnesia und des Kalis und Natrons. Zehn Gramm Boden auf einmal zur Aufschließung zu nehmen ist nicht zweckmäßig, denn einesteils dauert die Aufschließung einer so großen Quantität zu lange, zweitens braucht man viel teure Reagentien, hiemit wird die Arbeit verteuert, endlich kann man eine vollständige Aufschließung einer so großen Quantität nur sehr schwer erreichen. Die Aufschließung selbst wird auf folgende Weise ausgeführt.

5 gr des fein zermahlenden Bodens<sup>1</sup> wird in einer Platinschale mit wenig Wasser angefeuchtet und gut durchgemischt, und dann werden 3—5 cem konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegeben.

Den Inhalt der Platinschale durchmischen wir mit einem Platinstäbchen, und unter die chem. Kapelle gesetzt, gießen wir ca. 25 cem von 33% Flußsäure<sup>2</sup> hinzu. — Nun wird das Ganze nochmals gut vermengt und auf das Wasserbad gesetzt, 5 Stunden lang auf einer Temperatur von ca. 80° C gehalten, zeitweise soll die Substanz immer wieder vermengt werden. Zuletzt lassen wir noch eine halbe Stunde das Wasser unter der Schale sieden. Wenn bei dem Umrühren am Boden der Schale kein Korn mehr fühlbar ist, so kann die Aufschließung als beendet angesehen werden, im entgegengesetzten Falle muß die Operation noch einmal wiederholt werden.

<sup>1</sup> Um die umständlichen Umrechnungen zu umgehen, wird es zweckmäßig sein von dem lufttrockenen Boden so viel abzuwägen, wie viel genau 5 Gramm ausgetrockneten Boden gleichkommt; d. h.  $\frac{100.5}{100 - a}$  gr lufttrockener Boden, wobei  $a$  die Feuchtigkeit des lufttrockenen Bodens in Prozenten bedeutet.

<sup>2</sup> Flussäure ist sehr giftig, das Einatmen seiner Dämpfe ist äussert schädlich.

Sind die Mineralbestandteile aufgeschlossen, so folgt die Zerstörung der organischen Stoffe und die Vertreibung der überschüssigen Flußwasserstoffsäure. Zu diesem Zwecke erhitzen wir die Schale über einer Asbestplatte. Anfangs mit kleiner Flamme, nur allmählich darf die Flamme vergrößert werden. Die Schale wird so lange erhitzt, bis alle organischen Stoffe verbrannt sind.<sup>1</sup>

Nach vollendeter Aufschließung, befinden sich die Basen als phosphorsaure und schwefelsaure Salze in der Platinschale; die Kieselsäure wurde als Siliciumfluorid während der Operation verflüchtigt.

Den Rückstand waschen wir mit 10% Salzsäure in eine Porzellanschale (von ca. 15 cm Durchmesser), wo er bis zur vollständigen Lösung gekocht wird, die beim Kochen verdunstende Feuchtigkeit wird durch Wasser ersetzt. Gewöhnlich bleibt eine kleine Trübe ungelöst, die von Kieselsäure und Kohleteilchen herrührt, doch das Gewicht dieses ungelösten Rückstandes darf einige Milligramme nicht übersteigen. Die Lösung wird zur Bestimmung der Phosphorsäure in einen Kochbecher, zur Bestimmung der Basen hingegen in einen Messkolben von 500 cem Inhalt abfiltriert. Das Filter wird getrocknet und gewogen. Wenn der ungelöste Teil mehr als 1% d. der abgewogenen Bodenprobe ausmacht, so muß dieser nochmals aufgeschlossen und wie oben weiter behandelt werden, die jetzt erhaltene Lösung zur ersten Lösung zugefügt werden.

1. Bestimmung der Phosphorsäure. Die der Aufschließung von 5 gr Boden entsprechende Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft in möglichst wenig Wasser gelöst, mit etwas Salpetersäure angesäuert, und weiter so behandelt, wie dies bei der salzsauren Lösung vorgeschrieben wurde (Siehe Seite 607).

2. Die Bestimmung des Gesamtgehaltes im Boden an Eisen, Aluminium, Kalk und Magnesia. Zur Bestimmung der angeführten Bestandteile werden von der Lösung, welche wir nach Aufschließung von 5 gr Boden gewonnen und auf 500 cem ergänzt haben 200 cm<sup>3</sup> abgemessen (entsprechend 2 g Boden).

Vor allem wird die Gesamtmenge der Phosphorsäure und der Sesquioxyde mittelst essigsaurem Ammon oder Natron abgeschieden. Das Filtrat wird zur Bestimmung des Mangans weiter verwendet. Nach Abscheidung des Mangans folgt die Abscheidung des Kalkes mittelst oxalsaurem Ammon, dann mittelst phosphorsaurem Ammon die Magnesia. Den Niederschlag bestehend aus phosphorsauren und basisch essigsauren Eisen- und Aluminiumverbindungen lösen wir in Salzsäure auf, und ergänzen die Lösung auf 200 cem. In einer Hälfte wird durch Abscheidung mit Ammoniak die Summe der Bestandteile

<sup>1</sup> Die Verbrennung der organischen Stoffe wird in manchen Fällen zu einer schwierigen Aufgabe, es wäre viel einfacher den Boden vor der Behandlung mit Flußsäure zu glühen. Leider ist diese Methode nicht ausführbar, da beim Glühen des Bodens sich Verluste an Alkalien und Phosphorsäure einstellen.



$Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ , in der zweiten Hälfte nach volumetrischem Verfahren mittelst Kaliumpermanganat das Eisen.

3. Die Bestimmung der Gesamtalkalien. Von den oben bezeichneten 500 cem werden weitere 200 cem abgemessen, aufgeköcht, vorerst die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium abgeschieden. Zur vollständigen Abscheidung lassen wir die Lösung 24 Stunden auf dem kochenden Wasserbade. Nach Ablauf dieser Zeit waschen wir die Lösung samt dem Niederschlage in eine Porzellanschale, dampfen sie auf dem Wasserbade ein und trocknen den Rückstand vollständig ein usw. wie auf Seite 613 angegeben wurde.

Die erhaltenen Zahlen des  $Na_2O$  und  $K_2O$  Gehaltes multiplizieren wir mit 50 und erhalten so den Prozentgehalt des Bodens an Alkalien.

B) Die Aufschließung des Bodens mit Alkalikarbonat. Von dem feingemahlenen luftgetrockneten Boden wird eine 5 gr getrockneten Boden entsprechende Menge abgewogen, und mit 15–20 gr eines aus gleichem Teilen bestehenden Gemisches aus geglähten kohlen-sauren Kalium und Natrium gut vermenget und in einem Platintiegel erhitzt. Man soll mit kleiner Flamme beginnen und die Hitze allmählich steigern. Zur vollständigen Aufschließung genügt die Hitze die ein gewöhnlicher Teclubrenner entwickeln kann, wenn ein Bunsenbrenner verwendet wird, so muß der Tiegel schließlich mit einem Muffel bedeckt werden.

Nach 1–1½ Stunden lang fortgesetztem Schmelzen ist die Aufschließung gewöhnlich beendet.

Nachdem der Tiegel abgekühlt wurde, übertragen wir die Schmelze in ein geräumiges Becherglas spülen mit sehr verdünnter Salzsäure die Tiegelswände und den Deckel ab, fügen noch so viel Wasser hinzu, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit etwa 50 cem beträgt und geben dann unter fortwährendem Mischen der Flüssigkeit 10%-ige Salzsäure nach und nach zu. Der Becher wird während der Auflösung mit einem Uhrglase bedeckt.

Nach erfolgter Lösung gießen wir den Inhalt des Glases in eine Porzellanschale (von ca. 16 cm Durchmesser). Wenn die Schmelze aus dem Tiegel nicht herausgelöst werden kann,<sup>1</sup> so geben wir Tiegel und Deckel in das Becherglas, fügen Wasser und dann verdünnte Salzsäure hinzu. Sobald die Schmelze im Tiegel sich aufgelöst hat, heben wir den Tiegel und dann den Deckel mit einer Zange mit Platinspitzen aus der Lösung, spülen beide ab und gießen die Lösung in die Porzellanschale.

Behufs Abscheidung der Kieselsäure wird die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und dann am Sandbade bei einer Temperatur von nicht unter 130° C eine Stunde lang getrocknet. Hiernach wird noch einmal mit Salzsäure befeuchtet, eingedampft und nochmals ½ Stunde getrocknet. Da

<sup>1</sup> Um die Schmelze von der Wandung des Tiegels zu trennen, tauchen wir den noch heißen Tiegel einige Male in kaltes Wasser, doch nur so tief, daß das Wasser in den Tiegel nicht hinein gelangen kann. Bei rascher Abkühlung zieht sich die Schmelze zusammen und löst sich leicht der Tiegelrand ab.

nach dem Trocknen das Eisenchlorid sich in Eisenoxyd verwandelt, welche Verbindung sich in verdünnter Säure nicht löst, so ist es zweckmässig nach dem letzten Trocknen den Rückstand in der Schale mit Königswasser zu befeuchten und auf dem Wasserbade wieder einzudampfen. Nach dieser Behandlung löst sich der Trockenrückstand leicht in warmer verdünnter Salzsäure, die Lösung wird filtriert, (Filterpapier 11 cm Durchmesser) zur Beschleunigung der Filtration soll die Lösung warm gehalten werden. Das Filter, auf welchem die Kieselsäure zurückbleibt, wird getrocknet, im Platintiegel verascht. Der Rückstand im Tiegel abgewogen, die Zahl mit zwanzig multipliziert gibt den Kieselsäuregehalt des Bodens in Prozenten an.

Wie oben ausgeführt wurde, soll die Aufschließung mit Kaliumnatrium karbonat sauren Alkalien nur in dem Falle verwendet werden, wenn man die Bestimmung der Gesamtkieselsäure und Schwefelsäure auszuführen beabsichtigt. Wenn man aber einen Teil des Bodens mit kohlen sauren Alkalien aufgeschlossen hat, so soll die Gesamtphosphorsäure auch in der Lösung der Schmelze bestimmt werden; der mit Flußsäure aufgeschlossene Teil wird nur zur Bestimmung der Basen: Eisen, Aluminium, Alkalien verwendet.

In der Lösung der Schmelze wird nach Abscheidung der Kieselsäure die Schwefelsäure, dann die Phosphorsäure abgeschieden bestimmt.

#### IV. ABTEILUNG.

#### Der Wasserauszug.

##### 1. Die Bereitung des Wasserauszuges.

Das Gewicht des Bodens, das Volumen des Wassers und die Dauer der Einwirkung. Unser Laboratorium hält bei der Bereitung des Wasserauszuges in neuester Zeit jene Vorschriften ein, welche durch die U. S. A. Bureau of Soils festgestellt wurden.

Auf einen Teil lufttrockenen Boden rechnen wir fünf Teile Wasser. Der abgewogene Boden wird mit der fünffachen Menge destillierten Wassers übergossen, und damit genau drei Minuten lang geschüttelt. Nach dem Schütteln ohne Trübe Zeit zum Absetzen lassen, filtriert. Wenn wir in dem Wasserauszuge neben den einfach sauren Karbonaten auch die Azidität, welche von der freien Kohlensäure stamt, bestimmen wollen, so müssen wir zur Lösung ein destilliertes Wasser verwenden, welches vorher sorgfältig ausgekocht wurde.

Die zum Wasserauszuge nötige Bodenmenge voraus zu bestimmen, ist sehr schwer. Diese Menge hängt von der Natur des Bodens und davon ab, wieviel Bestandteile wir bestimmen wollen. In Anbetracht dessen, daß in den meisten Böden wasserlösliche Bestandteile nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind (in vielen Böden sind z. B. in 100 g. kaum einige Milligramme Phosphorsäure, oft noch viel weniger, die Mengen der gelösten Kieselsäure sind ebenfalls so gering), so müßte man um diese gravimetrisch bestimmen zu



können, eine so grosse Menge des Bodens nehmen, daß deren Behandlung außerordentliche technische Schwierigkeiten verursachen würde. Andererseits entstehen bei der Analyse von großen Mengen immer so viele Fehler, daß dadurch die Resultate der Analyse unzuverlässig werden (so müßte man z. B. um bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure, genaue Resultate bekommen zu können, wenigstens 10 Kilogramm Boden verwenden. — Ebenso wären auch zur Bestimmung der Sesquioxide und der Kieselsäure einige Kilogramm Boden notwendig). Eben deswegen kann man die vollständige Analyse der wasserlöslichen Bestandteile vieler Böden nach den üblichen gravimetrischen oder volumetrischen Verfahren nicht ausführen. Wir müssen uns mit der Bestimmung folgender Bestandteile begnügen: die Gesamtmenge der wasserlöslichen Stoffe, die Gesamtmenge der der wasserlöslichen Mineralbestandteile, die Azidität, die Alkalinität und der Chlorgehalt des Wasserauszuges. Diese Daten können wir in jedem Wasserauszuge mit genügender Genauigkeit feststellen. Weiter können wir noch in vielen Böden den Kalk und die Schwefelsäure bestimmen. In Salzböden kann man auch noch andere wasserlösliche Salze bestimmen.

