Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0001-3
DFG

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Med.-Naturwiss. Abt. –
DÜSSELDORF
V 235

Dv 372

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0002-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0003-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0004-0

Anleitung

zur Ausführung

agriculturchemischer Analysen.

Zum Gebrauche

für

landwirthschaftliche Unterrichtsanstalten.

Von

M. von Schmidt,
Assistent an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien

LEIPZIG UND WIEN.
FRANZ DEUTICKE.
1892.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0005-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0006-1
DFG

Vorwort.

Unter der Menge der analytischen Leitfäden sind Anleitungen zur Ausführung specifisch agriculturchemischer Untersuchungen nur spärlich vertreten. Eine für Unterrichtszwecke bestimmte Zusammenstellung der einschlägigen Methoden existirt meines Wissens überhaupt nicht, weshalb die Labotariumspraxis in den landwirthschaftlichen Schulen thatsächlich fast ausschliesslich durch mündliche Unterweisung vermittelt wird.

Dem Wunsche nach einer Entlastung des Lehrers und jenem nach einer zum Gebrauche am Arbeitstische geeigneten Unterlage von Seite der Studirenden verdankt die vorliegende Skizze ihr Entstehen, welche, abgesehen von der qualitativen Analyse, zugleich das in den ersten drei Semestern zu bewältigende Arbeitsprogramm der k. k. Hochschule für Bodencultur enthält.

Von der Erfahrung ausgehend, dass der Mechanismus im Denken und Thun der schlimmste Feind des Unterrichtes ist, habe ich mich nicht auf eine blosse Receptur beschränkt, sondern war bemüht, auch eine theoretische Einsicht in die Vorgänge zu vermitteln und die gegebenen Vorschriften zu begründen. Aus demselben Grunde konnte ich mich auch nicht entschliessen, die Berechnung der Analysen durch eine beigefügte Factorentabelle zu erleichtern.

Da die Ausführung agriculturchemischer Untersuchungen bereits eine gewisse Fertigkeit im Analysiren voraussetzt, so wurde dem eigentlichen Stoffe eine Reihe von Übungsaufgaben vorangeschickt, welche die Bestimmung der wichtigsten in Frage

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0007-7

kommenden Basen und Säuren umfassen und — reine Salze vorausgesetzt — eine Controle der Resultate ermöglichen.

Ebenso musste ein Capitel aufgenommen werden, welches die Principien der Maassanalyse enthält, ohne deren Kenntnis die im speciellen Theil vorkommenden volumetrischen Bestimmungen kaum verständlich sind.

Was die Auswahl der Methoden betrifft, so haben vorzugsweise jene Berücksichtigung gefunden, welche im Verkehre mit den Versuchsanstalten conventionell geworden sind; doch wurden die in Angriff zu nehmenden Quantitäten der Probeobjecte mit Rücksicht auf den Massenconsum einer grossen Schülerzahl häufig niedriger bemessen, als in der Praxis üblich ist.

Schliesslich sei mir gestattet, Herrn Professor Goldschmiedt, der mir mit seinem schätzbaren Rath zur Seite stand, hierfür meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Wien, 1891.

Der Verfasser.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0008-2
DFG

Inhalt.

Seite

I. Einfache quantitative Bestimmungen zur Erlernung der wichtigsten analytischen Operationen . . . . . 1—19
1. Chlornatrium 1
2. Eisenvitriol 4
3. Alaun 6
4. Kalkspath 7
5. Bittersalz 10
6. Volumetrische Bestimmungen 11
7. Chlorammonium 17
II. Analyse der Düngemittel . . . . . 19—37
A) Kalidünger 19
B) Phosphorsäuredünger 22
1. Mineralische Phosphate: Phosphorit, Coprolithen, Thomasschlacke 23
2. Knochenmehl 25
3. Superphosphate 25
C) Stickstoffdünger 28
1. Schwefelsaures Ammon 28
2. Chilisalpeter 28
3. Blutmehl, Hornmehl, Ledermehl, Wollstaub . . . 29
D) Gemischte Dünger 33
1. Mischsuperphosphate 33
2. Guano, Stallmist, Fäcalien 34
III. Analyse der Pflanzenaschen . . . . . 37—43
IV. Bodenanalyse . . . . . 43—55
A) Bestimmung einzelner Nährstoffe 44
B) Ausführliche Bodenanalyse 45
V. Wasseranalyse . . . . . 55—66
VI. Analyse der Futtermittel . . . . . 66—69

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0009-1
DFG

Atomgewichte der Elemente.

Aluminium	27·3	Kupfer	63·3
Antimon	122	Magnesium	24
Arsen	75	Mangan	55
Baryum	137	Natrium	23
Blei	207	Nickel	59
Bor	11	Phosphor	31
Brom	80	Platin	197
Calcium	40	Sauerstoff	16
Chlor	35·5	Schwefel	32
Chrom	52·5	Silber	108
Eisen	56	Silicium	28
Fluor	19	Stickstoff	14
Jod	127	Strontium	87
Kalium	39	Wasserstoff	1
Kobalt	59	Zink	65
Kohlenstoff	12	Zinn	118

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0010-3
DFG

I.

Einfache quantitative Bestimmungen zur Erlernung der wichtigsten analytischen Operationen.

1. Chlornatrium.

Na Cl.

a) Bestimmung des Chlors.

Das Chlor wird jederzeit in der Weise bestimmt, dass man es durch Silbernitrat in Form von Chlorsilber abscheidet. **Princip.**

$$Na\,Cl + Ag\,NO_3 = \underline{Ag\,Cl} + Na\,NO_3$$

Die Probe wird zunächst durch mässiges Erhitzen in einem bedeckten Porzellan- oder Platintiegel entwässert.*) Hierauf löst man 0·3—0·4 *gr* derselben in etwa 150 *cc* Wasser, säuert mit Salpetersäure an und fügt so lange Silbernitratlösung zu, bis ein weiterer **Ausführung.**

*) Es bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dass die zur Untersuchung kommenden Salze in Bezug auf ihren Wassergehalt in einen Zustand von constanter Zusammensetzung gebracht werden müssen.

Hierbei hat man zwischen hygroscopischem und chemisch gebundenem Wasser zu unterscheiden.

Das erstere ist durch Trocknen bei 100°, oder wo es angeht, durch mässiges Glühen zu entfernen, das letztere gehört zur Constitution der Verbindung und kann verbleiben.

Manche Salze sind so hygroscopisch, dass sie schon während des Wägens erhebliche Mengen Feuchtigzeit aus der Luft anziehen; sie werden daher in einem Fläschchen mit eingeriebenem Stöpsel abgewogen.

Umgekehrt gibt es Salze, welche beim Liegen an der Luft verwittern, d. h. einen Theil ihres Krystallwassers abgeben, wie z. B. die krystallisirte Soda. Diese bringt man in den zur Analyse tauglichen Zustand, indem man sie entweder in höheren Temperaturen vollständig entwässert, oder, wenn dies nicht ohne Zersetzung möglich ist, indem man sie umkrystallisirt und dann lufttrocken werden lässt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0011-8 DFG

Zusatz keinen Niederschlag mehr bewirkt. Man erwärmt nun unter kräftigem Umrühren, bis das Chlorsilber sich vollständig abgesetzt hat und die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, giesst diese durch ein Filter, spült den Niederschlag mit heissem, salpetersäurehältigem Wasser nach und wäscht ihn auf dem Filter so lange, bis eine Probe des Waschwassers durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird.

