



81

BIBLIOTHEEK
INSTITUUT VOOR
BODEMVRUCHTBALAN
GRONINGEN

AN DIE TEILNEHMER

BEPAALD
No. 17091

DER

am 23/24 April 1914 in München tagenden
Versammlung der internationalen Kommission

für die

CHEMISCHE BODENANALYSE

631-425



Konigl. holländische landwirtschaftliche Versuchsstation
WAGENINGEN (Holland)

**An die Teilnehmer der am 23/24 April 1914 in München tagenden Versammlung
der internationalen Kommission für die chemische Bodenanalyse.**

Die dritte Mitteilung des Vorsitzenden der Kommission für die chemische Bodenanalyse, Prof. Dr. A. J. von Sigmond, vom 31. Dezember 1913, sowie die Briefe von Hilgard vom 19. Juli 1912 und Vesterberg vom 16. September 1913, geben mir Veranlassung zu folgenden kurzen Bemerkungen, welche nur für die Teilnehmer der Münchener Zusammenkunft jedoch keineswegs noch für weitere Veröffentlichung bestimmt sind.

In erster Linie muss ich protestieren gegen die Vorstellung Hilgard's, als hätte ich *nur* vorgeschlagen, die „solubility of soil ingredients in successively stronger or weaker acids“ zu bestimmen. Die Methode von van Bemmelen beabsichtigt die Trennung der Bodenkomplexe A und B, bzw. der in starker Salzsäure und starker Schwefelsäure löslichen. Der Vorschlag, den Boden nach dieser Methode zu behandeln, war der Grundgedanke meiner „Bemerkungen“ vom 27. April 1911.

Ich habe dann allerdings betont, dass es weiter von besonderer Wichtigkeit wäre, auch das Verhalten des Bodens bei wiederholten Extraktionen mit verdünnter Salzsäure zu ermitteln, und zwar auf folgenden Gründen. Erstens ist es wichtig zu wissen, wie stark das leichter lösliche Silikat (und Humat) mit alkalischen Basen gesättigt und wie stark diese Basen gebunden sind (siehe van Bemmelen, L. Versuchsstationen, Bd. 37, Seite 357 ff). Und zweitens kann wiederholte Extraktion mit Salzsäure von steigender Stärke und Temperatur wichtige Tatsachen betreffs der Zusammensetzung des Komplexes A zu Tage fördern, natürlich wenn nur nie ausser acht gelassen wird, dass dieser Komplex A kein Gemisch von chemischen Individuen ist. So hat sich bei vielen Untersuchungen gezeigt, dass das F_2O_3 schon grösstenteils von verdünnter Salzsäure gelöst wird, also hauptsächlich in dem leicht zersetzbaren Teil des Komplexes A gebunden ist. Weiter hat van Bemmelen konstatiert, dass der leicht lösliche Teil vieler teilweise lateritisierter Böden einen sehr basischen Komplex enthält (L. Versuchsstationen, Bnd 27 (1890) Seite 264).

Auf Grund dieser Erwägungen kam ich zu der Schlussfolgerung, dass die ausführliche chemische Bodenanalyse, welche die Charakterisierung der Bodentypen beabsichtigt, nicht auf die Behandlung des Bodens mit starker Salzsäure beschränkt bleiben darf.

Ich denke mir die Sache nun so, dass bei einer Serienanalyse alle Proben mit starker Salzsäure resp. Schwefelsäure behandelt werden, dass aber nur von einigen Typen das Verhalten bei wiederholten Extraktionen mit Salzsäure verschiedener Stärke ermittelt wird.

Dass für dieses letztere Verfahren keine einheitlichen Methoden festgestellt werden können, braucht nicht ausdrücklich betont zu werden; das wird jeder im Voraus zugeben.

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

1800 = 2284252

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

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

Um zu einer Vereinbarung in Bezug auf diese drei Punkte zu gelangen, wird es vor allem nötig sein, das Verhalten von Salzsäure von verschiedenem spezifischem Gewicht beim Kochen hervorzuheben. Dass ohne diese Kenntniss keine genauen Vorschriften möglich sind, wird sofort klar, wenn man bedenkt, dass eine Mischung von Salzsäure (HCl) und Wasser bei bestimmtem Druck zwar bei einer bestimmten Temperatur zu kochen beginnt, dass der Siedepunkt sich aber fortwährend ändert.