Bei unbekannten Böden ist am besten von der Annahme auszugehen, daß der Boden relativ wenig wasserlösliche Bestandteile enthält, und es muß daher so viel abgewogen werden, daß in Anbetracht der geringen Mengen der wasserlöslichen Stoffe, die Analyse doch ausführbar sei, d. h. daß die abgewogene Menge zur Bestimmung der wasserlöslichen Mineralsubstanzen, der Alkalinität, der Azidität und des Chlors ausreichend sei. Zu diesem Zwecke reichen erfahrungsgemäß 200 g. aus. Aus dem Resultate der Analyse ergibt sich dann weiter, welche Bestandteile noch außer diesen nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden können.

Die Filtration des Wasserauszuges. Zur Filtration des trüben Wassers zeigte sich das Papier Nr. 602 extra hart Schleicher und Schüll, als das geeignetste. Sollte die erste Portion trüb durchs Filter laufen, so müssen wir dasselbe zurückgießen und die Filtration durch dasselbe Papier von neuem beginnen. Das zweitemal ist das Filtrat gewöhnlich ganz klar.

Zur Filtration von 200 Gramm Boden genügt ein Trichter von 15 cm Diameter und ist durch ein Faltenfilter zu filtrieren.

## 2. Die Analyse des Wasserauszuges.

Bei der Analyse des Wasserauszuges dürfen wir nicht außer Acht lassen, daß zu den meisten Bestimmungen unbedingt ein frischer Wasserauszug zu bereiten sei. Die Analyse eines Wasserauszuges, welcher längere Zeit gestanden hat, gibt fehlerhafte Resultate, denn der Auszug ist ein Lösungsgemisch von solchen Stoffen, welche sich sehr leicht zersetzen und dann in Fäulnis übergehend viele niedrige Lebewesen enthält, die sich in der Lösung schnell vermehren, einige Bestandteile zersetzen und zu ihrem Aufbau verwenden (die klare Lösung trübt sich, es entsteht bald ein Bodensatz), die Vermehrung dieser kleinen Lebewesen im Auszuge erhöht den Gehalt an organischen Bestandteilen.

Bei der Bestimmung der Reaktion des Auszuges sowie bei der Bestimmung der Kieselsäure und der Alkalien muß noch eines Umstandes gedacht werden, nämlich der lösenden Wirkung, welche diese Lösung auf die Wände der Gefäße ausübt, in manchen Fällen können die gelösten Mengen die Resultate der Analysen verändern. Aus diesem Grunde muß die Bestimmung der Reaktion des Bodenauszuges sogleich nach der Herstellung des Bodenauszuges vorgenommen werden.

Die Bestimmung der Gesamtmenge der wasserlöslichen Substanzen. (Trockenrückstand.) 250 Kcm werden in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft. Der trockene Rückstand im Trockenschrank bei 105° C drei Stunden lang getrocknet und nachher gewogen.

250 Kcm des Wasserauszeuges geben bei den meisten Böden genügend genaue Resultate. Nur in manchen (seltenen) Fällen z. B. von Schwarzboden (Tschernozjom) bei Untersuchungen der unteren Horizonte müssen wir zur Bestimmung des Trockenrückstands eine größere Menge  $\text{cm}^3$  nehmen. Von den Auszügen solcher Böden hingegen, welche viel kohlensaure und schwefelsaure Alkalien enthalten, wird man weniger als 200  $\text{cm}^3$  nehmen. Jedenfalls ist zu verhüten, daß zu große Mengen der Lösung zum Eindampfen gelangen, da hiedurch eingetrocknet werden, das nachfolgende Glühen des Trockenrückstands zum Zwecke der Zerstörung und Entfernung der organischen Stoffe sehr erschwert werden kann.

Die Gesamtmenge der wasserlöslichen mineralischen Stoffe. Die eingedampfte und gewogene Trockensubstanz wird in der Platinschale über freier Flamme geglüht, damit die organischen Stoffe verbrannt werden.

Das Erhitzen muß sehr vorsichtig begonnen, die Flamme erst allmählich und in dem Maße, als die organischen Stoffe verkohlen, vergrößert werden. Die Bunsenflamme darf auch jetzt nicht völlig geöffnet werden, sonst würden sich auch einige Alkalisalze verflüchtigen (schwache Rotglut). Sollten sich nach dem ersten Glühen noch verkohlte organische Reste vorfinden, so muß man zu dem Rückstande heißes Wasser hinzufügen, um die Mineralbestandteile, welche die organischen Reste umhüllen, aufzulösen, die Lösung auf dem Wasserbade eindampfen und zum zweitenmale glühen.<sup>1</sup>

Kommen im Wasserauszuge auch kohlensaure Salze vor, wie immer, wenn keine sauren Böden zur Analyse genommen worden sind, so müssen wir die Trockensubstanz mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlensauerem Ammon versetzen, dann eindampfen und im Trockenschranke bei einer Temperatur von 150° C bis zum ständigen Gewichte trocknen. Ist die Menge

<sup>1</sup> Wenn ein wiederholtes Glühen auch noch nicht zum Ziele führen würde, so lösen wir den geglühten Rückstand in wenig Wasser auf, filtrieren die Lösung durch ein kleines Filter (7 cm dm) trocknen und versachen dasselbe samt dem darauf befindlichen Rückstand in der Platinschale, darauf wird das Filtrat in die Platinschale zurückgegeben eingedampft, geglüht und gewogen.



des Rückstandes gering (weniger als 0.05 Gramm), so genügen drei Stunden zur Vertreibung des kohlensauren Ammons.

Die Bestimmung der Azidität und der Alkalinität des Wasserauszuges. Um Unklarheiten zu vermeiden, müssen wir vor allem folgendes vorausschicken: Da als alkalische Böden solche Böden angesehen werden, die Karbonate (sowie andere alkalische Verbindungen, vergl. weiter unten), als saure Böden aber solche, die freie oder nicht ganz gesättigte organische Säuren enthalten, so betrachten wir die Wasserauszüge aus Böden der ersteren Art als «alkalisch» und wir bestimmen darin die «Alkalität» sogar in dem Falle, wenn sie, infolge der Anwesenheit von freier oder halbgebundener Kohlensäure in der Lösung, in Wirklichkeit sauer sind; die Azidität hingegen bestimmen wir nur in denjenigen Böden, wo sie durch organische Säuren bedingt wird.

Zur Bestimmung der Alkalität und Azidität benützen wir zwei Indikationen: Methylorange<sup>1</sup> und Phenolphthalein.<sup>2</sup> Methylorange färbt neutrale und alkalische Lösungen gelb, saure Lösungen aber rot; er ist gegen schwache Säuren (Kohlensäure, organische Säuren) unempfindlich und färbt daher saure Bodenauszüge gelb. Phenolphthalein bleibt in neutralen und sauren Flüssigkeiten farblos, während er sich in alkalischen rot färbt, wobei er, im Gegensatz zu Methylorange, schwachen Basen gegenüber unempfindlich, hingegen Säuren gegenüber sehr empfindlich ist. Daher bleiben solche Bodenauszüge, die freie Kohlensäure oder alle Karbonate als doppeltkohlensaure Salze enthalten, ebenso, wie wenn sie freie organische Säuren enthalten, in Gegenwart von Phenolphthalein farblos. Das muß man bei Analysen unbekannter Böden im Auge behalten, da man sonst einen Boden, der doppeltkohlensaure Salze (und keine normale Karbonate) enthält, d. h. einen von dem gegenwärtig angenommenen Standpunkt alkalischen Boden, leicht für sauer ansehen kann: Wird ein Wasserauszug aus einem derartigen Boden mit Phenolphthalein versetzt, so bleibt der Auszug farblos und zu dessen Rotwerden wird ein gewisser Alkalizusatz notwendig sein; um solche Fehler zu vermeiden, muß der Auszug entweder mit Phenolphthalein gekocht oder mit Methylorange als Indikator durch Säure titriert werden; wenn die mit Phenolphthalein in Erscheinung tretende Azidität durch Kohlensäure doppeltkohlensaurer Salze bedingt war, so wird die Flüssigkeit im ersten Falle (nach dem Entfernen der Kohlensäure) rot werden, im zweiten Falle wird das Titrieren, bis zum Auftreten der Rosafärbung, eine gewisse Säuremenge erfordern; wird hingegen die Azidität des Auszuges in Bezug auf Phenolphthalein durch organische Säuren bedingt, so tritt beim Kochen mit Phenolphthalein keine Färbung auf, während beim Titrieren mit Methylorange bis zum Auftreten der Rosafärbung nur so viel Säure erforderlich sein wird, wie bei diesem Indikator im Falle von destilliertem Wasser verbraucht wird (1—2 Tropfen einer 0,01 norm. Säure).

<sup>1</sup> 0,05 gr Methylorange werden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst.

<sup>2</sup> 1 gr Phenolphthalein wird in 100 cm<sup>3</sup> 96% Alkohol gelöst.

Wenn also ein Wasserauszug, nachdem er mit Phenophtalein versetzt worden ist, sich nicht rot färbt, müssen wir diesen Wasserauszug um Fehlern auszuweichen, samt Phenophtalein sieden lassen; wenn auch nach Verflüchtigung des vierten Teiles der Lösung, noch keine Rotfärbung eintritt, so wissen wir, daß in diesem Bodenauszug nur freie, oder teilweise gebundene organ. Säuren enthalten sind. Im entgegengesetzten Falle war die Bodenlösung alkalisch. Waren hingegen Bikarbonate in Lösung, so färbt sich der Auszug nach dem Sieden rot und zeigt jetzt alkalische Reaktion. Wenn wir qualitativ bestimmt haben, ob unsere Lösung eine saure oder alkalische Reaktion hat, können wir nun zur quantitativen Bestimmung dieser Eigenschaften schreiten.

A) Die Bestimmung der Alkalität des Wasserauszuges. Die alkalische Reaktion kann von einem Gehalt an kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden, oder von Alkalisalzen der kiesel-sauren oder organischen Säuren stammen. Da wir zur Zeit über keine Methode verfügen mittelst welcher wir zu bestimmen im stande wären, mit welcher der erwähnten Verbindungen die alkalische Reaktion im Zusammenhange ist, können wir nur die gesamte Alkalinität bestimmen, welche das Resultat der Gesamtwirkung aller dieser Verbindungen ist. Im allgemeinen kann man jedoch sagen, daß in den meisten Böden die Gesamtalkalität durch den Gehalt an Karbonaten bedingt wird. Die Gesamtalkalität kann man auf zweierlei Art in zwei Gruppen aufteilen. Einerseits jene Basizität, welche durch normale kohlensaure Salze verursacht wird. (Durch kohlensaure Alkalien, hauptsächlich durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; zu dieser Gruppe muß, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch jene Basizität gezählt werden, welche mit der Hydrolyse von alkalischen Salzen der Kieselsäure und der organischen Säuren im Zusammenhange ist) und dann jene Basizität, welche mit den doppeltkohlensauren Salzen in Verbindung ist, andererseits jene Basizität, welche mit Alkalikarbonaten in Verbindung ist (hierher gehören augenscheinlich auch die organisch-sauren kiesel-sauren Salze der Erdalkalien) und jene der gelösten kohlensauren Erdalkalien.

Den Grad der Gesamtalkalinität können wir am besten durch die Zahl der zur Neutralisation des Wasserauszuges von 100 Gramm Boden verbrauchten  $\text{Kcm } 1/100$  Normalsäure zum Ausdruck bringen.<sup>1</sup> Jene Alkalinität, welche von den Normalenkarbonaten stammt, wird in g. Ionen  $\text{CO}_3''$  und jene welche von den doppeltkohlensauren Salzen stammt, in g. Ionen  $\text{HCO}_3'$  berechnet. Da sich die kohlensauren Erdalkalien überwiegend als doppeltkohlensaure Salze im Wasserauszuge vorfinden, so kann man nach Bestimmung der Menge dieses Bestandteiles die berechneten Ionen  $\text{HCO}_3'$  auf Ca und Na verteilen.

Im Gange der Analyse ist es zweckmäßig, mit der Bestimmung der

<sup>1</sup> Die verbrauchte Säuremenge im Gramm auszu-drücken, ist nicht zweckentsprechend, da in den verschiedenen Laboratorien verschiedene Säuren zur Anwendung gelangen und zur Vergleichung der Analysenresultate erst eine jedesmalige Umrechnung notwendig wäre.



Basizität, welche durch die normalen kohlensauren Salzen hervorgerufen wird, zu beginnen.

a) Die Bestimmung der durch normale kohlensaure Salze hervorgerufenen Basizität, d. h. der Menge der  $\text{CO}_3''$  Ionen.