Der gut getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter gebracht und dieses in einem gewogenen Porzellantiegel eingeäschert. Da durch die Filterkohle ein Theil des anhaftenden Chlorsilbers zu metallischem Silber reducirt wird, so ist es nöthig, dieses in Chlorsilber zurück zu verwandeln. Man erreicht dies leicht, indem man die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure gelinde erwärmt, hierauf ein oder zwei Tropfen Salzsäure zufügt und vorsichtig zur Trockene verdampft. Ist dies geschehen, so bringt man die ganze Menge des Niederschlags in den Tiegel, erhitzt mit kleiner Flamme bis zum beginnenden Schmelzen, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Die Gewichtszunahme des Tiegels ergibt nach Abzug der bekannten Filterasche die Menge des Chlorsilbers.

Um nun aus dieser auf die Menge des darin enthaltenen Chlors zu schliessen, muss man sich der Zusammensetzung des Chlorsilbers erinnern. Die Formel Ag Cl besagt, dass in einem Molekül Chlorsilber ein Atom Silber = 108 Gewichtstheilen mit einem Atom Chlor = 35·5 Gewichtstheilen zu 143·5 Gewichtstheilen Chlorsilber verbunden sind.

Bezeichnet man also die Menge des durch die Analyse ermittelten Chlorsilbers mit n und die darin enthaltene Menge Chlor mit x, so besteht die Proportion

$$\begin{array}{ccc} \text{Ag Cl} & & \text{Cl} \\ 143{\cdot}5 & : & 35{\cdot}5 = n : x \end{array}$$

welche, nach x aufgelöst, das in der abgewogenen Menge Chlornatrium enthaltene Chlor ergibt.

Es ist üblich, die erhaltenen Resultate in Procenten auszudrücken. Hat man z. B. 0·5 *gr* Chlornatrium abgewogen und 0·3 *gr* Chlor darin gefunden, so findet man den Procentgehalt an Chlor durch die Proportion

$$0{\cdot}5 : 0{\cdot}3 = 100 : x$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0012-4

b) Bestimmung des Natriums.

0·5 *gr* der wie in *a*) getrockneten Substanz werden in möglichst wenig Wasser gelöst und unter Zusatz von 20—30 Tropfen*) verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft.

$$2\ Na\,Cl + 2\ H_2SO_4 = 2\ Na\,HSO_4 + 2\ H\,Cl.$$

Der Rückstand wird zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

$$2\ Na\,HSO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_3$$

Da bei zu starkem Erhitzen leicht Verluste infolge Verspritzens entstehen können, so stellt man die Schale auf ein mit Asbest belegtes Drahtnetz und sorgt dafür, dass der Inhalt nicht zum Sieden kommt. Erst wenn der Rückstand scheinbar vollkommen trocken geworden ist und keine weissen Dämpfe mehr entweichen, darf das Erhitzen über freiem Feuer fortgesetzt werden. Die Gewichtszunahme der Schale entspricht der Menge des gebildeten Natriumsulfates. Wird diese gleich n gesetzt, so erfährt man das darin enthaltene Natrium aus der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} Na_2\,SO_4 & & Na_2 & & \\ 142 & : & 46 & = & n : x \end{array}$$

---

*) Da erfahrungsgemäss alle Anfänger die Menge der nothwendigen Reagentien weitaus überschätzen, so soll hier, um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung dieser Verhältnisse zu liefern, die Menge Schwefelsäure berechnet werden, welche zur Zersetzung von 0·5 *gr* Chlornatrium erforderlich ist.

Aus der Gleichung

$2\ Na\,Cl + H_2\,SO_4 = Na_2\,SO_4 + 2\ H\,Cl$ ergibt sich die Proportion

$$\begin{array}{ccccc} 2\ Na\,Cl & & H_2\,SO_4 & & \\ 117 & : & 98 & = & 0{\cdot}5 : x \end{array}$$

wobei x = 0·42 ist.

Da nun das specifische Gewicht der reinen Schwefelsäure 1·84 beträgt, so repräsentiren jene 0·42 *gr* ein Volum von $\frac{0{\cdot}42}{1{\cdot}84} = 0{\cdot}23\,cc$ Schwefelsäure, welche, mit der 6 fachen Menge Wasser verdünnt, 1·61 *cc* ausmachen.

Es ist daher mehr als hinreichend, wenn zur Zersetzung 2 *cc* der verdünnten Säure verwendet werden. Ein Überschuss an Säure verzögert die Arbeit ausserordentlich, da das verlustlose Abrauchen der Schwefelsäure nur durch lange fortgesetztes mässiges Erhitzen möglich ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0013-0
DFG

2. Eisenvitriol.

$$Fe\,SO_4 + 7\,H_2O.$$

a) Bestimmung des Eisenoxyduls.

Princip. Das Eisenoxydul wird gewichtsanalytisch dadurch bestimmt, dass man es zunächst durch Behandlung mit Salpetersäure in die Oxydverbindung überführt

$$6\,Fe\,SO_4 + 2\,H\,NO_3 + 3\,H_2\,SO_4 = \underbrace{3\,Fe_2(SO_4)_3} + 4\,H_2O + 2\,NO$$

und aus dieser durch Ammoniak als Hydroxyd abscheidet.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,NH_4.OH = \underbrace{Fe_2(OH)_6} + 3\,(NH_4)_2SO_4$$

Durch Glühen des so entstandenen Niederschlages erhält man Eisenoxyd, welches auf Oxydul umgerechnet wird.

$$Fe_2(OH)_6 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Ausführung. Man löse ungefähr 1 *gr* des lufttrockenen Salzes in beiläufig 300 *cc* Wasser, füge einige Tropfen Salpetersäure zu und erhitze so lange, bis die blassgrüne Färbung der Flüssigkeit in Gelb umschlägt. Hierauf fällt man mit Ammoniak unter thunlichster Vermeidung eines Überschusses, wäscht den entstandenen Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser, bringt ihn schliesslich auf ein Filter und trocknet ihn. Das Filtrum wird zuerst für sich eingeäschert, der Niederschlag zu der Asche gebracht, längere Zeit geglüht und gewogen. Aus seinem Gewicht n berechnet man die Menge des Eisenoxyduls nach der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} Fe_2O_3 & & 2\,Fe\,O & & \\ 160 & : & 144 & = & n : x \end{array}$$

b) Bestimmung der Schwefelsäure.

Princip. Sie wird in allen Fällen mit Chlorbaryum abgeschieden und als Baryumsulfat gewogen.

$$Fe\,SO_4 + Ba\,Cl_2 = \underbrace{Ba\,SO_4} + Fe\,Cl_2.$$

Ausführung. Die Auflösung von 0·5 *gr* der Substanz in circa 150 *cc* Wasser wird mit etwa 20 *cc* Salzsäure versetzt, bis zum beginnenden Sieden erwärmt und mit Chlorbaryumlösung in geringem Überschuss behandelt. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit sich völlig geklärt hat, wäscht durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0014-5 DFG

wiederholtes Decantiren mit heissem Wasser, filtrirt, und betrachtet das Auswaschen erst dann als vollendet, wenn eine Probe des Filtrates durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird.*) Der getrocknete Niederschlag wird mit der Filterasche vereinigt, mässig geglüht und gewogen. Man berechnet aus seinem Gewicht n den Gehalt an Schwefelsäure nach der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} Ba\,SO_4 & & SO_3 & & \\ 233 & : & 80 & = & n : x \end{array}$$

c) Bestimmung des Wassergehaltes.