Wie wir wissen, besitzt das System Wasser — Salzsäure eine Siedepunktskurve mit einem Maximum¹⁾. Nach den Untersuchungen von Roscoe liegt der Siedepunkt der bei atmosphärischem Druck konstant siedenden Mischung bei 110° C; diese Mischung enthält 20 Gewichtsprocente HCl (89 Mol-Prozente Wasser und 11 Mol-Prozente HCl; siehe Roozeboom, Seite 77), besitzt also ein Sp. Gewicht von 1,10. Flüssigkeit und Dampf sind, wie Konowalow nachwies, gleich zusammengesetzt. Während nun die Säure vom S. G. 1.100 einen konstanten Siedepunkt besitzt, ist dieses bei schwächeren und stärkeren Säuren nicht der Fall. Bei diesen ändert sich die Siedetemperatur während des Kochens fortwährend.

Beim Kochen einer stärkeren oder schwächeren Säure unter Ableitung des Dampfes wird stets der Siedepunkt von 110° und die Mischung vom S.G. 1.100 erreicht. In welcher Zeit dieses stattfindet, hängt ab von der anfänglichen Stärke der Säure, von der Intensität des Kochens und von der Quantität der angewandten Säure.

Beim Kochen am Rückflusskühler steht die Sache jedoch anders. Beim Kochen einer Säure mit S. G. kleiner als 1,100 entweicht wasserreicher Dampf, welcher leicht im Kühler kondensiert; die Stärke der Mischung ändert sich nicht. (Siehe Tabelle I).

Tabelle I.

250 ccm Salzsäure gekocht während
2 Stunden am Rückflusskühler.

S. G. BEIM ANFANG	SIEDEPUNKT ²⁾		S. G. BEIM ENDE
	ANFANG	ENDE	
1,08	102°	106°	1,08
1,05	101°	105°	1,05

1) Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Zweites Heft, Erster Teil, 1904, Seite 74.

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

Bei einer Säure vom S. G. 1.19 (die Stärke der von van Bemmelen benutzten Säure) fängt das Sieden schon an bei ungefähr 50 bis 60°. Die entweichenden Dämpfe sind HCl-reicher als die zurückbleibende Flüssigkeit und kondensieren wenigstens beim Beginn des Kochens nicht völlig im Kühler; die Stärke der kochenden Säure ändert sich und der Siedepunkt steigt schnell. Die Schnelligkeit der Änderung hängt natürlich von der Intensität des Kochens im Zusammenhang mit der Quantität der Säure ab. Bei kleiner Flamme steigt die Temperatur sehr langsam, und die maximale Siedetemperatur wird nicht erreicht. Bei Benutzung einer grossen Flamme, welche die Flüssigkeit in kräftigem, jedoch nicht heftigem Sieden erhält, und unter Benutzung von 250 ccm Salzsäure vom S.G. 1,19, erreichte ich das Maximum von 110° C schon innerhalb ungefähr 20 bis 23 Minuten. Von diesem Augenblick ab blieb die Siedetemperatur konstant; die kochende Mischung besass ein S.G. von 1,100.

Bei Anwendung von 250 ccm einer Säure von S.G. 1.105 fing das Kochen bei 107° an, und die Endtemperatur von ungefähr 109°–110° war schon innerhalb einer Minute erreicht. ¹⁾

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

Tabelle 2.

10 g. Boden (N^o. B 144) wurden am Rückflusskühler mit 150 ccm Salzsäure vom S.G. 1.19 während 2 Stunden gekocht.