25–50 Kcm des Wasserauszuges werden mit ein bis zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt. Färbt sich der Bodenauszug rot, so ist dies ein Zeichen, daß normale kohlensaure Salze in Lösung sind. In diesem Falle wird dem Auszug 1/100 norm. Schwefel- oder Salzsäure bis zur Entfärbung zugesetzt.<sup>1</sup> Um den Farbumschlag genauer feststellen zu können, nehmen wir ein ebenso großes Becherglas, wie jenes, in welchem die Titration stattfinden soll, gießen in dasselbe die gleiche Menge des Bodenauszuges, jedoch ohne Zugabe von Phenolphthalein.<sup>2</sup> Während der Titration stellen wir beide Gläser auf ein Blatt weißes Filtrierpapier und lassen nun in die durch Phenolphthalein gefärbte Lösung so lange 1/100 Normalsäure zufließen, bis die Farben der Flüssigkeiten in den beiden Gläsern einander gleich sind.<sup>3</sup> Da während der Titration die rote Farbe der Lösung dann verschwindet, wenn die gesamten normalen kohlensauren Salze in Bikarbonate umgewandelt sind, so erhalten wir, wenn wir die Gesamtmenge der verbrauchten Kcm Säure mit 2 multiplizieren, den Gesamtgehalt an Normalkarbonaten, welche in dem Bodenauszuge enthalten sind. Auf 100 Gramm Boden umgerechnet und mit dem Faktor 0.0003 multipliziert (einem Kcm 1/100 norm. Säure entspricht 0.0003 Gramm  $\text{CO}_3''$  Ionen) erhalten wir die Ionen  $\text{CO}_3''$ , welche an Alkalien gebunden sind, Multiplizieren wir hingegen die Zahl der erhaltenen Kcm mit 0,0005305, so erhalten wir den Gehalt an Gramm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 100 Gramm Boden (da ein Kcm 1/100 norm. Säure 0.0005305 Gr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsprechen).

Bleibt der Bodenauszug nach Zugabe von Phenolphthalein farblos, so bedeutet dies, daß in dem Auszuge nur Bikarbonate vorhanden sind (oder daß der Bodenauszug eine saure Reaktion aufweist). Das ist in den weitaus meisten Böden zu beobachten. Eine Ausnahme hievon bilden nur die schwarzen Alkaliböden (z. B. Bodenproben, die dem säulenförmigen Horizonte des Profils entstammen), in welchen, sogar nach längerer Aufbewahrung im Laboratorium in trockenem Zustand merkbare Mengen normaler Karbonate nachweisbar sind.

In Bezug auf die hier beschriebene Methode, erachten wir es für wichtig, Folgendes zu bemerken:

1. Wenn wir die Menge der enthaltenen normalen Karbonate zu bestimmen haben, so müssen wir zur Bereitung des Bodenauszuges unbedingt ein destilliertes Wasser verwenden, welches keine Kohlensäure enthält:

2. Dürfen wir nicht außer Acht lassen, daß Phenolphthalein wie durch die normalen kohlensauren Alkalien, ebenso auch durch Verbindungen der

<sup>1</sup> Oder mit 2/100 norm. Säure aber in keinem Falle mit einer konzentrierten.

<sup>2</sup> Diese Vorsichtsmaßregel ist besonders in solchen Fällen am Platze, wenn der Bodenauszug durch organische Stoffe gefärbt ist.

<sup>3</sup> Eine solche Menge von Boden eignet sich am besten zu den Berechnungen.

Alkalien mit Kieselsäure und Humussäuren rot gefärbt wird. Infolgedessen wird durch die beschriebene Methode nicht nur der Gesamtgehalt von normalen kohlensauren Salzen der Alkalien, sondern auch der Gehalt an kieselsauren und humussauren Alkalien bestimmt (und zwar nach aller Wahrscheinlichkeit auch die Gesamtmenge). Wenn wir nun die Summe der verbrauchten Kcm 1/100 norm. Säure in Form von normalen kohlensauren Salzen zum Ausdruck bringen, so geschieht dies darum, weil wir noch keine Methode besitzen, mit Hilfe welcher wir im Stande wären, beide Arten von Verbindungen neben einander zu bestimmen. Andererseits weil alle diese Salze in ihren meisten Funktionen, welche sie auf den Boden sowie auf die Pflanzen ausüben, zu jenen der kohlensauren Alkalien viel näher stehen als zu den doppelt kohlensauren Salzen, da die Lösungen aller drei Arten von Verbindungen Hydroxyl-Ionen enthalten.

b) Die Bestimmung der gesamten Basizität.

In die früher abgemessene Menge Bodenauszug, zu welcher wir Phenophtalein zugefügt haben, geben wir (einerlei ob die Flüssigkeit sich rot färbte und bis zur Entfärbung titriert wurde, oder ob sie farblos blieb) nun ein-zwei Tropfen Methylorange<sup>1</sup> und setzen die Titration in derselben Weise mit derselben Säure wie zuvor, bis zum Farbenumschlag der Lösung in rosa fort.

Zur genauen Feststellung der Endreaktion, ist es notwendig, daß wir auch diesmal neben dem Glase in welchem die Titration vor sich geht, noch ein zweites gleich großes Becherglas benützen, in welchem sich eine gleich große Menge vom Bodenauszug versetzt mit genau derselben Menge Methylorange befindet. Beide Gläser werden auf ein Blatt weißes Papier gesetzt, um den Farbenumschlag nach Rosa genau feststellen zu können. Bei Beginn der Titration muß die Farbe der Flüssigkeiten beiden Gläsern gleich sein. Während der Titration wird die Farbe der Flüssigkeiten in den Gläsern fortwährend verglichen, die Endreaktion ist erreicht, wenn die Farbe der Lösung in dem Glase, zu welchem wir die Säure zufließen liessen, einen Stich ins rötliche erhält. Nach kurzer Übung kann man das Auftreten des geringsten Farbenwechsels feststellen.

Die Gesamtmenge der Säure, welche wir bei der Titration mit Phenolphalein und mit Methylorange verbraucht haben, gibt auf 100 Gramm Boden umgerechnet in Kcm ausgedrückt den Grad der Gesamtbasizität des Bodenauszugs an und wird am besten durch die Zahl der Kcm der verbrauchten Säure ausgedrückt. Diese Zahl drückt den Gesamtgehalt an wasserlöslichen Salzen von kohlensauren und organischen Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden aus.

Wenn die nach der beschriebenen Methode festgestellte Gesamtbasizität gering ist (z. B. in den Auszügen aus Schwarzerden, Tschernosjom), so daß

<sup>1</sup> Je weniger wir von der Indicatorlösung zu der titrierenden Flüssigkeit geben, desto genauer läßt sich der Farbenumschlag feststellen. Für je 50 cm der oberwähnten Flüssigkeit genügt ein Zusatz von einem Tropfen der Indicatorlösung.



die Zergliederung in die einzelnen Bestandteile dieser Größe nicht gut ausführbar ist, oder wenn eine Verteilung der Basizität auf normale und doppelt kohlensaure Salze aus einem anderen Grunde unmöglich ist, so ist es am zweckmässigsten die Gesamtalkalinität in  $\text{HCO}_3'$  Ionen auszudrücken, da in den meisten dieser Böden die größte Menge der Basizität von doppelt kohlensauren Salzen her stammt. Die Zahl der verbrauchten Kcm 1/100 norm. Säure werden zu diesem Zwecke mit 0.00061 multipliziert (1 Kcm 1 100 norm. Säure entsprechen 0.00071 qu  $\text{HCO}_3'$ ) Ist die Gesamtbasizität groß, so dient sie zur Berechnung der Elementen, welche in ihrer Summe die Gesamtbasizität bilden. Bei hoher Alkalinität des Bodenausguges können zwei Fälle vorkommen:

Erster Fall: der Bodenauszug enthält normale kohlensaure Salze. So subtrahieren wir von der Summe der verbrauchten Kcm 1/100 norm. Säure, jene Menge, die wir zur Titration mit Phenolphthalein verbraucht haben. Die Daten werden natürlich auf 100 Gramm Boden umgerechnet, die erhaltene Zahl gibt dann die Menge der im Bodenauszuge befindlichen Bikarbonate der Alkalien und alkalischen Erden an. Wenn man die erhaltene Zahl mit dem Faktor 0.00061 multipliziert, so erhalten wir den Prozentgehalt der  $\text{HCO}_3'$  Ionen, welche an Alkalien und alkalischen Erden gebunden sind. (Ein Kcm 1/100 norm. Säure entspricht 0.00061 Gramm  $\text{HCO}_3'$  Ionen.

2. Zweiter Fall: Der Wasserauszug enthält keine normalen kohlensauren Salze. In diesem Falle wird die Gesamtbasizität in  $\text{HCO}_3'$  Ionen ausgedrückt und diese Zahl wird angegeben, wie viel Bikarbonate der Alkalien und alkalischen Erden im Wasserauszuge enthalten sind.

Wie viele der berechneten  $\text{HCO}_3'$  Ionen an Alkalien und wie viele an alkalische Erden gebunden waren, können wir durch folgendes Verfahren bestimmen.

Die Bestimmung der Basizität, welche von den kohlensauren Alkalien stammt. Bevor wir zur Bestimmung dieses Teiles der basischen Reaktion schreiten, müssen wir aus dem Wasserauszuge den kohlensauren Kalk ausfällen. Nach unseren Erfahrungen ist zu diesem Zwecke das folgende Verfahren das geeignetste.

50 Kcm Wasserausguges werden in einer Platinschale zur Trockene verdampft, dann ohne daß wir die Schale auskühlen lassen, der Rückstand in wenig heißem Wasser gelöst. Um die vollständige Lösung zu beschleunigen, müssen wir das Gemisch mit einem Glasstäbchen, dessen Ende mit einer Kautschukkapsel versehen ist, gut umrühren. Der im heißen kohlensäurefreien Wasser gelöste Rückstand wird durch ein kleines Filterchen 7 cm dm filtriert. Das vollständige Auswaschen des Rückstandes mit geringen Mengen heißen Wassers ist nach zehnmaligem Wiederholen erfolgt. Zuletzt wird das Filter zweimal ausgewaschen. Je weniger Wasser wir in jedem Falle verwenden und je rascher die Lösung erfolgt (rasch filtrierender Trichter und gut anliegendes Filter) desto vollständiger werden die kohlensauren Alkalien von den kohlensauren alkalischen Erden getrennt.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Eine andere Methode zur Abscheidung der kohlensauren Erdalkalien —

Waren in dem Wasserauszuge viel kohlensaure alkalische Erden vorhanden, was aus dem Rückstande auf dem Filter gut zu ersehen ist, so müssen wir dieses trocknen und separat wägen.

In dem Filtrate befinden sich die Bikarbonate und normalen Karbonate der Alkalien. Zu ihrer Bestimmung werden sie mit Methylorange als Indikator wie oben beschrieben titriert. Um die Endreaktion genau feststellen zu können, wird es notwendig sein, auch hier eine Vergleichsflüssigkeit zu verwenden und damit die Farbennuance der Vergleichsflüssigkeit jener der zu titirenden Lösung gleiche,<sup>1</sup> zu dieser auch eine gleiche Menge von Methylorange hinzuzufügen.

Wenn wir die Zahl der bei der Titration des Auszuges (Indikator Methylorange) verbrauchten Kcm Säure auf 100 Gr. Boden umrechnen und mit dem Faktor 0.00061 multiplizieren, so erhalten wir den Teil der im Boden enthaltenen  $\text{HCO}_3'$  Ionen in Prozenten, welcher nur an Erdmetalle gebunden war, und vor dem Eindampfen des Wasserauszuges in diesem als normale und saure Karbonate enthalten war.

Wenn wir von der gesamten Alkalinität, welche die Menge der  $\text{HCO}_3'$  Ionen angibt, die an die Erdmetalle und an die Alkalien gebunden waren, — den oben bezeichneten Teil — das heißt jenen Teil, der nur von den Alkalien gebunden war — subtrahieren, so erhalten wir als Rest die Menge der  $\text{HCO}_3'$  Ionen die nur an Erdmetalle gebunden war. Nachdem in diesem Falle der größte Teil der  $\text{HCO}_3'$  Ionen im Boden an Kalzium gebunden ist, so können wir ohne einen großen Fehler zu begehen, die festgesetzte Menge der an Erdmetalle gebundenen  $\text{HCO}_3'$  Ionen als kohlensauren Kalk berechnen. Wir erhalten auf diese Weise den Gehalt des Wasserauszuges an  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  in Prozenten, wenn wir die Menge der  $\text{HCO}_3'$  Ionen mit dem Faktor 1.33 multiplizieren.

Um jetzt erfahren zu können, welcher Teil der Gesamtmenge der im Wasserauszuge enthaltenen doppelt kohlensauren Erdmetalle und Alkalien, den Alkalien allein zukommt, müssen wir aus der Gesamtmenge der  $\text{HCO}_3'$  Ionen, die an beide Arten von Basen gebunden waren, jene Menge dieser Ionen subtrahieren, welche ausschließlich durch die Erdmetalle gebunden waren. Die erhaltene Zahl gibt den Teil der  $\text{HCO}_3'$  Ionen an, welche mit Alkalien Salze bildeten. Nachdem aber im Wasserauszuge das Natriumsalz die übrigen Alkalikarbonate bei weitem überwiegt, so können wir auch den Prozentgehalt

nämlich die Eindampfung des Auszuges auf ein kleines Volumen, gibt keine befriedigenden Resultate, da in dem eingedichteten Rückstande sich immer noch Mengen von kohlensaurem Kalk nachweisen lassen, durch Eindampfung auf geringes Volumen wird nicht der gesamte Kalkgehalt abgeschieden.