Das Wasser lässt sich in diesem Falle nicht aus dem Gewichtsverlust beim Glühen bestimmen, weil hierbei Sauerstoff aufgenommen wird und ausserdem je nach der Temperatur wechselnde Mengen von Schwefelsäure entweichen. Man führt daher eine directe Wasserbestimmung durch, indem man die in einem Porzellanschiffchen abgewogene Substanz (0·5 *gr*) mit schwach geglühtem Bleioxyd mischt und in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt, während man einen trockenen Luftstrom durch den Apparat saugt. (Fig. 1.) Unter diesen Umständen wird alle Schwefelsäure als Bleisulfat zurückgehalten, die

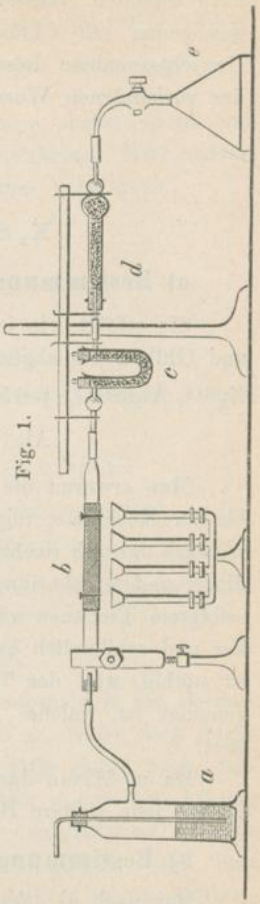


Fig. 1.

*) Das unvollständige Auswaschen der Niederschläge bildet die Hauptfehlerquelle der meisten Bestimmungen. Fast alle Salze werden ungeachtet ihrer Löslichkeit in Wasser von den Niederschlägen durch Flächenattraction festgehalten, einige davon mit solcher Hartnäckigkeit, dass die letzten Spuren überhaupt nicht zu entfernen sind. So z. B. enthält der schwefelsaure Baryt auch nach lange fortgesetztem Auswaschen mit heissem Wasser immer noch Reste von Chlorbaryum. Handelt es sich also um Erzielung der möglichsten Genauigkeit, so bleibt nichts übrig, als den gewogenen Niederschlag mit Salzsäure auszukochen, zu filtriren und neuerdings bis zum Verschwinden der Chlorreaction zu waschen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0015-1

entweichenden Wasserdämpfe hingegen werden von einem zuvor gewogenen mit Chlorcalcium gefüllten Rohr absorbirt. Aus der Gewichtszunahme dieses letzteren erfährt man unmittelbar die Menge des vorhandenen Wassers.

3. Alaun.

$$K_2\,SO_4\,.\,Al_2\,(SO_4)_3 + 24\,H_2\,O.$$

a) Bestimmung der Thonerde.

Princip. Sie erfolgt wie jene des Eisens durch Fällung mit Ammoniak und Glühen des abgeschiedenen Hydroxydes.

$$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3 + 6\,NH_4.OH = \underbrace{Al_2(OH)_6} + 3\,(NH_4)_2\,SO_4 + K_2SO_4$$

$$Al_2\,(OH)_6 = \underbrace{Al_2\,O_3} + 3\,H_2O.$$

Ausführung. Man erwärmt die Auflösung von 1·5 *gr* Alaun in 300 *cc* Wasser bis zur Kochhitze, fügt so viel Ammoniak zu, dass die Flüssigkeit schwach darnach riecht, lässt den gallertartigen Niederschlag absitzen, filtrirt und wäscht ihn, wie beim Eisenvitriol angegeben ist. Nach erfolgtem Trocknen wird er zuerst mit kleiner Flamme, hierauf stärker und schliesslich heftig vor dem Gebläse geglüht. Diese Vorsicht ist nöthig, weil der Thonerde fast immer ein basisches Sulfat beigemengt ist, welches sich nur durch anhaltendes Glühen zersetzen lässt.

Da im Alaun das Aluminiumoxyd als solches vorhanden ist, so entfällt jede weitere Berechnung.

b) Bestimmung des Kalis.

Das nach *a*) erhaltene Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale zur Trockene gebracht, der Salzrückstand geglüht, bis keine Ammonsalze mehr entweichen und das zurückbleibende Kaliumsulfat gewogen. Zur Berechnung des darin enthaltenen Kaliumoxydes bedient man sich der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} K_2SO_4 & & K_2O & & \\ 174 & : & 94 & = & n : x \end{array}$$

wobei unter n die Menge des durch die Wägung gefundenen Kaliumsulfates verstanden ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0016-7 DFG

c) Bestimmung der Schwefelsäure.

Man löst 1 *gr* der Substanz in 200 *cc* Wasser und verfährt damit genau nach 2 *b*).

d) Bestimmung des Wassers.

Da der Alaun beim Glühen Schwefelsäure abgibt, so ist eine indirecte Wasserbestimmung nicht wohl durchführbar. Man bedient sich deshalb des beim Eisenvitriol angegebenen Verfahrens.

4. Kalkspath.

$CaCO_3$.

a) Bestimmung des Calciumoxydes.

Princip. Der Kalk wird aus alkalischer Lösung durch oxalsaures Ammon als Oxalat abgeschieden.

$$Ca\,Cl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = \underbrace{CaC_2O_4} + 2\,NH_4Cl$$

Wird dieses mässig geglüht, so hinterbleibt Calciumcarbonat,

$$Ca\,C_2O_4 = \underbrace{Ca\,CO_3} + CO$$

welches entweder als solches gewogen oder durch anhaltendes heftiges Glühen in Calciumoxyd verwandelt wird.

$$Ca\,CO_3 = \underbrace{Ca\,O} + CO_2.$$

Ausführung. Man bringt 0·5 *gr* der fein gepulverten Substanz in ein Becherglas und setzt allmälig verdünnte Salzsäure zu, wobei man durch jedesmaliges Bedecken mit einem Uhrglase dafür Sorge trägt, dass durch Verspritzen keine Verluste entstehen. Die so erhaltene Lösung wird mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, hierauf erwärmt und mit oxalsaurem Ammon gefällt. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit kaltem ammonhältigem Wasser und trocknet. Der mit der Filterasche vereinigte Niederschlag wird zunächst über dem Bunsenbrenner, später vor dem Gebläse bis zum constanten Gewichte geglüht, welches bei Anwendung eines Platintiegels in 10 Minuten erreicht werden kann.

b) Bestimmung der Kohlensäure.

Princip. Man bestimmt die Kohlensäure, indem man das Carbonat durch Erwärmen mit Salzsäure zersetzt

$$Ca\,CO_3 + 2\,H\,Cl = Ca\,Cl_2 + H_2O + \underbrace{CO_2}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0017-2 DFG

und das entweichende Kohlendioxyd in einem mit starker Kalilauge (Sp. G. 1·27) gefüllten Apparat auffängt.

$$2\ KOH + CO_2 = \underbrace{K_2\ CO_3} + H_2O.$$

Die Gewichtszunahme des Kaliapparates gibt unmittelbar die Menge der vorhandenen Kohlensäure an.