ES LÖSTEN SICH (IN PROZENTEN).	MIT KLEINER FLAMME, JENACHDEM KLEIN, SEHR KLEIN, U.S.W.	MIT GROSSER FLAMME; IM MITTEL VON EINIGEN BESTIMMUNGEN
Al ₂ O ₃	4,5 bis 7,4	11,7
F ₂ O ₃	10,3 bis 10,8	11,7
SiO ₂	11,2 bis 15,5	24,6

1) Ganz vollständig ist die hier gegebene Auseinandersetzung nicht; ich hoffe sie, wenn nötig, in München zu ergänzen.

Ich glaube nun, dass alle Schwierigkeiten gelöst werden können, wenn man von einer Säure mit einem S.G. grösser als 1,100 ausgeht und die Lösung so schnell wie möglich ohne Rückflusskühler erwärmt, bis sie die maximale Siedetemperatur von 110° C. erreicht hat; der Erlenmeyer-Kolben wird dann am Rückflusskühler in ein Bad von ungefähr 130° C. gesetzt und von diesem Punkte ab wird die Kochdauer gerechnet.

Unter diesen Umständen kommt die anfängliche Stärke der gewählten Säure nur während der ersten 10 bis 20 Minuten des Kochens in Betracht. Weil aber die stärkere Säure niedriger kocht und der Einfluss der Temperatur grösser ist als die Stärke der Säure, werden aller Wahrscheinlichkeit nach während dieser 10 bis 20 Minuten keine grossen Unterschiede in der Quantität der gelösten Bodenbestandteile auftreten können. Die anfängliche Stärke tut also nicht viel zur Sache; sie darf jedoch nicht allzunahe beim S. G. 1.100 liegen, weil die Konzentration der Säure infolge des Auflörens der verschiedenen Bodenbestandteile zurückgeht, was z. B. in hohem Grade bei Anwesenheit von viel CaCO_3 der Fall ist. Darum ist die von van Bemelen angewandte Säure vom S. G. 1.19 nicht schlecht gewählt.

Nun hat aber Dr. R. H. Loughridge in den Jahren 1871 und 1872 gefunden, dass unter den verschiedenen konzentrierten Salzsäuren, nämlich vom Spez. Gew. 1.10, 1.115, 1.160 die Salzsäure vom Spez. Gew. 1.115 die grösste lösende Wirkung auf den Boden ausübt. Von Sigmund sucht in seiner dritten Mitteilung vom 31. Dezember 1913 (Seite 2) die Erklärung dieses Resultates in der Tatsache, dass eben die Säure vom S. G. 1.115 bei der Destillation nahezu beständig bleibt, wogegen im Falle einer stärkeren, resp. schwächeren Säure nach dem Abdestillieren des ersten Drittels eine Salzsäure von ungefähr derselben Konzentration zurückblieb.

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

Es versteht sich, dass die Temperatur der Säure in den Porzellanbechern immer unter 100° C. blieb, und dass die maximale Siedetemperatur von 110° und die konstant siedende Mischung vom S. G. 1,10 nicht erreicht

wurden. Ich habe drei Säuren vom S. G. 1,05, 1,115 und 1,16 im Dampf eines Wasserbades erhitzt und gefunden (Siehe Tabelle 3).

Tabelle 3.

S. G. BEIM ANFANG	TEMPERA- TUR UNGEFÄHR.	NACH EINER BEHANDLUNG WÄHREND	
		3 STUNDEN S. G.	10 STUNDEN S. G.
1,05	95 bis 96°	1,06	1,055
1,115		1,105	1,108
1,16		1,121	1,105

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

Nun hat Loughridge nur eine Bodenprobe (a subsoil, a typical representative of the best yellow loam uplands of Mississippi) während 5 Tagen in der oben beschriebenen Weise mit den drei Säuren behandelt und dabei die grösste Löslichkeit in der Säure vom S. G. 1,115 gefunden. „Whether“ sagt Loughridge „the maximum of action is exerted by acid of 1,115 is „another question of some interest, to be determined hereafter.“ So weit mir bekannt, sind darüber aber niemals Versuche angestellt worden. Hilgard (Soils, 341—342) meint dass dieser „result possibly is due to some „difficultly-soluble compounds formed on the surface of the soil grains.“

Mir scheint diese Annahme Hilgard's richtig zu sein. Das Entstehen jedoch von weniger löslichen Verbindungen wird m. E. nicht nur auf die Stärke der Säure, sondern auch und vielleicht hauptsächlich auf die lange Kochdauer und die Art und Weise der weiteren Behandlung (bis zur Trockne eindampfen nach 12-stündigem Kochen) zurückzuführen sein und zwar aus folgenden Gründen.