<sup>1</sup> Zu diesem Zwecke verfahren wir auf folgende Weise: Wir dampfen zwei gleiche Mengen von Bodenausgüßen ein, lösen diese in einer gleichen Menge von warmem Wasser auf, stellen sie in gleich große Gläser und nachdem beide Flüssigkeitsmengen mit demselben Quantum von Methylorange versetzt wurden, titrieren wir die eine Flüssigkeit und verwenden die andre um den Farbumschlag der titrierten Flüssigkeit genau feststellen zu können.



an Alkalibikarbonaten in Form von  $\text{Na HCO}_3$  zum Ausdruck bringen. Zu diesem Zwecke multiplizieren wir den Rest der  $\text{HCO}_3'$  Ionen mit dem Faktor 1.38. (dk 1 Gr.  $\text{HCO}_3'$  Ionen 1.38 Gr.  $\text{Na HCO}_3$  entsprechen.

In dem Falle, daß der Wasserauszug keine normale kohlensaure Salze enthält, gibt die bei der Titration des eingedampften 50 Kom Wasserauszuges, mit Methylorange als Indikator, verbrauchte Säuremenge den Gehalt an Alkalikarbonaten an. Wenn wir weiter diese Zahl auf 100 Gr. Boden umrechnen und mit dem Faktor 0.00061 multiplizieren, so erhalten wir den Prozentgehalt jener  $\text{HCO}_3'$  Ionen, welche an Alkalien gebunden waren, mit dem Faktor 0.000841 multipliziert direkt die Menge von  $\text{Na HCO}_3$ . (1 Kem 1/100 norm. Säure entspricht 0.00061 Gr.  $\text{HCO}_3'$  oder 0.000841 Gr.  $\text{Na HCO}_3$ ). Durch Subtraktion dieser Zahl von der Gesamtbasizität (siehe Seite 634, Punkt 2) erhalten wir den Teil der  $\text{HCO}_3'$  Ionen, die an Kalzium gebunden waren.

Folgerungen. Nach den beschriebenen Methoden und Berechnungen können wir im Wasserauszuge folgende Bestandteile bestimmen:

1. Normale Alkalikarbonate. 2. Saure Alkalikarbonate. 3. Bikarbonate der Erdalkalien oder alkalischen Erden.

Wenn im Wasserauszuge die normalen Karbonate überwiegen, so soll in der Tabelle außer den oben angeführten Größen noch eine vierte verzeichnet werden, nämlich das Resultat der Titration des Wasserauszuges nach dem Eindampfen mit Methylorange als Indikator (siehe Seite 631). Die verbrauchte Säuremenge soll entweder in Form  $\text{HCO}_3$ , oder als  $\text{Na HCO}_3$  als Basizität des Alkalikarbonatgehaltes entsprechend verzeichnet werden.

Die Angabe dieser Größe ist aus dem Grunde notwendig, weil der Gehalt des Wasserauszuges an Bikarbonaten den Erdalkalien und das Verhältnis zwischen den normalen und sauren kohlensauren Salzen der Alkalien äußerst schwankend ist. Es ist einerseits von der Zeit der Probenahme, (Jahreszeit) von der Art der Aufbewahrung der Probe, endlich von der Dauer der Analyse usw. abhängig. Der Gehalt des Wasserauszuges an einfach kohlensauren Alkalien ist hingegen eine viel konstantere Größe, und hat für die Charakteristik der Böden eine viel größere Bedeutung als die Angabe der Menge der wasserlöslichen Bikarbonate. Wenn im Boden sich keine normale Karbonate vorfinden, so gibt die festgestellte Menge des  $\text{Na HCO}_3$  auch gleichzeitig die Menge des normalen Alkalisalzes an.

Allgemeine Bemerkungen. Viele Wasserauszüge, die größere Mengen von kohlensauren Alkalien enthalten, sind sehr dunkel gefärbt, so daß sie direkt weder mit Methylorange, noch mit Phenolphthalein als Indikator titriert werden können. In solchen Fällen sollen die Auszüge mit kohlensäurefreiem Wasser so weit verdünnt werden, bis sie genügend durchsichtig sind um direkt titriert werden zu können.

Beispiele zur Bestimmung und Berechnung der Basizität.

a) Der Auszug enthält normale kohlensaure Salze:

I. Zur Titration von 50 Kem des Wasserauszuges wurden von 1/100 norm. Säure verbraucht:

1. Mit Phenolphthalein als Indikator 2 Kcm. Auf 100 Gr. Boden umgerechnet = 20 Kcm.  $20 \times 2 \times 0.00030 = 0.0120\%$   $\text{CO}_3''$  Ionen an Alkalien gebunden; oder  $20 \times 2 \times 0.00053 = 0.0212\%$   $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ .

2. Dasselbe Volumen des Wasserauszuges weiter titriert mit Methylorange als Ind. — 8 Kcm, auf 100 Gr. Boden umgerechnet = 80 Kcm hieraus:

a) Gesamte Alkalinität  $80 + 20$  Kcm = 100 Kcm 1/100 norm. Säure oder  $100 \times 0.00061 = 0.0610\%$   $\text{HCO}_3'$ ;

b)  $100$  Kcm —  $40$  Kcm =  $60$  Kcm an Bikarbonate der Erdmetallen und Alkalien gebunden.

II. 50 Kcm desselben Wasserauszuges zur Trockene eingedampft, der Trockenrückstand in heißem Wasser gelöst, mit 1/100 norm. Säure titriert mit Methylorange als Indikator. Es wurden 7.5 Kcm Säure verbraucht; auf 100 Gr. Boden umgerechnet = 75 Kcm. Daraus kann berechnet werden:

1.  $75 \times 0.00061 = 0.0457\%$  an Alkalikarbonaten gebunden (Bikarbonate wie auch an normale Salze), als  $\text{HCO}_3'$  berechnet. Oder  $0.0630\%$  als  $\text{Na HCO}_3$ .

2.  $0.0610\%$   $\text{HCO}_3'$  (Gesamtalkalinität)  $0.0457\%$   $\text{HCO}_3'$  (Alkalinität der Alkalien) =  $0.0153\%$   $\text{HCO}_3'$  an Erdmetalle gebunden, oder

$0.0153 \times 1.33 = 0.0203\%$   $\text{Ca} (\text{HCO}_3)_2$ .

3.  $0.0366\%$   $\text{HCO}_3'$  (Alkalinität der Erdmetalle und Alkalien),  $0.0153\%$   $\text{HCO}_3'$  (Alkalinität der Erdmetalle) =  $0.0213\%$   $\text{HCO}_3'$  an Alkalien gebunden, oder  $0.0213 \times 1.38 = 0.0294\%$   $\text{Na HCO}_3$ .

In dem Falle, daß die Gesamtalkalinität nur durch die Zahl der verbrauchten Kcm Säure angegeben, und nicht auf die äquivalenten Mengen  $\text{HCO}_3'$  umgerechnet wird, kann man die zwei letzten Berechnungen auch auf folgende Weise ausführen:

2.  $75$  Kcm —  $40$  Kcm =  $35$  Kcm,  $35 \times 0.00061 = 0.0213\%$   $\text{HCO}_3'$  Ionen an Alkalien gebunden oder  $35 \times 0.00084 = 0.0294\%$   $\text{Na HCO}_3$ .

3.  $0.0360 - 0.0213 = 0.0153\%$   $\text{HCO}_3'$  Ionen an Erdmetalle gebunden oder  $0.0153 \times 1.33 = 0.0203\%$   $\text{Ca} (\text{HCO}_3)_2$ .

So sind nun im Wasserauszuge von 100 Gr. Boden enthalten:

$0.0120\%$   $\text{CO}_3''$  Ionen an Alkalien gebunden. oder  $0.0212\%$   $\text{Na}_2 \text{CO}_3$

$0.0213\%$   $\text{HCO}_3'$  " " " " " "  $0.0294\%$   $\text{Na HCO}_3$

$0.0153\%$   $\text{HCO}_3'$  " " Erdmetalle " " " "  $0.0203\%$   $\text{Ca} (\text{HCO}_3)_2$

und endlich die Alkalinität des Wasserauszuges den Alkalikarbonaten entsprechend:  $0.0457\%$  oder  $0.0630\%$   $\text{Na HCO}_3$ .

Der Wasserauszug enthält keine normale Karbonate.

I. Bei der Titration von 50 Kcm des Wasserauszuges (Indikator Methylorange), wurden verbraucht 40 Kcm 1/100 norm. Säure, hieraus: Gesamtbasizität: 40 Kcm 1/100 norm. Säure d. h.  $40 \times 0.00061 = 0.0244\%$   $\text{HCO}_3'$ .

II. Bei der Titration von 50 Kcm Wasserauszug, nach dessen Eindampfen, wurden verbraucht 1 Kcm 1/100 norm. Säure  $\text{H}_2 \text{SO}_4$ , auf 100 Gr. Boden entfallen 10 Kcm.

1.  $10 \times 0.00061 = 0.0061\%$   $\text{HCO}_3'$  gebunden an Alkalien, oder  $10 \times 0.00084 = 0.0084\%$   $\text{Na HCO}_3$ .



2.  $0.0244 - 0.0061 = 0.0183\%$   $\text{HCO}_3'$  gebunden an Erdmetalle, oder  $0.0183 \times 1.33 = 0.0243\%$   $\text{Ca} (\text{HCO}_3)_2$ . Aus diesen Berechnungen folgt, daß im Wasserauszuge enthalten sind:

0.0061%  $\text{HCO}_3'$  Ionen gebunden an Alkalien oder 0.0084%  $\text{Na HCO}_3$   
 0.0183%  $\text{HCO}_3'$  „ „ „ Erdmetalle „ 0.0243%  $\text{Ca} (\text{HCO}_3)_2$ .

b) Die Bestimmung der Azidität des Wasserauszuges.

Die saure Reaktion des Wasserauszuges kann von zwei Arten von Verbindungen stammen. 1. Von freier Kohlensäure, 2. von freien oder nicht vollständig gebundenen organischen Säuren. Zu einer genauen Bestimmung der sauren Reaktion steht uns kein Verfahren zur Verfügung. Der Grund liegt darin, daß die Azidität in den meisten Böden eine so geringe ist, daß zur Bestimmung derselben sogar Phenolphthalein<sup>1</sup> nicht genügend empfindlich ist, um damit die Schwankungen der sauren Reaktion des Bodens feststellen zu können z. B. welche an den Pflanzen, welche auf diesem Boden gedeihen, die saure Reaktion klar zum Vorschein kommt. Doch dieser Indikator gibt uns dennoch ein annäherndes Bild der sauren Reaktion eines Bodens. Mit seiner Hilfe können wir bestimmen: 1. die Gesamtazidität des Auszuges, welche vom Gehalt an freier Kohlensäure und freier oder halbgebundener organischer Säure her stammt; 2. jene Azidität, welche der halbgebundenen oder freien organischen Säure entspricht; 3. aus der Differenz der beiden ersten Bestimmungen erhalten wir die Menge der Azidität, welche von der freien Kohlensäure allein her stammt. Es versteht sich von selbst, daß wir bei der ersten und dritten Bestimmung nur ein solches Wasser verwenden können, welches gar keine freie Kohlensäure enthält. Auch müssen wir zur Bestimmung der Azidität jedesmal einen frischen Bodenauszug bereiten.

B) Die Bestimmung der gesamten Azidität im Wasserauszuge. 50—100 Kcm Wasserauszug werden in einem Becherglase mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt, und mit 1/100 norm. Barytlösung titriert. Die Titration ist beendet, wenn die Flüssigkeit sich dauernd rot färbt. Die verbrauchten Kcm Lauge, werden auf 100 Gramm Boden umgerechnet. 2. Die Bestimmung der Azidität des Bodens welche von dem Gehalte an freier oder halbgebundener organischer Säure her stammt. 50—100 Kcm Wasserauszug werden aufgekocht um die freie Kohlensäure zu verjagen. Das Kochen wird solange fortgesetzt, bis  $\frac{1}{3}$  der gesamten Menge verdunstet ist. Hiernach wird der Auszug mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und noch heiß mit 1/100 norm.

<sup>1</sup> Die Indikatoren der ersten Gruppe (nach der Klassifikation von Glaser) eignen sich in keiner Weise zur qualitativen Bestimmung der Azidität. Lakmoid wäre noch geeignet, doch in vielen Fällen ist dieser Indikator auch noch nicht genügend empfindlich. Was nun Methylorange anbelangt, so waren wir nur in einem einzigen Falle im Stande, mit Hilfe dieses Indikators eine saure Reaktion des Bodenauszuges festzustellen und zwar in einem Podsolboden, welcher längere Zeit in nassem Zustande aufbewahrt wurde.