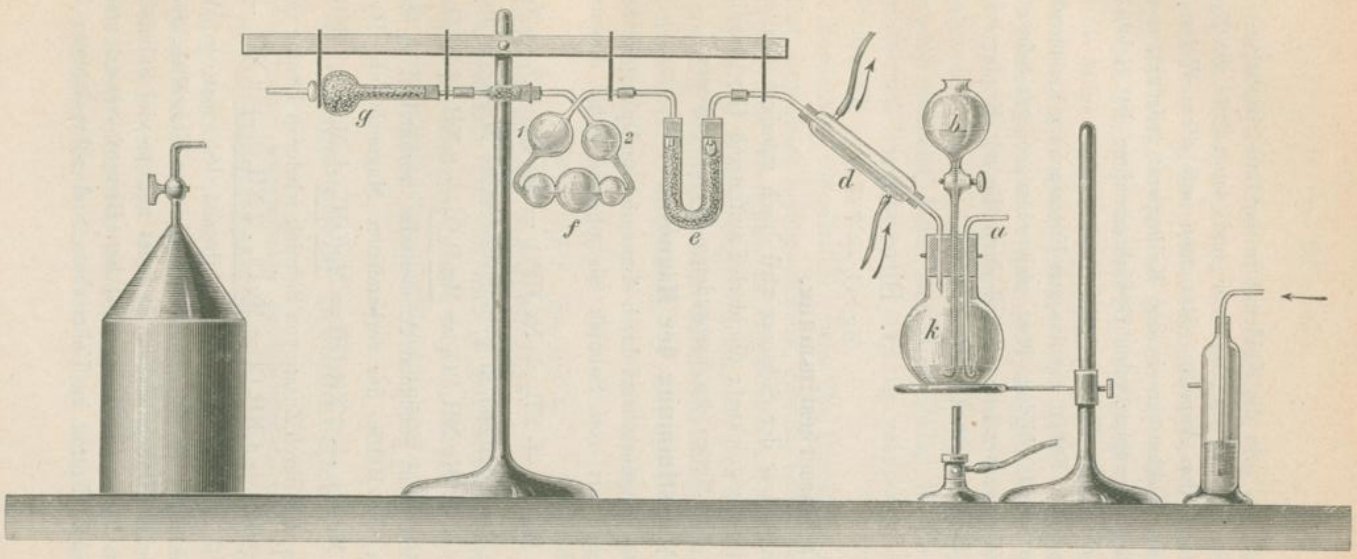
Ausführung. Der zur Bestimmung der Kohlensäure übliche Apparat ist aus der nebenstehenden Zeichnung (Fig. 2) ohne Weiteres verständlich.

Das Kölbchen *K* dient zur Aufnahme der Substanz, das Kugelrohr *b* zum Einfüllen der Säure. Die entweichende Kohlensäure gelangt zunächst in den Kühlapparat *d*, worin sich der grösste Theil der Wasserdämpfe condensirt und passirt hierauf das *U*-Rohr *e*, dessen eine Hälfte mit Bimsteinstücken gefüllt ist, die mit einer Lösung von Kupfervitriol imprägnirt und scharf getrocknet wurden, während die zweite Hälfte geschmolzenes Chlorcalcium enthält. Der Kupfervitriol hält die übergehenden Salzsäuredämpfe zurück, das Chlorcalcium den Rest der Feuchtigkeit. Es gelangt sonach reine trockene Kohlensäure in den Kaliapparat *f*. Das hieraus etwa abdunstende Wasser wird von dem daran befestigten mit festem Kalihydrat gefüllten Röhrchen aufgenommen. Um zu verhindern, dass dieses von aussen her Feuchtigkeit anzieht, verbindet man es mit einem (nicht gewogenen) Chlorcalciumrohr *g*.

Vor Ausführung des Versuches wird zunächst der Kaliapparat gewogen, hierauf circa 1 *gr* der Substanz in das Zersetzungskölbchen gebracht und so viel Wasser, dass die Enden der Rohre *a* und *b* bedeckt sind. Man fügt nun die Bestandtheile des Apparates in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise zusammen und überzeugt sich von dem dichten Verschluss des Ganzen, indem man die Hände auf das Kölbchen *K* auflegt. Die durch die Handwärme ausgedehnte Luft reicht hin, die Flüssigkeit in der Kugel 1 des Kaliapparates herab-, und in der Kugel 2 in die Höhe zu drücken. Erhält sich diese Niveaudifferenz durch einige Zeit, so ist der Beweis erbracht, dass keine Luft von aussen eindringt. Man lässt nun aus dem Kugelrohr *b* allmälig Salzsäure zufliessen und erwärmt gelinde, so lange noch eine Gasentwicklung auftritt. Schliesslich erhitzt man zum lebhaften Kochen, um die noch absorbirte Kohlensäure auszutreiben, verbindet das Rohr *a* mit einer mit Kalilauge gefüllten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0018-8 DFG

Fig. 2.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
um:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0019-7
DFG

Waschflasche (um die Kohlensäure der Luft abzuhalten), das Rohr *g* hingegen mit einem Aspirator und saugt etwa 20 Minuten lang Luft durch den Apparat. Hat man auf diese Weise die letzten Reste der Kohlensäure in den Kaliapparat gedrängt, so wird dieser neuerdings gewogen; seine Gewichtszunahme ist gleich der Menge der vorhandenen Kohlensäure.

In allen Fällen, wo das zur Untersuchung kommende Carbonat lösliche Sulfate bildet, lässt sich eben so gut Schwefelsäure zur Zersetzung verwenden; es sind dann die mit Kupfervitriol imprägnirten Bimssteinstücke entbehrlich.

5. Bittersalz.

$$Mg\,SO_4 + 7\,H_2O$$

a) Wasserbestimmung.

Etwa 1 *gr* der Substanz wird durch mässiges Erhitzen im Porzellantiegel getrocknet; die hierbei auftretende Gewichtsdifferenz entspricht der Menge des vorhandenen Krystallwassers.

b) Bestimmung der Magnesia.

Die Magnesia wird durch Ammoniak und phosphorsaures Natron
Princip. bei Gegenwart von Salmiak als phosphorsaure Ammon-Magnesia abgeschieden

$$Mg\,SO_4 + NH_3 + Na_2HPO_4 = \underbrace{Mg\,NH_4PO_4} + Na_2SO_4,$$

welche durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia übergeht

$$2\,Mg\,NH_4PO_4 = \underbrace{Mg_2P_2O_7} + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Sind nicht genügend Ammonsalze vorhanden, so scheidet Ammoniak die Hälfte der vorhandenen Magnesia als Hydroxyd ab,

$$2\,Mg\,SO_4 + 2\,NH_4OH = \underbrace{Mg(OH)_2} + Mg\,SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$$

welches sich durch Zusatz von Salmiak wieder in Lösung bringen lässt.

$$Mg(OH)_2 + 4\,NH_4Cl = \underbrace{Mg\,Cl_2 \cdot 2\,NH_4Cl} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Aus-
führung. Die nach *a*) getrocknete Substanz löst man in Wasser, fügt Salmiaklösung zu und Ammoniak bis zum Vorwalten. Sollte hierbei ein Niederschlag entstehen, so muss noch so viel Salmiak zugegeben werden, bis er sich klar gelöst hat. Hierauf versetzt man mit phosphorsaurem Natron im Ueberschuss und rührt längere Zeit kräftig

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0020-8 DFG

um, jedoch so, dass der Glasstab die Wandung des Gefässes nicht berührt; anderen Falles setzt sich der Niederschlag so fest an, dass er mechanisch kaum losgelöst werden kann. Man lässt nun 12 Stunden lang wohlbedeckt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrirt und wäscht mit einer Mischung von drei Theilen Wasser und einem Theil Ammoniak so lange, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Der vollständig getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter gebracht und dieses unter Zuhilfenahme einer ganz kleinen Stichflamme verbrannt. Dann steigert man die Temperatur allmälig bis die Asche weiss erscheint, bringt den Niederschlag in den Tiegel und erhitzt abermals zunächst sehr mässig, schliesslich aber zur heftigen Weissgluth.