Erstens habe ich bei kurzer Kochdauer keine Unterschiede in der Lösungsfähigkeit zwischen den Säuren 1,19 und 1,1164 konstatieren können, wie aus Tabelle 4 hervorgeht. (siehe Seite 6.)

Und zweitens hat von Sigmond (Dritte Mitteilung, Seite 10) gefunden, dass sich bei Anwendung der Säure vom S.G. 1,115 weniger CaO und SiO₂ lösten ¹⁾ bei 5-tägiger Behandlung als beim Kochen während einer Stunde. Von Sigmond meint, dass hier sekundäre chemische Wirkungen mit im Spiele sind. Und vielleicht auch physikalische Wirkungen, denn in der Tat ist die Gefahr gross, dass die kolloidal abgeschiedene Kieselsäure bei 5-tägiger Behandlung und wiederholtem Eindampfen zur Trockne eingreifende Veränderungen im molekularen Zustand erleidet.

1) Hat von Sigmond die 5-tägige Behandlung in derselben Weise ausgeführt wie Loughridge?

Zu gleicher Zeit geht aber aus diesen Untersuchungen von von 'Sigmond hervor, dass die maximale Löslichkeit nicht immer bei jeder Bodentype nach 5-tägiger Kochdauer erreicht wird.

Tabelle 4.

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

ES LÖSTEN SICH (IN PROZENTEN).	S. G. = 1,19 (IM MITTEL)	S. G. = 1.1164 (IM MITTEL)
Al ₂ O ₃		11,7 ¹⁾
SiO ₂		24,6
F ₂ O ₃		11,7
K ₂ O	1,6	1,6
Na ₂ O	n. b.	n. b.
CaO	1,6	1,4
MgO	1,5	1,5
P ₂ O ₅	0,12	0,12
Unlös. Rest.	30,5	
Wasser bei 105° C.	9,5	
Glühverlust	6,1	
Summe.	98,8	

Obschon ich von vornherein feststelle, dass dieses Thema auch in anderen Richtungen näher untersucht werden muss und die hier gegebenen Bemerkungen nur als vorläufig zu betrachten sind, so scheint mir das Vorstehende doch darauf hinzuweisen, dass wir mit der langen Kochdauer von 5 Tagen nicht auf dem rechten Wege sind. Eine Kochdauer von 2 Stunden scheint mir am besten, Viel länger darf das Kochen nicht fortgesetzt werden; wird doch, wie die Versuche von Leopold bewiesen haben, bei zweimaligem Kochen während 2 Stunden das Silikat B schon ein wenig zersetzt.

Ich möchte also vorschlagen die Lösung des Problems in dieser Richtung zu suchen, das 10 g Boden mit ungefähr 200 ccm Salzsäure einer anfänglichen Stärke von ungefähr 25 Gew. Proz. behandelt werden und zwar erst ohne Rückflusskühler auf einer Flamme, bis die maximale Kochtemperatur von 110° erreicht ist, was innerhalb ungefähr 10 Minuten statt finden kann -- und sodann während 2 Stunden am Rückflusskühler in einem Bade von ungefähr 130° Celsius.

1) Diese Zahlen sind die Durchschnittswerte bei der Behandlung mit den Säuren vom S.G. 1.19 und 1.1164.

Schliesslich erlaube ich mir noch folgende Bemerkungen.

Hilgard und auch von 'Sigmond behaupten, die Behandlung mit Salzsäure müsse so weit fortgesetzt werden, dass keine Basen, höchstens nur mehr Kieselsäure und Tonerde in Lösung gehen (Dritte Mitteilung, Seite 6). Vesterberg will nur einige Stunden erhitzen; er meint, dass die „natural limite“ von Hilgard nur scheinbar und zufällig ist und nur vorkommen kann, wenn z.B. im Boden die unverwitterten Mineralien hauptsächlich aus Quarz bestehen. Ich schliesse mich dieser Meinung völlig an.