Barytlösung titriert. Die Titration ist beendet, wenn die Rotfärbung andauert. Die erhaltene Zahl der verbrauchten Kcm wird auf 100 Gr. Boden umgerechnet und die Azidität in Kcm der verbrauchten Säure ausgedrückt. 3. Die Azidität, welche durch den Gehalt an freier Kohlensäure verursacht wird, erhalten wir, wenn wir die Zahl der Kcm der zweiten Analyse von jener der ersten abziehen. Das Resultat multiplizieren wir mit dem Faktor 0.00022 (1 Kcm 1/100 norm. Baryumhydratlösung entspricht 0.00022 Gramm  $\text{CO}_2$ ), so erhalten wir die Gesamtmenge Kohlensäure, welche im Bodenauszuge enthalten war.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes. 25–50 Kcm Wasserauszug werden in ein Becherglas, oder in eine Porzellanschale gegossen, ist der Wasserauszug sauer, oder alkalisch, so muß er erst neutralisiert werden. 2–3 Tropfen neutrales chromsaurer Kali zugesetzt (konzentrierte Lösung  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und titrieren mit 1/100 norm. Silbernitratlösung  $\text{AgNO}_3$  bis zur Rotfärbung der Lösung. Zur genauen Bestimmung der Endreaktion empfiehlt es sich in ein anderes gleich großes Glas ebensoviel vom Bodenauszuge zu füllen, dieselbe mit gleicher Menge chromsaurer Kalilösung zu versetzen und den Farbenumschlag der titrierten Lösung durch den Vergleich der beiden Flüssigkeiten festzustellen. Ist im Wasserauszuge eine größere Menge Chlor enthalten, so, dass das sich ausscheidende Chlorsilber den Vergleich der Farben erschweren würde, so lassen wir in die Vergleichslösung eine ebenso große Menge Silbernitrat (1/100 norm.) zufließen, wie in die erste Lösung und setzen nun die Titration der ersten Lösung fort. Die verbrauchten Kcm 1/100 norm. Silbernitrat werden auf 100 Gr. Boden umgerechnet, mit dem Faktor 0.0003545 multipliziert, die resultierende Zahl gibt (1 Kcm 1/100 norm. Silbernitrat entsprechen 0.0003545 Gr. Chlor) den Chlorgehalt des Wasserauszuges an. Enthält hingegen der Bodenauszug sehr geringe Mengen von Chlor und wird die Bestimmung des Chlorgehaltes dennoch gewünscht, so nehmen wir eine entsprechend größere Menge von dem Wasserauszuge, und dampfen diese auf ein Volum von 50 Kcm ein. Da im destillierten Wasser, welches zur Bereitung des Wasserauszuges verwendet wird, auch geringe Mengen Chlor enthalten sind, (wenn das Laboratorium schwer zu lüften ist) so würde man bei der Titration des Chlorgehaltes mehr Silbernitratlösung verwenden müssen, als dem eigentlichen Gehalte des Wasserauszuges entspricht. In solchem Falle ist es notwendig in 50 cm<sup>3</sup> des verwendeten destillierten Wassers erst (eventuell ebenfalls einzudampfen) den Chlorgehalt zu bestimmen und die Menge des dabei verbrauchten Kcm Silbernitrats von der Gesamtmenge der bei der Titration des Wasserauszuges verbrauchten abzuziehen.

Die Bestimmung des Kalks, der Schwefelsäure und der Alkalien. Außer den oben besprochenen Bestimmungen können in dem wässrigen Auszuge einiger Bodenarten mit ziemlicher Genauigkeit nach den bekannten gravimetrischen und volumetrischen Methoden der Kalk, die Schwefelsäure und die Alkalien bestimmt werden. Haben wir es mit einem solchen Boden zu tun, in dessen Wasserauszug alle diese drei Bestandteile bestimmt werden können,



(z. B. Blackalkaliboden) so können wir dieselben in ein und demselben Auszuge bestimmen. Zu diesem Zwecke werden 500—1000 Kcm Wasserauszug (100—200 Gr. Boden entsprechend) in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft, die organischen Substanzen mit Königswasser zerstört, die Salpetersäure mit Salzsäure auf dem Wasserbade vertrieben, der Trockenrückstand auf einem Sandbade vollends ausgetrocknet und so die Kieselsäure in die unlösliche Form überführt; der Rückstand hiernach in verdünnter Salzsäure gelöst (die Lösung eventuell durch Erwärmen beschleunigt) und durch ein kleines Filter filtriert. Die Menge der Kieselsäure, die auf dem Filter bleibt, ist gewöhnlich so gering, daß die gravimetr. Bestimmung nicht zu erfolgen hat. In der abfiltrierten Lösung können wir der Reihe nach den Kalk, die Schwefelsäure und endlich die Alkalien bestimmen. In dem geglühten Trockenrückstande des Wasserauszuges ist es nicht ratsam die Schwefelsäure, sowie die Alkalien zu bestimmen, da beim Eindampfen und dem nacherfolgenden Glühen ein Verlust an diesen Salzen entstehen könnte. In dieser Trockensubstanz können wir höchstens den Kalk bestimmen, wenn von diesem Bestandteile eine genügende Menge vorhanden ist.

Die Bestimmung des Kalkes. Das Filtrat welches wir nach Trennung der Kieselsäure erhalten haben, neutralisieren wir mit Ammoniak, säuern dasselbe mit einigen Tropfen Essigsäure an, kochen es auf und scheiden den Kalk in der kochenden Lösung mit oxalsaurem Ammon ab. Nach vierstündigem Stehenlassen auf einem warmen Orte filtrieren wir die klare Lösung von dem Niederschlage ab. Der Niederschlag wird erst mit heißem Wasser, in wenig oxalsaures Ammon gelöst ist, so lange gewaschen, bis die Chlorreaktion verschwindet. Dann wird er zweimal mit heißem Wasser ausgewaschen, um die Oxalsäure, welche aus dem Waschwasser zurückgeblieben ist, auszulaugen. Der noch nasse Niederschlag wird mit Wasser in einem Kochbecher gewaschen, die am Filter anhaftenden Körnchen in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, und auch in das Glas gewaschen. Hiernach wird das Waschwasser im Glase mit fünf Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, eventuell noch verdünnt; damit das Volumen der Lösung, ca. 200 Kcm erreiche, dann auf 60° erwärmt, und mit 2/100 norm. Kaliumpermanganatlösung titriert. Die bleibende rote Färbung der Lösung deutet das Ende der Reaktion an. Ein Kcm  $\frac{1}{50}$  norm. Kaliumpermanganat entspricht 0.00056 Gramm  $\text{CaO}$ .

Die Bestimmung der Schwefelsäure. Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, aufgeköcht und die Schwefelsäure in der heißen Lösung mit 10%-iger Bariumchloridlösung abgeschieden. Der Niederschlag wird weiter so behandelt, wie dies bei der salzsauren Lösung beschrieben ist.

Die Bestimmung der Alkalien. Die vom schwefelsauren Baryumniederschlag abfiltrierte Lösung wird in einer kleinen Porzellanschale von ca 12 cm eingedampft, zu dem Trockenrückstand ca 100 Kcm Wasser zugegossen, und so viel Kalkmilch, daß die Lösung nachweisbar alkalisch reagiert usw., in derselben Weise, wie wir es bei dem salzsauren Auszug

beschrieben haben. Da jedoch der Niederschlag bei Behandlung des wässerigen Auszuges nicht groß ist, kann dieselbe auf einem sehr kleinen Filter gesammelt werden. Das Filtrat samt dem Waschwasser zusammen ca 300 cm<sup>3</sup> wird in einem Glase aufgefangen und weiter so behandelt, wie es beim salzsauren Auszug vorgeschrieben wurde. Da in dem Wasserauszuge die Menge des Natriums gewöhnlich jene des Kaliums weit überwiegt, so wird dies erhaltene Gewicht von Platinchlorid mit dem Faktor fünf und nicht mit vier multipliziert.

## V. ABTEILUNG.

### Kolometrische Methoden.

Die kolometrischen Methoden sind vorzugsweise zur Untersuchung der Wasserauszüge geeignet. Wie wir schon früher erwähnt haben, lassen sich einige wasserlösliche Bestandteile des Bodens mittelst der gewöhnlichen gravimetrischen, oder volumetrischen Verfahren nicht bestimmen. Hingegen sind wir imstande die meisten derselben mit den kolorimetrischen Bestimmungsmethoden genau zu ermitteln. Dieses Verfahren läßt sich rasch ausführen und in Bezug auf Genauigkeit, sobald von der Bestimmung sehr kleiner Mengen die Rede ist, übertrifft es die anderen Verfahren. Die erste Bedingung ist, daß die zu den kolorimetrischen Verfahren verwendete Lösung vollkommen klar und farblos sei. Da die Wasserauszüge in Folge ihres Gehaltes an organischen Stoffen fast immer gefärbt sind, müssen sie erst entfärbt werden. Zur Entfärbung des Wasserauszuges verwenden wir Kohle. Das beste Verfahren ist jenes, welche das U. S. A. Bureau of Soils ausgearbeitet hat. Auf je 500 Gramm Wasserauszug genügen 3—5 Gramm Kohle.<sup>1</sup>

Der mit Kohle versetzte Auszug wird öfters geschüttelt, nach 20 Minuten hat die Kohle den gesamten Farbstoff gebunden. Hiernach wird die Lösung filtriert und mit destilliertem Wasser im Kolorimeter verglichen. Wäre sie nicht ganz farblos, so muß die Entfärbung mit Kohle wiederholt werden.<sup>2</sup>

Im Folgenden führen wir alle jene Methoden an, welche O. Schreiner und G. Failyer zur Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe in ihrem Werke anempfohlen haben.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Eine schwarze Kohle wird auf folgende Weise bereitet: Bei der Verbrennung von Nafta oder Leuchtgas mit leuchtender Flamme sammelt sich auf der Oberfläche einer Porzellanschale oder eines Glases Ruß an. Die Rußschicht wird abgekratzt, mit heißem, destilliertem Wasser ausgewaschen, auf ein Filterpapier aufgefangen und nur soweit getrocknet, daß darin immer noch eine gewisse Menge von Feuchtigkeit bleibt. Denn nur in feuchtem Zustande besitzt sie eine genügende entfärbende Wirkung.

<sup>2</sup> Durch die Entfärbung mittelst Kohle, entsteht unbedingt ein Fehler, da die Kohle, indem sie der Lösung die färbenden organischen Stoffe entzieht, auch jene Mineralsalze mitreist, welche an die organischen Stoffe durch Absorption gebunden waren.

<sup>3</sup> O. Schreiner, G. Failyer Colorimetric, Turbidity and Titrations Methodes, used in soil Investigations. U. S. A. Depart. of Agric. Bureau of Soils. Bull. Nr. 31. 1906.



Die Bestimmung des Ammoniaks. Die Methode gründet sich auf die Reaktion der Nesslerischen Lösung: Die alkalische Quecksilberjodlösung des Reagens befreit das Ammoniak aus seinen Verbindungen. Wenn wir den Wasserauszug mit diesem Reagens versetzen, so entsteht in konzentrierten Lösungen ein Niederschlag, in verdünnten Lösungen bleibt hingegen der ausgeschiedene Niederschlag in Dispersion, wodurch die Lösung sich gelb färbt. Die Intensität der Färbung steht in genauem Verhältnisse zu der Menge des Ammoniaks.

Reagentien. Destilliertes Wasser, welches kein Ammoniak enthält. Gewöhnliches destilliertes Wasser wird mit Schwefelsäure angesäuert und nochmals destilliert. Die Schwefelsäure kann auch umgangen werden, dann darf aber das abdestillierte Wasser erst aufgefangen und verwendet werden, wenn 100 Kcm mit Nessler-Reagens keine Färbung mehr geben. Von dem Quantum des zur Destillation verwendeten Wassers darf nur  $\frac{4}{5}$  Teil verwendet werden. Der Rest wird weggegossen. Noch rascher ist folgendes Verfahren: Das destillierte Wasser wird mit Soda alkalisch gemacht,  $\frac{1}{4}$  Teil desselben verdampft, der Rest kann, wenn er kein Ammonik mehr enthält, zu kolorimetrischen Verfahren verwendet werden.

#### 2. Sodalösung. Eine aufgekochte konzentrierte Lösung.

Nessler-Reagens. Es werden einerseits 35 Gramm Jodkalium in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, anderseits 17 Gramm Quecksilberchlorid in 300 cm<sup>3</sup> gelöst. Von der Quecksilberchloridlösung wird so viel zu der Jodkalilösung gegossen, bis der entstehende Niederschlag von rotem Quecksilberjodid sich nicht mehr auflöst. Diese Mischung wird mit 20%-iger Natronlösung auf ein Liter ergänzt, und wieder soviel Quecksilberchlorid zugegeben, bis sich der sich abscheidende rote Niederschlag nicht mehr auflöst. Die Lösung klärt sich langsam vollständig. Sie muß in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Die Farbe des Reagens hat einen Stich ins gelbliche. Wäre sie ganz farblos, so muß noch Quecksilberchlorid zugegossen werden. Es ist notwendig, sich von der Empfindlichkeit des Reagens zeitweise mit sehr verdünnter Chlorammonlösung zu überzeugen.

4. Chlorammonvergleichslösung. 0.7405 Gramm reines Chlorammon wird in 1 Liter Wasser gelöst. Wenn wir von dieser Lösung 10 Kcm auf 500 verdünnen, so erhalten wir eine Lösung, in welchen jeder Kcm 0.005 mg  $NH_4$  oder 0.0047 mg  $NH_3$  enthält.

5. Kolorimetrische Vergleichslösung. Von der Vergleichslösung Nr. 4 messen wir genau 10 Kcm ab, verdünnen diese auf 90 Kcm, dann versetzen wir sie mit 4 Kcm Nesslerlösung (3) und ergänzen auf 100 Kcm. Das ist die Vergleichslösung, welche 0.5  $NH_4$  auf eine Million enthält. Diese Lösung wird zugleich mit jener aus dem zu untersuchenden Bodenauszuge bereitet. Ist eine kolorimetrische Vergleichslösung anderer Konzentration notwendig, so wird sie in analoger Weise bereitet, die Hauptbedingung ist dabei, daß in je 100 Kcm immer 4 Kcm der Nesslerischen Lösung enthalten seien.