Diese Vorsicht ist unerlässlich, wenn die Operation gelingen soll. Erhitzt man gleich anfangs so stark, dass das Salz zum Sintern kommt, so ist es fast unmöglich, die eingeschlossene Kohle zu verbrennen. Sollte der Niederschlag trotzdem noch grau erscheinen, so befeuchte man ihn mit Salpetersäure, rauche die Säure vorsichtig ab und glühe neuerdings.

Der Gehalt an Magnesia ergibt sich aus der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} Mg_2P_2O_7 & & 2\,MgO & & \\ 222 & : & 80 & = & n : x \end{array}$$

c) Bestimmung der Schwefelsäure.

Man löst ungefähr 1 *gr* der nach *a*) getrockneten Substanz in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt in der Hitze mit Chlorbaryum. Die weitere Behandlung des Niederschlages erfolgt nach 2 *b*).

6. Volumetrische Bestimmungen.

Bei den bisher besprochenen gewichtsanalytischen Methoden wurde der zu bestimmende Bestandtheil in unlöslicher Form abgeschieden und gewogen.

Die Quantitätsbestimmung eines Körpers lässt sich aber in vielen Fällen auch erreichen, ohne dass man nöthig hat, ihn zu isoliren. Es bedarf hierzu nur einer Reagenslösung von bekanntem Gehalte, von welcher durch Tastversuche jene Menge ausgemittelt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0021-4

wird, welche zur vollständigen Durchführung der beabsichtigten Reaction erforderlich ist. Da sich hierbei die Wägung in eine Messung verwandelt, so nennt man diese Art der Analyse volumetrische oder Maassanalyse.

Hat man z. B. den Procentgehalt einer Lauge an Aetznatron zu ermitteln, so geschieht dies einfach dadurch, dass man jene Menge Salzsäure oder Schwefelsäure bestimmt, welche zur vollständigen Neutralisation derselben nöthig ist. Es handelt sich hierbei nur darum,

1. den Wirkungswerth der Probesäure ein- für allemal festzustellen und

2. ein Kriterium zu finden, welches den Sättigungspunkt unzweifelhaft erkennen lässt.

Man nennt den auf die Quantitätseinheit bezogenen Wirkungswerth der Säure den Titer derselben. Die Art und Weise, wie er ausgemittelt wird, also die Titerstellung der Säure, soll später an einem speciellen Beispiel erörtert werden.

Der Sättigungspunkt oder das Ende der Reaction lässt sich in diesem Falle nicht ohne Zuthun eines dritten Körpers erkennen, denn eine Lösung von Aetznatron kann mit Säuren gemischt werden, ohne irgend eine bemerkenswerthe Erscheinung zu zeigen. Bringt man aber etwas Lackmustinctur zu dem Gemisch, so färbt sich die Lösung, wenn sie alkalisch reagirt, blau, beim geringsten Säureüberschuss aber roth und erscheint nur im Zustande vollkommener Neutralität violett. Da also das Ende der Reaction durch diese Färbung angezeigt wird, so nennt man den Körper, welcher sie hervorruft, Indicator.

In allen jenen Fällen, wo das Ende der Reaction mit dem Auftreten oder Verschwinden eines Niederschlages oder einer intensiven Färbung zusammenfällt, ist der Indicator durch die aufeinander wirkenden Lösungen bereits gegeben. So z. B. lässt sich der Punkt, wann eine Silberlösung durch Chlornatrium vollständig zersetzt ist, ohne Weiteres daran erkennen, dass ein weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr bewirkt und ebenso markirt sich die Oxydation von Eisenvitriol durch Kaliumpermanganat dadurch von selbst, dass endlich eine bleibende Rothfärbung auftritt.

Die Maassanalyse hat den unläugbaren Vorzug, dass sie rascher zum Ziele führt, denn sie ist mit dem Eintreten der gewünschten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0022-0 DFG

Reaction auch schon vollendet, während bei der Gewichtsanalyse das Reactionsproduct erst in eine wägbare Form gebracht werden muss. Da aber das Messen von Flüssigkeiten in keinem Falle die Schärfe der Wägung erreicht, so werden volumetrische Methoden als der bequemere Modus hauptsächlich in jenen Fällen angewandt, welche, wie die Mehrzahl der technischen Analysen, nicht die möglichste Genauigkeit erheischen.

Alkalimetrie.

Im Vorhergehenden wurden die Principien auseinandergesetzt, nach welchen sich der Gehalt einer Lösung an Alkali auf rasche Weise ermitteln lässt. Als wesentliche Bedingung für das Gelingen der Operation wurde eine genaue Titerstellung der Probesäure bezeichnet.

Was die Wahl der Säure betrifft, so ist sie an sich gleichgiltig; nur muss sie auf Lackmus eine hinreichend starke Wirkung üben, in voller Reinheit zu beschaffen sein und darf sich beim Aufbewahren weder zersetzen (wie Weinsäure oder Citronensäure, welche leicht schimmeln), noch beim Kochen mit Wasser verflüchtigen. Aus diesen Gründen bedient man sich meist der Schwefelsäure oder der Oxalsäure.

Die Concentration der Säure wird durch Zweckmässigkeitsgründe bestimmt. Zu concentrirte Säuren liefern ungenaue Resultate, weil ein Tropfen zu viel oder zu wenig unvermeidlich ist, allzustarke Verdünnung verzögert die Analyse unnöthig.

Zur Erleichterung der Berechnung verwendet man häufig Normallösungen, d. h. solche, welche so viel Säure im Liter enthalten, als das Äquivalentgewicht der Säure, in Grammen ausgedrückt, anzeigt. So z. B. enthält 1 Liter Normalschwefelsäure 49 *gr* H_2SO_4, ein Liter Normalsalzsäure 36·5 *gr* HCl.

In Laboratorien, wo stöchiometrische Schwierigkeiten nicht in Betracht kommen, bedient man sich meist empirischer Titer u. zw. gewöhnlich einer Säure, welche annähernd halbnormal ist. Man erhält eine solche durch Eingiessen von 25 *gr* reiner Schwefelsäure in einen Liter Wasser.

a) Titerstellung der Schwefelsäure.

Man bringt 2—3 *gr* reines, durch mässiges Glühen entwässertes kohlensaures Natron in einen Kolben von 250—300 *cc* Inhalt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0023-5 DFG

löst in Wasser auf und fügt so viel Lackmustinctur zu, dass die Lösung deutlich blau erscheint. (Diese Tinctur wird bereitet durch Digestion von 1 Theil Lackmus mit 20 Theilen Wasser, Filtriren und Absättigen des stets vorhandenen Alkalis durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure.) Hierauf lässt man aus einer graduirten Bürette, so viel Probesäure zufliessen, dass das Blau der Lösung in Violett nuancirt wird.

$$2\,Na_2CO_3 + H_2SO_4 = \underbrace{2\,Na\,HCO_3} + Na_2SO_4$$

Kocht man nun einige Minuten lang, so wird das gebildete Natriumbicarbonat zersetzt

$$2\,Na\,HCO_3 = \underbrace{Na_2CO_3} + H_2O + CO_2$$

und die Farbe der Lösung verwandelt sich dann wieder in Blau. Durch tropfenweisen Zusatz von weiterer Schwefelsäure und eventuell wiederholtes Aufkochen lässt sich endlich der Punkt erreichen, wo die violette Färbung sich behauptet.