Ich möchte hier noch einmal die grosse Wichtigkeit betonen einer Trennung der Bodenkonstituenten nach deren Salzsäure-, resp. Schwefelsäure-Löslichkeit in zwei Gruppen (Van Bemmelen's Komplexe A und B), sei es denn auch, dass diese Trennung nur eine annähernde ist. Ich muss mich jedoch darauf beschränken, auf folgende in der Zeitschrift für anorganische Chemie veröffentlichte Arbeiten von Bemmelen's hinzuweisen: Band 42 (1904), u.a. Seite 282, 303 und 304; Band 62 (1909), u.a. Seite 231; Band 66 (1910), u.a. Seite 326. So schreibt van Bemmelen (1910, Seite 326): „Die Basen in Komplex B sind sehr stark gebunden, „chemisch oder teilweise auch absorptiv; sie sind für die Auflösungs-„mittel im Ackerboden unzugänglich und darum ist dieser Teil des Bodens „unfruchtbar, wie der echte Kaolin lehrt“. In wiefern van Bemmelen hier recht hat, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Auch sei hier auf die Rolle hingewiesen, welche die kaolinischen Silikate (also Komplex B van Bemmelen) nach den Ansichten von Gans in der Haushaltung des Bodens spielen (Intern. Mitt. für Bodenkunde, Band III, Seite 546–547).

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

Die Ausführung der Analyse.

Nach Beendigung des Kochens mit Salzsäure wird sofort mit kaltem Wasser verdünnt und nach dem Absetzen der ungelöst gebliebenen Bodenteilchen, was bisweilen mehrere Stunden dauern kann, dekantiert. Wir lassen die Lösung meistens ruhig bis zum folgenden Morgen stehen. Das Dekantieren mit Wasser wird fortgesetzt, bis dass die saure Reaktion der Flüssigkeit beinahe verschwunden ist; dann wird dem Wasser etwas NaCl hinzugefügt, damit sich die feinen Teilchen schneller und besser absetzen und weiter dekantiert bis zur neutralen Reaktion.

Die Salzsäure-Lösung ist nun fertig und wird untersucht auf SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , CaO , MgO , K_2O und Na_2O (und Mn).

In dem Erlenmeyer befindet sich der durch die Salzsäure nicht zersetzte Bodenteil nebst der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure, welche geringe Mengen Al_2O_3 und Basen absorptiv gebunden hält. Der Inhalt wird auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft; das Filter wird getrocknet und verascht und in den Kolben gebracht. Zur Lösung der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure wird nun der Trockenrest im Erlenmeyer mit 200 ccm Kalilauge von 1,04 S. G. während 5 Minuten bei 55° Celsius geschüttelt. Nach Verlauf von diesen 5 Minuten

wird sofort kaltes Wasser hinzugefügt und dekantiert, am Schluss wieder unter Zusatz von NaCl, bis die alkalische Reaktion völlig verschwunden ist.

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

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

Jetzt folgt die Behandlung mit H_2SO_4 zur Zersetzung des Komplexes B. Dies kann stattfinden nach der Methode von SABECK (siehe Die Chemische Industrie, 1902, 25); von Dr. LEOPOLD wurde bei der Analyse des Geschiebelehmes der Rückstand in der Platinschale mit 30 ccm starker Schwefelsäure $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden lang unter Rühren auf kleiner Flamme erwärmt, bis die Säure grossenteils entfernt war.

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

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

Der Rückstand der zweiten Behandlung mit Lauge wird mit heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt werden kann, ausgewaschen und bei 105°C getrocknet. Er enthält die unverwitterten Bodenfragmente und wird mineralogisch und auch chemisch untersucht.

Knigl. holländische landwirtschaftliche Versuchsstation,
WAGENINGEN (Holland).

DR. D. J. HISSINK.

April 1914.

DRUCK — H. VEENMAN — WAGENINGEN