Der Gang der Analyse. Ist der Bodenauszug farblos, und enthält er keine Salze, welche den Gang der Analyse hindern würden, so kann die

Untersuchung ohne vorheriges Eindampfen ausgeführt werden. Im entgegengesetzten Falle wird der Bodenauszug mit Soda alkalisch gemacht, und abdestilliert. Das Aufnahmsgefäß wird mit ammoniakfreiem Wasser ausgewaschen. Der Kondensator wird während der Destillation fortwährend gekühlt, das Ende des Kühlers soll in das Wasser eintauchen. Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis die nötige Menge überdestilliert ist. Vor der eigentlichen Analyse soll der Gehalt an Ammon annähernd bestimmt werden. Um den Konzentrationsgrad des Auszuges zu erfahren, gießen wir in eine Eprouvette einige Kcm des Auszuges und versetzen ihn mit dem Nesslerischen Reagens. Sollte sich ein Niederschlag bilden, so muß der Bodenauszug entsprechend verdünnt werden. Nach der Verdünnung soll die Probe wiederholt werden. Die Farbe des mit dem Nesslerischen Reagens versetzten Bodenauszuges soll hellgelb sein. Wäre sie dunkelgelb, oder braun, so ist eine nochmalige Verdünnung notwendig.

Die durch den Vorversuch festgesetzte Menge des Bodenauszuges wird mit einer entsprechenden Menge Wassers auf ca 45 Kcm verdünnt, mit 2 Kcm Nesslerischen Reagens versetzt und auf 50 Kcm aufgefüllt. Zur gleicher Zeit wird auch die kolorimetrische Vergleichslösung bereitet und mit dem Bodenauszuge im Kolorimeter während 15 Minuten verglichen.

Die Bestimmung des Kali. Die Methode gründet sich auf die vergleichende Messung der Intensität der Gelbfärbung der Kaliumplatinchloridlösung, welche in Beisein von freier Salpetersäure durch Zugabe von Stannochlorid eintritt.

Reagentien. 1. Verdünnte Schwefelsäure. 2. Salzsäure: ein Teil Salzsäure (konzentriert) auf ein Teil Wasser. 3. Platinchloridlösung: 1.73 Gr. Platinchlorid in 25 Kcm Wasser gelöst. 4. Kaliumplatinchlorid-Grundlösung. Frisch umkristallisiertes Kaliumplatinchlorid, 0.0621 Gr., werden in 1000 Gramm Wasser gelöst. Ein jedes Kcm dieser Lösung enthält 0.01 mg K (oder 0.012 mg.  $K_2O$ ). 5. Gereinigter Asbest. Faseriger Asbest wird mit Salzsäure digeriert, hiernach mit Wasser rein ausgewaschen, im Platingefäß geglüht und in einem gut verschließbaren Glase in reinem Alkohol aufbewahrt (der Alkohol soll auf Ammoniakgehalt geprüft werden). Anstatt Asbest kann auch Filterpapier verwendet werden, doch muß dieses erst vollständig ausgewaschen werden, um aus ihm das Ammoniak zu entfernen. 6. Alkohol (80%). 7. Stannochloridlösung. Körniges- oder Staubzinn 75 Gr werden in 400 Kcm konzentrierten Salzsäure siedend gelöst, und in einem gut geschlossenen Gefäße, in welches noch vorher metallisches Zinn gegeben wurde, aufbewahrt. 8. Kolorimetrische Grundlösung. Von der Kaliumplatinchlorid Grundlösung (Nr. 4) werden 50 Kcm abgemessen auf ca 90 verdünnt, mit ca 6 Kcm Zinnchlorürlösung (Nr. 7) versetzt und auf 100 Kcm aufgefüllt. In dieser Lösung sind fünf Teile metallisches Kalium (oder 6.2 Millionenteile  $K_2O$ ) enthalten. Diese Lösung muß zu jeder Untersuchung frisch bereitet werden. Lösungen von anderer Konzentration sollen in je 100 Kcm Zinnchlorür (7) enthalten.

Gang der Analyse. Von der zu untersuchenden Lösung werden



gewöhnlich 50 Kcm abgemessen und nach Zugabe von 0.5 Kcm Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade vollständig eingedampft, hierauf schwach gegläht, um die Ammonsalze und die Schwefelsäure zu vertreiben. Anfangs soll schwach erwärmt, dann die Flamme allmählich vergrößert werden, bis die organischen Bestandteile verbrannt sind. Nachdem die Schale ausgekühlt ist, wird der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure (Nr. 2) und mit der Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Die Menge dieses Reagens muß zur Menge des trockenen Rückstandes im Verhältnis stehen. Das entsprechende Volum abzuschätzen, lehrt die Erfahrung. Der Inhalt der Schale wird mit einem abgerundeten Glasstäbchen gut vermischt und auf dem Wasserbade beinahe vollständig eingedampft. Dann nehmen wir die Schale vom Wasserbade und übergießen den Rückstand sofort mit 5 Kcm Alkohol (Nr. 6), waschen ihn vorsichtig von den Wänden und von den Stäbchen ab und filtrieren die Lösung durch einen kleinen Gooch-Tiegel<sup>1</sup> ab. Man muß trachten, daß der Niederschlag in der Schale bleibe.

Nach der Filtration der ersten Porzion von Alkohol, welchen wir in die Schale gegossen haben, gießen wir neuerdings 3 Kcm auf, waschen den Inhalt der Schale und filtrieren die Lösung ab usw. Die Auslaugung des in der Schale befindlichen Trockenrückstandes mit Alkohol soll viermal wiederholt werden, wozu in jedem einzelnen Falle 3 Kcm Alkohol genommen werden müssen. Hiernach wird der Tiegel mit 5 Kcm Alkohol ausgewaschen und dieser samt der Schale zum Trocknen beiseite gestellt.

Sobald beide getrocknet sind, wird das in der Schale und im Tiegel befindliche Kaliumplatinchlorid aufgelöst, indem man heißes Wasser in kleinen Portionen in die Schale gießt und die Lösung durch den Tiegel filtriert. Die Lösung samt dem Waschwasser darf kein größeres Volumen haben, als ca. 45 Kcm. Sobald sich die Lösung abgekühlt hat, setzen wir 3 Kcm Zinnchlorür (Nr. 7) dazu und füllen auf 50 Kcm auf. Gleichzeitig bereiten wir die kolorimetrische Grundlösung und vergleichen beide Lösungen im Kolorimeter. Sollte sich zeigen, daß die zu untersuchende Flüssigkeit viel konzentrierter ist, als die Grundlösung, so wird sie entweder auf 100 Kcm verdünnt, oder aber eine entsprechend kleinere Menge zur Untersuchung genommen. Ist hingegen die Grundlösung im Vergleich mit der zu untersuchenden viel zu konzentriert, so wird diese entsprechend verdünnt. Es ist bekannt, daß auch Ammonsalze mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag geben. Infolge dessen darf in den Reagentien Ammoniak nicht enthalten sein. Auch die Luft des Arbeitsraumes soll frei von Ammoniakdämpfen sein.

Bestimmung des Magnesiums. Diese Methode gründet sich auf die kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in der Magnesium-Ammoniumphosphat-Verbindung.

<sup>1</sup> Den Gooch-Tiegel bereiten wir zur Filtration in folgender Weise vor: Giessen wir in den Tiegel von dem Alkohol, in welchem sich die Asbestfäden in Suspension befinden (5) soviel, dass sich am Grunde des Tiegels eine dünne, aber dichte Schichte von Asbest bilden kann. Der Alkohol wird mit der Luftpumpe abgesogen.

Reagentien. 1. Kieselsäurefreies destilliertes Wasser. Gewöhnliches destilliertes Wasser löst aus den Gefäßen, in welchen es aufbewahrt wird, Kieselsäure und ist in Folge dessen zu diesen Untersuchungen unbrauchbar.

Vor dem Gebrauche soll das destillierte Wasser mit den unten angegebenen Reagentien auf seine Reinheit in betreff Kieselsäure geprüft werden und wenn es Kieselsäure enthält, muß es von neuem destilliert und in mit Paraffin ausgegossenen Flaschen aufbewahrt werden.<sup>1</sup>

2. Ammoniak. 3. Konzentrierte Lösung von oxalsaurem Ammon. 4. Phosphorsaures Kali 17 g  $K_2HPO_4$  und 10 g  $NH_4Cl$  (Salmiak) werden in 900 Kcm Wasser gelöst, dann mit 50 Kcm konzentrierten Ammoniak (spec. G. 0·9) versetzt und auf 1 L. aufgefüllt. 1 Kcm Reagens bindet 2·4 mg Magnesium. 5. Ammoniakhaltiges Schwaſſer. Ein Teil konzentrierten Ammoniak (spec. G. 0·9) wird mit 9 Teil Wasser verdünnt. Die Lösung darf keine Kieselsäure enthalten. Darum ist es anempfohlen, das zu verwendende Ammoniak frisch abzudestillieren. 6. Salpetersäure spez. Gewicht 1·07. 7. Molybdänsaures Ammon Lösung: 50 Gr. reines Salz wird in Wasser gelöst. Wichtig ist, daß das Wasser keine Kieselsäure enthalte. Nachdem das Salz sich gelöst hat, wird die Lösung filtriert, auf ein Liter aufgefüllt. Es ist ratsam diese Lösung auch in einer Paraffinflasche aufzubewahren. 8. Phosphat Grundlösung. Möglichst reines  $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$  wird frisch unkristallisiert, davon 0·3771 Gr. Wasser aufgelöst und auf ein Liter aufgefüllt. Die Lösung soll entweder in einer Paraffinflasche, oder in einem Gefäß von Kautschuk aufbewahrt werden. Jedes Kcm. dieser Lösung enthält 0·1 mg  $PO_4$  (oder 0·1747 mg  $P_2O_5$ ). 9. Kolorimetrische Grundlösung (8) werden 10 Kcm mit ca. 80 Kcm Wasser verdünnt, mit 10 Kcm Salpetersäure (6) und 8 Kcm molybdänsaures Ammon (7) versetzt und auf 100 Kcm aufgefüllt, genau 20 Minuten stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Lösung gebrauchsfertig. Ihre Konzentration ist folgende: 10 Teilen  $PO_4$  oder 2·56 Teile Magnesium, oder 4·27 Teile Magnesiumoxyd auf 1 Million enthalten. 10. Filterpapier. Dieses soll auch frei von Kieselsäure sein. Das Papier von Schleicher und Schüll Nr. 589, oder Nr. 590 (5 cm Dm) ist gut verwendbar.

Gang der Analyse. Von dem zu untersuchenden Bodenauszuge werden 50 Kcm in einer Porzellanschale mit einem Tropfen Ammoniak (Nr. 2) und 2—3 Tropfen oxalsaurem Ammon (3) versetzt und dann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Nach dem Abkühlen fügen wir zu dem Rückstand 1 Kcm phosphorsaures Kali (4) vermischen ihn mit der Lösung mit Hilfe eines Glasstäbchens und lassen das Gemisch zwei Stunden lang stehen. Hiernach übergießen wir das Gemisch mit 5 Kcm Ammoniak, waschen damit

<sup>1</sup> Zur Aufbewahrung des destillierten Wassers, wird ein Gefäß empfohlen, dessen Innenseite mit Paraffin ausgegossen ist. Diese Flasche wird auf folgende Weise mit einer Paraffinschicht versehen: Die Flasche wird erwärmt, das geschmolzene Paraffin eingegossen und dann das Gefäß langsam gedreht, bis alle Teile der Innenwand gleichmäßig überzogen sind.



die festen Teilchen von den Wänden der Schale ab und filtrieren die Lösung durch ein kleines Filter. Fünfmal wird eine gleiche Menge Ammon aufgegossen, mit ihr der Trockenrückstand bearbeitet und die Lösung filtriert. Zuletzt wird das Filterpapier mit soviel ammoniakhaltigem Waschwasser ausgewaschen, daß die Lösung samt Waschwasser ein Volumen von ca 50 Kcm erreiche. Zuletzt wird die Schale und das Filter mit ca 5 Kcm kaltem Wasser ausgelaugt. Nun nehmen wir das Glas, welches das Waschwasser enthält weg und setzen ein anderes darunter, welches die Lösung des Niederschlages aufnehmen soll. Zu diesem Zwecke versetzen wir den Rückstand in der Schale mit 5 Kcm Salpetersäure (6), benetzen mit Hilfe eines Glasstabes die Wände der Schale und gießen die Lösung behutsam auf das Filter. Wir müssen Sorge tragen, daß auch das Filter mit dieser salpetersauren Lösung gleichmäßig benetzt wird. Nun wird die Schale fünfmal mit heißem Wasser ausgelaugt (jedesmal mit ca 5 Kcm Wasser). Zuletzt wird noch das Filter vollständig ausgewaschen, doch soll die Lösung, samt dem Waschwasser nicht mehr als 40 Kcm betragen. Nachdem sich das Filtrat abgekühlt hat, wird es mit 4 Kcm molybdänsauren Ammon versetzt (7), auf 50 Kcm aufgefüllt und im Kolorimeter mit der Grundlösung verglichen. Die Untersuchung im Kolorimeter soll in den nächsten durchgeführt sein.