Beim Ablesen des Volums der consumirten Säure hat man zu beachten, dass die Marke nur dann den richtigen Stand der Flüssigkeit bezeichnet, wenn sie bei lothrechter Stellung der Gefässachse den tiefsten Punkt des concaven Meniscus tangirt. Dies gilt für farblose oder nur schwach gefärbte Lösungen. Ist hingegen die Färbung der Titerflüssigkeit so tief, dass der untere Meniscus nicht deutlich wahrnehmbar ist, wie z. B. bei einer Lösung von Kaliumpermanganat, so visirt man nach der oberen Grenzlinie desselben; unter allen Umständen aber in der Höhe der Augen und bei möglichst verticaler Stellung der Bürette.

Die Berechnung des Titers gestaltet sich in diesem Falle sehr einfach. Hat man z. B. 3 *gr* Natriumcarbonat abgewogen und 50 *cc* Schwefelsäure zur Absättigung verbraucht, so entspricht 1 *cc* derselben $\frac{3}{50}$, d. i. 0·06 *gr* Na_2CO_3.

Diese Art der Titerstellung ist langwierig, weil man, um den Sättigungspunkt nicht zu überschreiten, die Säure nur tropfenweise zufliessen lassen kann und weil ein wiederholtes Aufkochen nothwendig ist.

Man kann sie wesentlich beschleunigen, wenn man von vornherein Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction, also bis

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0024-1 DFG

zur hell zwiebelrothen (nicht weinrothen) Färbung zugibt, sodann einmal aufkocht und den Säureüberschuss mit Kalilauge von bekanntem Gehalte zurücktitrirt. Eine hierzu geeignete Lauge erhält man durch Auflösen von 20 *gr*. Aetzkali in 1 Liter Wasser. Ihr Wirkungswerth wird mit jenem der Schwefelsäure auf folgende Weise verglichen.

Man bringt 10 *cc* der Säure in einen Kolben, setzt Lackmustinctur zu und lässt so lange Kalilauge zutropfen, bis die violette Reaction eben eingetreten ist; das Aufkochen ist, falls das Aetzkali kohlensäurefrei war, in diesem Falle entbehrlich.

Waren hierzu 20 *cc* Lauge nöthig, so entspricht 1 *cc* der Schwefelsäure dem zehnten Theil, also 2 *cc* Kalilauge.

Gesetzt nun, man hätte zur Titerstellung wie früher 3 *gr* Natriumcarbonat abgewogen, aber diesmal 55 *cc* Schwefelsäure zugesetzt und 10 *cc* Kalilauge zum Zurücktitriren verwendet.

Da 1 *cc* Schwefelsäure 2 *cc* Lauge entspricht, so haben jene 10 *cc* Kalilauge $\frac{10}{2} = 5$ *cc* Schwefelsäure abgesättigt. Es wurden sonach um 5 *cc* zu viel Schwefelsäure zugegeben, so dass zur Neutralisation von 3 *gr* Natriumcarbonat nur $55 - 5 = 50$ *cc* Säure consumirt wurden. Hieraus ergibt sich der Titer der Schwefelsäure wie zuvor mit 0·06.

Durch die Feststellung des Wirkungswerthes der Schwefelsäure gegen kohlensaures Natron ist gleichzeitig der Gehalt der Säure bestimmt. Aus der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} Na_2CO_3 & & H_2SO_4 & & \\ 106 & : & 98 & = & 0{\cdot}06 : x \\ & & x & = & 0{\cdot}05547 \end{array}$$

ergibt sich, dass 1 *cc* derselben 0·05547 *gr* H_2SO_4 enthält.

b) Bestimmung der ätzenden Alkalien.

Ist der Titer der Probesäure einmal gegen Natriumcarbonat gestellt, so lässt sich mit dieser auch der Gehalt einer Lösung an ätzenden Alkalien und alkalischen Erden ermitteln.

Es sei z. B. eine Kalilösung zu titriren. Man misst mit Hülfe einer Pipette 10 *cc* derselben ab, bringt sie in einen Kolben, setzt Lackmustinctur zu und lässt titrirte Schwefelsäure bis zur Violett-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0025-7

färbung zufliessen. Hat man hierzu 18 *cc* Säure verbraucht, so weiss man, dass diese Menge hinreicht, um $18 \times 0{\cdot}06 = 1{\cdot}08$ *gr* kohlensaures Natron abzusättigen. Da nun

$$Na_2CO_3 \quad 2\,KOH$$
$$106 \;:\; 112{\cdot}2 = 1{\cdot}08 \;:\; x$$

so ist $x = 1{\cdot}14$, d. h. in den abgemessenen 10 *cc* Lauge sind 1·14 *gr* Aetzkali = 11·4% enthalten.

Wäre statt Kalilauge Aetzammoniak zu titriren und die Menge der verbrauchten Schwefelsäure entsprechend 0·5 *gr*. Natriumcarbonat gefunden worden, so müsste die Umrechnung auf Ammoniak nach der Proportion

$$Na_2CO_3 \quad 2\,NH_3$$
$$106 \;:\; 34 = 0{\cdot}5 \;:\; x$$

erfolgen.

Acidimetrie.

Genau in derselben Weise, wie sich der Gehalt einer Lösung an Alkali ermitteln lässt, kann die Concentration einer Säure bestimmt werden, indem man die Menge Kalilauge ausfindig macht, welche sie zu ihrer Neutralisation bedarf.

Gesetzt, es wäre der Procentgehalt einer verdünnten Salzsäure zu ermitteln. Man hätte 20 *cc* derselben zum Versuch verwendet und zur Erzielung der Violettfärbung 35 *cc* unserer Kalilauge consumirt.

Unter der Voraussetzung, dass 1 *cc* Schwefelsäure 2 *cc* der Lauge entspricht, würden 35 *cc* der letzteren $\frac{35}{2} = 17{\cdot}5$ *cc* Schwefelsäure abgesättigt haben.

Aus dem Titer der Säure ergibt sich, dass diese 17·5 *cc* hinreichen, um $17{\cdot}5 \times 0{\cdot}06 = 1{\cdot}05$ *gr* Natriumcarbonat zu neutralisiren. Die dieser Menge äquivalente Salzsäure findet man aus der Proportion

$$Na_2CO_3 \quad 2\,HCl$$
$$106 \;:\; 73 = 1{\cdot}05 \;:\; x$$
$$x = 0{\cdot}7231$$

Sonach enthalten die fraglichen 20 *cc* Salzsäure 0·7231 *gr* = 3·61% HCl.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0026-2
DFG

Es ist einleuchtend, dass jede beliebige andere Säure, soferne sie überhaupt eine Wirkung auf Lackmus äussert, auf gleiche Art bestimmt werden kann. Bei der Umrechnung des Natriumcarbonats auf die fragliche Säure hat man sich aber vor Augen zu halten, dass je nach der Basicität der letzteren eine wechselnde Anzahl von Molecülen in Rechnung gezogen werden muss.

So z. B. bedarf 1 Molecül kohlensaures Natron zur völligen Neutralisation zweier Molecüle einer einbasischen Säure (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure etc.), aber nur eines Molecüls einer zweibasischen, wie Schwefelsäure, Weinsäure, Oxalsäure u. dgl. Ebenso werden 3 Molecüle Natriumcarbonat 2 Molecüle einer dreibasischen Säure (Phosphorsäure, Citronensäure u. s. w.) absättigen.