Ist die Färbung der Versuchslösung intensiver als die der Grundlösung, so muß eine entsprechend geringere Menge zur Untersuchung verwendet werden. Im Falle daß die zu untersuchende Lösung mehr Magnesia enthält als die Vergleichslösung, so können wir ohne Fehler zu begehen, eine größere Menge von dem Reagens zusetzen. 5 Kcm Salpetersäure und 4 Kcm molybdänsaures Ammon werden nur dann genügen, wenn in 50 Kcm der kolorimetrischen Grundlösung ca 0.3 mg Magnesium enthalten sind. Deutet die Menge des entstandenen Magnesiumammonphosphats oder die Intensität der Farbe darauf hin, daß in der Lösung mehr Magnesium enthalten ist, so setzen wir die oben angegebene Menge der Reagentien noch einmal zur Lösung und verdünnen diese in der Weise, daß auf je 50 Kcm Lösung 5 Kcm Salpetersäure und 4 Kcm molybdänsaures Ammon komme. Sollte hingegen die Lösung weniger Magnesium enthalten, so muß die Grundlösung auf die Hälfte verdünnt werden.

Die Bestimmung des Mangans. Das Verfahren gründet sich auf die Oxydation der Mangansalze zu Übermangansäure mittelst Bleisuperoxyd bei freier Salpetersäure. Reagentien. 1. Bleisuperoxyd. Diese Verbindung kann durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Mennige leicht bereitete werden. Natürlich darf dieses Reagens keine Spur Mangan enthalten. 2. Konzentrierte Salpetersäure. 3. Grundlösung von Kaliumpermanganat. 0.1438 Gr.  $KMnO_4$  werden in Wasser aufgelöst, mit 10 Kcm conc. Salpetersäure versetzt und auf ein Liter aufgefüllt. Ein Kcm Lösung enthält 0.05 mg Mangan (0.065 mg Manganoxyd). Die Lösung verändert sich rasch. Gang der Analyse. Zu 100 Kcm der zu untersuchenden Lösung, werden 10 Kcm Salpetersäure (2) gegossen, aufgekocht, mit 0.5 g Bleisuperoxyd versetzt und weiter ge-

kocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung wieder auf 100 Kcm gebracht, erwärmt, wieder abgekühlt und durch ein kleines Filter filtriert. Die erste abfließende Portion soll weggegossen werden. Eine entsprechende Menge von diesem Filtrate wird in das eine Gefäß des Kolorimeter gesetzt. In das zweite Gefäß gießen wir destilliertes Wasser und lassen aus einer Bürette so viel von der kolorimetrischen Grundlösung zutropfen, bis die Farbe beider Flüssigkeiten dieselbe ist. Ist das Filtrat farblos, so enthält es kein Mangan. Wenn wir zu dieser Lösung ein Kcm der Permanganatlösung zufließen lassen, und die Lösung nach 5 Minuten doch farblos geworden ist, so bedeutet dies, daß in der Lösung reduzierende Substanzen enthalten sind. Auf das Permanganat übt auch das gewöhnliche Filterpapier eine reduzierende Wirkung aus, doch wenn wir die Vorschrift einhalten, und die erste durchlaufende Portion des Filtrates weggießen, so wird diese Wirkung des Filterpapiers die Resultate der Analyse nicht beeinflussen. Die Lösung können wir auch durch Asbest filtrieren u. zw. in derselben Weise, wie es bei der Bestimmung des Kalis angegeben ist.

**Bestimmung des Eisens.** Die Methode gründet sich auf die Intensität der Färbung der Eisenoxydsalze, welche durch Kaliumsulfocyanat hervorgerufen wird.

**Reagentien.** 1. Lösung von Rhodankali. 10 Gr. Rhodankali werden in Wasser gelöst und auf 100 Kcm aufgefüllt. 2. Salpetersäure. 30 Kcm konzentrierter Salpetersäure werden auf 100 Kcm verdünnt. 3. Eisen-Grundlösung. 0.3502 Gr. chemisch reines Eisenammoniumsulfat in Wasser gelöst, welches mit Schwefelsäure angesäuert wurde; dann werden die Ferrosalze mit Kaliumpermanganat oxydiert, hiernach das Ganze auf 500 Kcm aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 100 Kcm auf ein Liter verdünnt. Jedes Kcm der Lösung enthält 0.01 mg  $Fe$  (oder 0.00143 mg  $Fe_2O_3$ ). 4. Kolorimetrische Grundlösung. Von der Grundlösung Nr. 3 werden genau 10 Kcm abgemessen, auf 80 Kcm verdünnt, mit 5 Kcm Salpetersäure und 5 Kcm Rhodankalilösung versetzt und auf 100 Kcm ergänzt. Ein jedes Kcm dieser Lösung enthält 1 Milliontel  $Fe$  oder 1.43 Milliontel Teile  $Fe_2O_3$ . **Gang der Analyse.** Von der zu untersuchenden Lösung wird eine entsprechende Menge abgemessen und auf ein kleines Volumen eingedampft. Dann mit 2.5 Kcm Salpetersäure versetzt und die Ferroverbindungen in der Lösung mit übermangansauerem Kali oxydiert, nach der Oxydation auf ca 40 Kcm verdünnt, mit 2.5 Kcm Rhodankalilösung versetzt und auf 50 Kcm ergänzt. Zur gleicher Zeit bereiten wir die zum kolometrischen Vergleich notwendige Grundlösung und vergleichen beide im Kolorimeter.

**Die Bestimmung der Nitrate.** Die Methode gründet sich auf die Gelbfärbung gelöster Nitratverbindungen durch die Einwirkung von Disulphophenolsäure.

**Reagentien.** 1. Disulphophenolsäure. 3 Gr. kristallisierter Phenol werden mit 37 Gr. (20.1 Kcm) Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) vermengt, während 6 Stunden im kochenden Wasserbade in einem leicht verschlossenen Glase auf 100° erhalten. Während der Analyse soll das Gemenge



in heißem Wasser gehalten werden, denn in der Kälte kristallisiert die Lösung aus. Ist dies geschehen, so soll sie vor dem Gebrauche im Wasser erwärmt werden. Zugießen von warmen Wasser soll vermieden werden. 2. Konzentrierte Lösung von Ammoniak (Spez. Gew. 0.9) auf die Hälfte verdünnt. 3. Nitratgründlösung. Von salpetersaurem Kali werden 0.1631 Gr. abgewogen in Wasser aufgelöst und auf 1 L. ergänzt. Von dieser Lösung 100 Kcm auf 1000 verdünnt, geben die Gründlösung. Ein Kcm dieser Lösung enthält 0.01 mg  $\text{NO}_3$  (oder 0.00871 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$ ). 4. Kolorimetrische Gründlösung. Von der Lösung Nr. 3 werden 10 Kcm in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft und nach der unten angegebenen Vorschrift aufgelöst, auf 100 Kcm verdünnt. Die Konzentration dieser Lösung beträgt 1 Milliontel Teile  $\text{NO}_3$  (oder 0.871 Milliontel Teile  $\text{N}_2\text{O}_5$ ).

Der Gang der Analyse. 50 Kcm des Auszuges (wenn ev. weniger Nitrate in der Lösung enthalten sind, dann eine entsprechende größere Menge) werden in einer Porzellanschale zur Trockene eingedampft. Sobald die Schale ausgekühlt ist, wird ein Kcm Disulphophenolsäure zugegeben und mit Hilfe eines abgerundeten Glasstäbchens mit dem Rückstande innig vermenget. Nach Ablauf von 10 Minuten geben wir 5—15 Kcm Wasser und soviel Ammoniak zu als zur Erzeugung alkalischer Reaktion notwendig ist, ergänzen das Volumen des Gemisches auf 50 event. 100 Kcm und vergleichen dasselbe mit der kolorimetrischen Gründlösung. Ist die Intensität der Farbe größer als die der kolorimetrischen Gründlösung, so nehmen wir nur einen entsprechenden Teil des Volumens zur Untersuchung und verdünnen denselben auf das angegebene Volumen. Sollten sich in dem zu untersuchenden Auszuge Chloride in größerer Menge vorfinden, so müssen wir aus der Lösung vorerst das Chlor mit Hilfe von schwefelsaurem Silber abscheiden (natürlich darf das verwendete schwefelsaure Silbersalz Salpetersäure auch in Spuren nicht enthalten). Das schwefelsaure Silber können wir auch in festem Zustand verwenden, doch müssen wir vor Auge halten, daß das käufliche Silbersalz immer Spuren von Salpetersäure enthält. Deshalb müssen wir uns erst von seiner Reinheit mit Disulphophenolsäure überzeugen. Besser ist es jedoch, diese Verbindung im Laboratorium selbst herzustellen. Auch die organischen Substanzen üben eine schädliche Wirkung auf den Gang der Analyse ein. Einesteils verstärken sie die gelbe Nuance der zu untersuchenden Lösung, andererseits zerstören sie bei ihrer Oxydation einen Teil der Nitrate. In solchen Fällen ist es viel empfehlenswerter die Nitrate in Ammoniak umzuwandeln und in solcher Form zu bestimmen; die Umwandlung kann mit Hilfe von Zink Kupferpulver ausgeführt werden.

Bestimmung der Nitrite. Die Nitrite können am besten nach der von Mosvay verbesserten Griettschen Methode bestimmt werden. Die Methode beruht auf der Vergleichung der Intensität der roten Farbe, welche der Wasserauszug durch Einwirkung einer essigsauren Lösung von Sulfonylsäure und Naphthylamin in Gegenwart geringer Spuren von salpetriger Säure annimmt.

Reagentien. 1. Lösung von Sulphanilsäure 0.5 Gr.

chem. reine Sulphanilsäure werden in 150 Kcm Essigsäure (1·04 spez. Gewicht) aufgelöst. 2. Alfa naphthylamin in Essigsäure gelöst. 0·1 Gr. Alfa naphthylamin werden in 2 Kcm siedendem Wasser gelöst, die Lösung durch ein gut ausgewaschenes Baumwollgewebe filtriert und in 180 Kcm Essigsäure (von spez. Gewicht 1·04) einfließen gelassen. 3. Nitritreagens. Die beiden Reagentien Nr. 1 und Nr. 2, werden zu gleichen Teilen gemengt. Man bereite immer nur kleine Mengen. Wenn die Lösung sich rot färbt, so ist dies ein Zeichen, daß in derselben Salpetrigsäure vorhanden ist. In diesem Falle wird die Lösung mit Zinkstaub versetzt, geschüttelt und hiernach filtriert, 4. Vergleichslösung aus salpetrigsaurem Natron. 0·0836 Gr. von salpeterigsaurem Silber  $AgNO_2$  werden in Wasser aufgelöst, zu der Lösung eine Kochsalzlösung gegossen, bis zur vollständigen Fällung des Silberchlorids. Die Lösung wird nun bis auf 210 Kcm verdünnt, gut geschüttelt und im Dunkeln aufbewahrt, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Von der überstehenden Lösung werden 10 Kcm auf 100 verdünnt (mit Wasser, welches keine Nitrite erhält). Dieses Reagens ist in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufzubewahren. Jeder Kcm derselben enthält 0·1 mg  $NO_2$  oder 0·00286 mg  $N_2O_3$ . Reines salpeterigsaures Silber erhalten wir, wenn wir in 16 Teilen einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Silber mit 10 Teile einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit mischen. Vor dem Vermischen sollen beide Lösungen erwärmt werden. Das Gemisch filtrieren wir mit Hilfe einer Luftpumpe. Das salpetrigsaure Silber wird in einem kleinem Volumen heißen Wassers gelöst und die Lösung abgekühlt, die sich ausscheidenden Kristalle auf einem Filter aufgefangen, abtropfen gelassen und auf dem Wasserbade sogleich getrocknet, in gut verschlossenem Glase aufbewahrt. 5. Kolorimetrische Grundlösung. Von dem Reagens Nr. 4 werden 10 Kcm auf 80 verdünnt und von dem Reagens Nr. 3 16 Kcm zugegeben, auf 100 aufgefüllt. Diese Lösung enthält 1 Milliontel Teile  $NO_2$  oder 0·826 Milliontel Teile  $N_2O_3$ . Von der zu untersuchenden Flüssigkeit nehmen wir 40 Kcm, setzen dazu 8 Kcm aus dem Reagent Nr. 3 und ergänzen das Ganze auf 50 Kcm. Nimmt man zur Analyse weniger als 40 cm<sup>3</sup> Wasserauszug, so soll auch diese Menge vorher auf 40 cm<sup>3</sup> ergänzt werden. Gleichzeitig mit dieser verfertigen wir die kolorimetrische Grundlösung und nach Ablauf von 15 Minuten Stehen, kann sie in das Glas des Kolorimeters eingegossen und verglichen werden.

Bestimmung der Phosphorsäure. Die Methode von Woodman u. Cayvan.