Da Verstösse in dieser Hinsicht bei Anfängern häufig unterlaufen, so sei hiermit ausdrücklich auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht.

7. Chlorammonium.

NH_4Cl.

a) Ammonbestimmung.

Das Ammoniak wird aus seinen Salzen durch Erhitzen mit Kalilauge oder Kalkmilch ausgetrieben **Princip.**

$$NH_4Cl + KOH = KCl + \underbrace{NH_3} + H_2O$$

und in Salzsäure oder Schwefelsäure aufgefangen.

$$HCl + NH_3 = \underbrace{NH_4Cl}$$

Hat man eine Säure von bekanntem Gehalt vorgeschlagen, so lässt sich nach vollendeter Operation die Menge der noch vorhandenen freien Säure maassanalytisch bestimmen. Subtrahirt man diese von der Gesammtmenge der angewandten Säure, so erfährt man jene Menge, welche zur Bindung des Ammoniaks erforderlich war und damit die Menge des Ammoniaks selbst.

Zur Ausführung dieser Bestimmung bedient man sich des in Fig. 3 dargestellten Apparates. **Ausführung.**

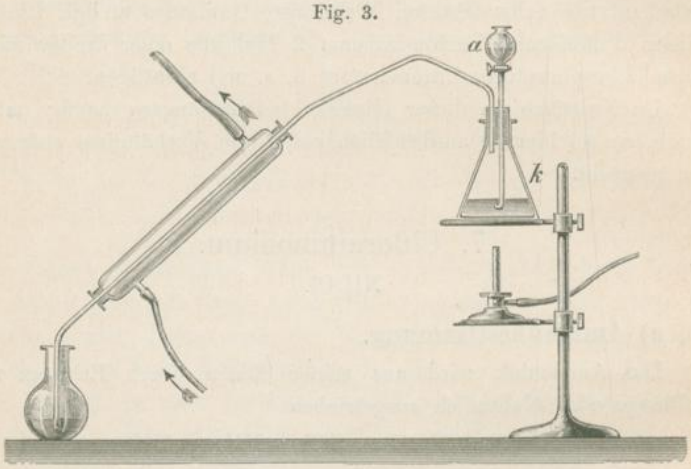
Ein gläserner oder gusseiserner Kolben *K* von 300—500 *cc* Inhalt ist mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, dessen Mittelrohr zuerst ansteigt, hierauf nach abwärts gebogen ist und in einen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0027-8 DFG

mit titrirter Schwefelsäure gefüllten Kolben eintaucht, deren Menge man annähernd berechnet. Das Trichterrohr *a* dient zum Einfüllen der Kalilauge und verfolgt gleichzeitig den Zweck, ein Zurücksteigen der Säure zu verhindern.

Man bringt etwa 1 *gr* der bei 100° getrockneten Substanz in den Destillationskolben, löst in Wasser und lässt 20—30 *cc* einer 10procentigen Kalilauge zufliessen. Nun erwärmt man zum Kochen und setzt dieses so lange fort, bis mindestens $^1/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt ist.

Fig. 3.



Das Destillat wird mit Lackmustinctur versetzt und mit Kalilauge bis zur Violettfärbung titrirt. Hat man z. B. m *gr* Schwefelsäure zum Versuch verwendet und nach demselben noch n *gr* freie Schwefelsäure vorgefunden, so entspricht die Differenz m — n = d, der vom Ammon gebundenen Schwefelsäure. Aus dieser erfährt man die Menge des Ammons durch die Proportion

$$\begin{array}{ccccc} H_2SO_4 & & 2\,NH_3 & & \\ 98 & : & 34 & = & d : x. \end{array}$$

b) Die Bestimmung des Chlors wird genau so wie in 1 *a* durchgeführt. Da das Ammoniak als NH_3 in Rechnung gestellt wurde, so ist in diesem Falle das gefundene Chlorsilber auf Salzsäure umzurechnen. Es geschieht dies nach der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} Ag\,Cl & & H\,Cl & & \\ 143{\cdot}5 & : & 36{\cdot}5 & = & n : x \end{array}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0028-4
DFG

II.

Analyse der Düngemittel.

Unter Dünger im Allgemeinen versteht man alle jene Substanzen, mittels welcher den Pflanzen Nahrung zugeführt wird. Da nur flüssige oder gasförmige Stoffe von der Pflanze unmittelbar aufgenommen werden, so müssen diese in jedem Dünger entweder als solche schon vorhanden sein, oder doch durch den Einfluss der Atmosphärilien daraus entstehen können. Dünger, welche alle zur Ernährung der Pflanze nothwendigen Bestandtheile enthalten, heissen vollständige oder Generaldünger, jene, in welchen nur einzelne derselben vorkommen, unvollständige oder Specialdünger. Diese letzteren können oder sollen nur bestimmte Wirkungen auf gewisse Pflanzen äussern.

Je nach dem wirksamen Agens unterscheidet man:

Kalidünger	(Abraumsalze).
Phosphorsäuredünger	Mineralische Phosphate (Phosphorit, Coprolithen, Thomasschlacke).
	Knochenmehl, Spodium.
	Superphosphate.
Stickstoffdünger	Ammoniumsulfat.
	Chilisalpeter.
	Blutmehl, Hornmehl, Ledermehl, Wollstaub.
Gemischte Dünger	Mischsuperphosphate.
	Guano, Stallmist, Fäcalien.

A. Kalidünger.

Die Hauptquelle der als Düngemittel verwendeten Kalisalze bildet jene Schichte von Salzen, welche die Stassfurter Steinsalzlager bedeckt. Diese im Bergwesen unter dem Namen „Abraumsalze“

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0029-2 DFG

bekannte Ablagerung ist ohne Zweifel durch Verdunstung von Meerwasser entstanden und besteht hauptsächlich aus Kalium- und Magnesiaverbindungen, welche vielfach mit Gyps und Eisenglimmer, Sand und Thon durchsetzt sind.

Von der grossen Anzahl dieser Salze seien die wichtigsten sammt ihrer approximativen Zusammensetzung hier angeführt:

Sylvin $5\,KCl + NaCl$.

Kieserit $MgSO_4 + H_2O$.

Carnallit $KCl + MgCl_2 + 6\,H_2O$.

Kainit $KCl + MgSO_4 + 3\,H_2O$.

Schönit $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,H_2O$.

Polyhalit $2\,CaSO_4 + MgSO_4 + K_2SO_4 + 2\,H_2O$.

a) Kalibestimmung.

Princip. Da der Werth der Abraumsalze lediglich von ihrem Kaligehalt abhängt, so beschränkt man sich meist darauf, diesen zu ermitteln, indem man das Kalium mit Platinchlorid als ein in Wasser schwer lösliches, in starkem Alkohol aber vollständig unlösliches Doppelsalz abscheidet.

$$2\,KCl + PtCl_4 = \underbrace{K_2PtCl_6}.$$

Die hierbei sich bildenden Doppelsalze des Platins mit Chlornatrium, Chlormagnesium etc. können durch ihre Löslichkeit in Alkohol vom Kaliumplatinchlorid getrennt werden. Die beabsichtigte Trennung gelingt jedoch nur dann vollständig, wenn die vorhandenen Basen an Chlor gebunden sind; es müssen daher die stets anwesenden Sulfate durch Behandlung mit Chlorbaryum in Chloride umgewandelt werden.

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = \underbrace{BaSO_4} + 2\,KCl.$$

Ausführung. Die Ausführung der Analyse gestaltet sich sonach wie folgt.