Reagentien. 1. Destilliertes Wasser, frei von Kieselsäure. 2. Salpetersäure, von spez. Gewicht 1·07. 3. Lösung von molybdänsauren Ammon. 50 Gr. chem. reines Salz werden in kieselsäurefreiem Wasser aufgelöst, wenn notwendig filtriert, und auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lösung soll in einer mit Paraffin aufgeglittenen Flasche aufbewahrt werden. 4. Phosphorsäurehaltige Grundlösung. 0·3771 Gr. von frisch umkristallisierten  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  werden in kieselsäurefreiem destillierten Wasser aufgelöst und auf 1 Liter ergänzt. Diese Lösung soll auch in



einer mit Paraffin aufgegossenen Flasche aufbewahrt werden. Jedes Kcm der Lösung enthält 0.1 mg  $PO_4$  oder 0.0747 mg  $P_2O_5$ . 5. Kolorimetrische Grundlösung. Von dem Reagens Nr. 4 werden 10 Kcm in ca 80 Kcm Wasser gelöst, dazu 10 Kcm Salpetersäure (Nr. 2) und 8 Kcm molybdänsaures Ammon (Nr. 3) gesetzt, auf 100 Kcm aufgefüllt. Nach 20 Minuten ist die Lösung gebrauchsfertig. Die Konzentration der Lösung ist 10 Teile  $PO_4$  oder 7.47 Teile  $P_2O_5$  pro Million Wasser. 6. Filterpapier. Das Filterpapier muß auch kieselensäurefrei sein. Das Papier von Schleicher und Schüll Nr. 589 und Nr. 590 kann gut verwendet werden. Am besten eignet sich ein Filter von 5 Kcm Dm. Der Gang der Analyse. Zu der zu untersuchenden Lösung werden 3 Kcm Salpetersäure gegossen (Nr. 2) und in einer kleinen Porzellanschale zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird im Trockenschrank bei einer Temperatur von 100° C zwei Stunden lang getrocknet. (Höhere Temperatur wirkt nachteilig ein.) Der Rückstand wird hiernach mit kaltem Wasser solange ausgelaugt, bis wir im ganzen ca 40 Kcm Lösung haben, wenn es notwendig ist, muß die Lösung filtriert werden. Hiernach gießen wir 5 Kcm Salpetersäure und 4 Kcm molybdänsaures Ammon dazu und füllen das Ganze auf 50 Kcm auf. Gleichzeitig bereiten wir die kolorimetrische Grundlösung (Nr. 5) und führen die Untersuchung in einem Zeitraum von höchstens 20 Minuten aus. Wenn die zu untersuchende Lösung viel Kalk und Magnesia enthält, so müssen wir die salpetersaure Lösung zweimal eindampfen (Veitsch) und nach dem ersten Eindampfen abfiltrieren. Nachdem wir den Rückstand im Trockenschrank bei einer Temperatur von 100° C zwei Stunden lang getrocknet haben, versetzen wir ihn mit 5 Kcm Salpetersäure, filtrieren die Lösung und waschen mit soviel Wasser nach (durch Dekantation), daß die Lösung samt Waschwasser ca 45 Kcm betrage. Nun geben wir noch 4 Kcm der molybdänsauren Lösung dazu, füllen auf 50 Kcm auf und bestimmen seine Konzentration im Kolorimeter.

Bestimmung der Kieselsäure. Die Kieselsäure, die sich in dem Bodenauszuge in Lösung befindet, gibt mit molybdänsaurem Ammon einen ebenso gelben Niederschlag, in verdünntem Zustand eine gelbe Färbung, wie die Phosphorsäure. Die Intensität der Gelbfärbung kann mit der phosphorsauren kolorimetrischen Grundlösung verglichen werden. Nachdem Veitsch festgesetzt hat, daß das Verhältnis der Intensität der Farben der phosphorsauren Vergleichslösung und der kiesel-sauren Lösung gleich 0.41 oder nach Schreiner 0.40 ist, können wir aus diesem Verhältnis den Kieselsäuregehalt des Bodenaus-zuges bestimmen. Reagentien. Zur Bestimmung der Kieselsäure, können wir die nach der Vorschrift des vorigen Abschnittes bereitete kolorimetrische Grundlösung verwenden, denn die Lösung, welche 10 Teile Phosphorsäure in einer Million Teilen Wasser enthält, ist Äquivalent mit einer Lösung von 4 Teilen  $SiO_2$  in einer Million Teilen Wasser.

Gang der Analyse. a) Die Bestimmung der Phosphorsäure geschieht nach der Vorschrift, welche im ersten vorigen Abschnitt gegeben wurde, das Resultat gibt den Gehalt an Phosphorsäure des Bodenaus-zuges in Milliontel Teilen an. b) Die Bestimmung der Phosphorsäure und der Kieselsäure zusam-

men. Zur Analyse nehmen wir ebensoviel vom Bodenauszuge, wie zur Bestimmung *a)*, diese werden auf 40 Kcm verdünnt, mit 5 Kcm Salpetersäure versetzt und 4 Kcm molybdänsaure Ammon (Nr. 7) versetzt, auf 50 aufgefüllt und in einem Zeitraume von 20 Minuten im Kolorimeter mit der Grundlösung Nr. 9 verglichen. Das Resultat wird auf Phosphorsäuregehalt berechnet und in Milliontel Teilen zum Ausdruck gebracht.

Aus dem Resultate kann der Kieselsäuregehalt mit Hilfe folgender Berechnung erhalten werden. Den Gehalt an reiner Phosphorsäure nennen wir: *a)* die Summe des Gehaltes an Phosphorsäure und Kieselsäure *b)* und die gesuchte Menge Kieselsäure  $\text{SiO}_2$  ausgedrückt in Milliontel mit *X*, dann ist

$$B = A + \frac{X}{0.4}; \text{ und daraus } X = 0.4 (B - A)$$

Die Bestimmung der Schwefelsäure. Die Methode ist auf die Abscheidung von  $\text{SO}_4$  mit chromsaurem Baryum gegründet, wobei  $\text{CrO}_4$  den sich abscheidenden  $\text{SO}_4$  in äquivalenten Mengen in Lösung geht. Die Intensität der Färbung wird mit jener der Grundlösung verglichen.

Reagentien. 1. Chromsaures Baryum: Reines Salz wird bereitet, indem man eine Lösung von chromsaurem Kalium in eine heiße Lösung von Baryumchlorid so lange zufließen läßt, bis diese sich gelb färbt. Der Niederschlag wird anfangs durch Dekantation gewaschen, dann auf ein Filter gebracht und vollends ausgewaschen. Zu Beginn wird ein mit essigsaurem Kalium angesäuertes, dann reines Wasser verwendet. Der getrocknete Niederschlag wird zu feinem Staub zerrieben.

2. Salzsäure, konzentrierte.

3. Natronlauge.

4. Vergleichslösung aus doppeltchromsaurem Kali. Dieses zur Bereitung der Vergleichslösung verwendete Salz muß erst durch Umkristallisation gereinigt werden (während der Kristallisation ist die Lösung beständig zu mischen). Die feinkristallinische Masse wird zwischen Filterpapier ausgepreßt und bei 100—110° C getrocknet. 1.533 Gr. werden in Wasser gelöst und auf ein Liter aufgefüllt. In mit eingeschlifftem Glasstöpsel versehener Flasche bewahrt, ändert sich die Lösung nicht. 1 Kcm derselben entspricht 1 mg  $\text{SO}_4$  (oder 0.833 mg  $\text{SO}_3$ ).

Gang der Analyse. 150—200 Kcm der zu untersuchenden Flüssigkeit wird in einem Gefäß mit 5—10 Tropfen Salzsäure (2) versetzt 0.1—0.2 Gr. chromsaures Baryum (1) zugefügt, zum Kochen erwärmt. Nach erfolgter Erkal tung wird soviel Natronlauge (3) zugefügt bis ein Tropfen rotes Lakmuspapier sich schwach bläut; ein Überschuß von Natronlauge ist zu vermeiden. Die Lösung filtriert man durch ein doppeltes Filter, erste Portion ist gewöhnlich trüb, sie wird verworfen und nur das ganz blanke Filtrat verwendet. Zum Vergleiche gießen wir 100 Kcm des blanken Filtrates in den Zylinder; in den andern Zylinder des Apparates füllen wir 100 Kcm Wasser ein, zu welchem vorher einige Tropfen Natronlauge zugefügt wurden, hierauf lassen wir aus einer Bürette von der Vergleichslösung chromsaures Kalium tropfenweise zu-



fließen, bis die Farben der Lösungen beider Zylinder sich nicht gleichen. Wenn man in den zweiten Zylinder größere Mengen von der doppeltchromsauren Kalilösung zuzugeben gezwungen war, so ist es um genau vorzugehen, unbedingt notwendig, die zu untersuchende Flüssigkeit bis zu Volumen der Vergleichslösung im zweiten Zylinder mit destilliertem Wasser aufzufüllen. Zur Berechnung der Resultate multiplizieren wir die verbrauchten Kcm der  $K_2Cr_2O_7$  Lösung mit 10, so erhalten wir den Gehalt an  $SO_4$  der Lösung in Milligrammen in einem Liter oder die Milliontel Teile von  $SO_4$ , die in der untersuchten Lösung enthalten sind. (Multipliziert man die Zahl der verbrauchten Kcm mit dem Faktor 8.33, so erhalten wir die Menge von  $SO_3$  in mg per Liter.) Dieses Resultat soll auf die Löslichkeit des  $BaCrO_4$  eingestellt werden, zu diesem Zwecke subtrahieren wir aus demselben die Zahl 8.2 (oder wenn das Resultat in mg von  $SO_3$  ausgedrückt wurde die Zahl 6.9).

## INHALTSVERZEICHNIS.

## I. ABTEILUNG.

	Seite
Vorbereitung des Bodens zur Analyse .....	605
Bestimmung des hyroskopischen Wassers .....	605

## II. ABTEILUNG.

Der salzsaure Bodenauszug .....	606
A) Herstellung der 10% salzsauren Bodenlösung .....	606
B) Analyse des salzsauren Bodenauszeuges .....	608
Bestimmung der Phosphorsäure .....	608
Bestimmung des Eisens, Aluminiums und Mangans, des Kalkes und der Magnesia .....	609
1. Bestimmung $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ .....	609
2. Bestimmung des Aluminiums .....	611
3. Bestimmung des Mangans .....	611
4. Bestimmung des Kalkes .....	612
5. Bestimmung der Magnesia .....	613
Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien .....	613
1. Bestimmung der Schwefelsäure .....	613
2. Bestimmung der Alkalien .....	613
C) Analyse des nach der Behandlung mit Salzsäure zurückgebliebenen Bodenrückstandes .....	616
1. Bestimmung des Glührückstandes .....	616
2. Bestimmung der Kieselsäure .....	616

## III. ABTEILUNG.

Bestimmung der Bodenkonstituenten .....	618
Bestimmung des Gesamtglühverlustes .....	618

	Bestimmung der Kohlensäure .....	Seite 619
	Bestimmung des Stickstoffes .....	619
	Methode der Humusbestimmung nach Gustavson .....	621
	Die Gesamtanalyse der Mineralbestandteile der Böden (Bauschanalyse) .....	625
A)	Die Aufschließung des Bodens mit Flußsäure .....	625
	Analyse der Bodenlösung .....	626
	1. Bestimmung der Gesamtphosphorsäure .....	626
	2. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Eisen, Aluminium, Kalk und Magnesia .....	626
	3. Bestimmung der Gesamtalkalien .....	627
B)	Die Aufschließung des Bodens mit Alkalikarbonat .....	627

## IV. ABTEILUNG.

	Der Wasserauszug .....	628
	1. Die Bereitung des Wasserauszuges .....	628
	Das Gewicht des Bodens, das Volumen des Wassers, die Dauer der Einwirkung .....	628
	Die Filtration des Wasserauszuges .....	629
	2. Die Analyse des Wasserauszuges .....	629
	Die Bestimmung der Gesamtmenge der wasserlöslichen Substanzen (Trockensubstanz) .....	630
	Die Gesamtmenge der wasserlöslichen Mineralstoffe .....	630
	Die Bestimmung der Azidität und der Alkalinität des Wasserauszuges .....	631
A)	Die Bestimmung der alkalischen Reaktion des Wasserauszuges .....	632
	Die Bestimmung der durch normale kohlensaure Salze hervorgerufenen Basizität .....	633
	Die Bestimmung der gesamten Basizität .....	634
	Die Bestimmung der Basizität, welche von den kohlensauren Alkalien stammt .....	635
	Folgerungen .....	637
	Allgemeine Bemerkungen .....	637
	Beispiele zur Bestimmung und Berechnung der Basicität .....	637
B)	Die Bestimmung der Azidität des Wasserauszuges .....	639
	1. Die Bestimmung der gesamten Azidität im Wasserauszuge .....	639
	Die Bestimmung des Chlorgehaltes .....	640
	Die Bestimmung des Kalkes der Schwefelsäure und der Alkalien .....	640
	Die Bestimmung des Kalkes .....	641
	Die Bestimmung der Schwefelsäure .....	641
	Die Bestimmung der Alkalien .....	641

## V. ABTEILUNG.

	Kolorimetrische Methoden .....	642
	Die Bestimmung des Ammoniaks .....	643
	Die Bestimmung des Kalis .....	644



ARBEITS-METHODEN DER CHEMISCHEN BODENANALYSE.

	Seite
Die Bestimmung der Magnesia	645
Die Bestimmung des Mangans	647
Die Bestimmung des Eisens	648
Die Bestimmung der Nitrate	649
Die Bestimmung der Nitrite	650
Die Bestimmung der Phosphorsäure	651
Die Bestimmung der Kieselsäure	651
Die Bestimmung der Schwefelsäure	652