Man löst 1 *gr* des bei 100° getrockneten fein zerriebenen Salzes*) in 100 *cc* Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt, ohne auf etwa

*) Es sei hier ein für allemal bemerkt, dass der Werthbestimmung einer Handelswaare eine Durchschnittsprobe zu Grunde gelegt werden muss, indem man von verschiedenen Stellen des Fasses oder Sackes eine grössere Quantität herauslangt, das Ganze zerkleinert und innig mengt. Ist der Körper, wie in unserem Falle, in Wasser löslich, so löst man etwa 10 *gr* dieses Gemenges auf, bringt auf ein bestimmtes Volum und benützt einen aliquoten Theil der Lösung zur Analyse.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0030-4 DFG

Ungelöstbleibendes Rücksicht zu nehmen, tropfenweise Chlorbaryumlösung zu. Ein Überschuss des Fällungsmittels ist nach Möglichkeit zu vermeiden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat durch Eindampfen in einer Porzellanschale concentrirt. Man setzt nunmehr so viel Platinchlorid hinzu, dass alle vorhandenen Salze in die Platindoppelverbindung übergeführt werden, setzt das Abdampfen fort, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Syrups angenommen hat, gibt hierauf starken Alkohol zu und lässt zur Abscheidung des Kaliumplatinchlorides einige Zeit stehen. Die Filtration desselben erfolgt zweckmässig durch ein mit präparirtem Asbest gefülltes gewogenes Glasröhrchen unter Anwendung der Saugpumpe. Man wäscht so lange durch Decantation mit Alkohol, bis das Filtrat farblos abläuft, bringt erst dann den Niederschlag auf das Filter, verdrängt den Alkohol durch Äther und trocknet durch Überleiten von Luft.

Die unmittelbare Wägung des Niederschlages ist nicht rathsam, weil er bei Anwendung einer unzureichenden Menge von Platinchlorid auch Chlornatrium oder andere in Alkohol unlösliche Chloride enthalten kann. Man zieht es daher vor, ihn durch Glühen im Wasserstoffstrom zu zersetzen und aus der Menge des gebildeten Platins das Kalium zu berechnen.

$$K_2Pt\,Cl_6 + 4\,H = 2\,K\,Cl + \underset{\sim}{Pt} + 4\,H\,Cl$$

Zu diesem Zwecke verbindet man das Filtrirröhrchen mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat und erhitzt, nachdem die Luft vollständig durch Wasserstoff verdrängt ist, jene Stelle, an welcher sich der Niederschlag befindet, mit einer kleinen Flamme. Sobald keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, lässt man erkalten, wäscht mit heissem Wasser bis das Filtrat keine Reaction auf Chlor zeigt, verdrängt hierauf das Wasser durch Alkohol und diesen durch Äther und trocknet, indem man unter Erwärmen einen Luftstrom durch das Röhrchen saugt.

Nach völligem Erkalten wird das Röhrchen gewogen. Seine Gewichtszunahme ergibt jene Menge von Platin, welche mit Chlorkalium verbunden war. Die Menge des vorhandenen Kaliumoxydes findet man daraus durch die Proportion

$$\begin{array}{ccc} Pt & & K_2O \\ 197 & : & 94 = n : x \end{array}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0031-9 DFG

b) Will man das Chlor und die Schwefelsäure gleichfalls bestimmen, so geschieht dies in der wässrigen, eventuell filtrirten Lösung von 1 *gr* Substanz nach 1 *a*), beziehungsweise 2 *b*).

c) Sand und Thon erfährt man, indem man 5—10 *gr* des Salzes in heissem Wasser löst, das Unlösliche abfiltrirt, gut auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

B. Phosphorsäuredünger.

Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt entweder gewichtsanalytisch, oder durch Titration mit Uranacetat.

Sind nur Alkalien vorhanden, so kann man sie unmittelbar aus der ammoniakalischen Lösung durch Magnesiamixtur abscheiden. (Man nennt so ein Gemisch von Chlormagnesium und Ammoniak, welches so viel Salmiak enthält, dass die Abscheidung der Magnesia verhindert wird. Es wird bereitet, indem man 110 *gr* Chlormagnesium und 140 *gr* Salmiak in 1300 *cc* Wasser löst und so viel Ammoniak zusetzt, dass das Gesammtvolum der Flüssigkeit 2 Liter beträgt. Die Anwendung von Bittersalz zu demselben Zwecke ist unstatthaft, weil sonst mit dem Phosphorsäureniederschlag sich basisches Magnesiumsulfat abscheidet.)

$$Na_2HPO_4 + NH_3 + Mg\,Cl_2 = \underline{Mg\,NH_4PO_4} + 2\,Na\,Cl$$

Da diese Reaction sich nur in alkalischer Lösung vollzieht, so ergibt sich von selbst, dass ihre directe Anwendung nur dann statthaft ist, wenn die zu untersuchende Lösung durch Ammoniak nicht getrübt wird.

$$Fe_2Cl_6 + 6\,NH_4\,.\,OH = \underline{Fe_2(OH)_6} + 6\,NH_4Cl$$

Dieser Fall wird aber bei den als Düngemittel verwendeten Phosphaten jederzeit eintreten, weil die meisten derselben Eisen und Thonerde, ausnahmslos aber Kalksalze enthalten. Diese letzteren werden zwar für sich allein durch Ammoniak nicht gefällt, bei Gegenwart von Phosphorsäure aber gleichfalls als unlösliches Triphosphat abgeschieden.

$$3\,Ca(H_2PO_4)_2 + 4\,NH_3 = \underline{Ca_3(PO_4)_2} + 4\,NH_4\,.\,H_2PO_4$$

Um eine Bestimmung der Phosphorsäure auch in diesen Fällen zu ermöglichen, bieten sich vornehmlich zwei Wege. Man setzt entweder der Phosphatlösung Citronensäure zu, welche die genannten Basen in Lösung hält: Citratmethode; oder man scheidet die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0032-5
DFG

Phosphorsäure zunächst mit molybdänsaurem Ammon ab: Molybdänmethode.

$$H_3PO_4 + 10\,(NH_4)_2\,MoO_4 + 17\,HNO_3 = \underbrace{(NH_4)_3\,PO_4\,.\,10\,MoO_3} + \\ + 17\,NH_4NO_3 + 10\,H_2O.$$

Der so entstehende Niederschlag eignet sich nicht zur directen Wägung, da er je nach Umständen wechselnde Mengen von Molybdänsäure enthält. Hingegen ist er, auf die später zu beschreibende Weise dargestellt, bezüglich seines Ammongehaltes constant. Man löst ihn daher in Ammoniak und fällt diese Lösung mit Magnesiamixtur, oder man bestimmt das darin enthaltene Ammon durch Destillation mit Kalilauge und berechnet aus diesem die Phosphorsäure: Destillationsmethode.

Sonach ergeben sich zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln vier verschiedene Methoden, welche in den folgenden Uebungsbeispielen des Näheren beschrieben werden sollen.

1. Mineralische Phosphate.

Phosphorit, Coprolithen, Thomasschlacke.

a) Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

1 *gr* der feingepulverten Substanz wird mit 20 *cc* concentrirter Salpetersäure eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt, hierauf mit Wasser verdünnt und das Ungelöste abfiltrirt.*)

Zu dem klaren Filtrate setzt man 100 *cc* Molybdänlösung, erwärmt hierauf 20—25 Minuten auf dem Wasserbade und filtrirt den ausgesschiedenen Niederschlag ab. (Man bereitet die Molybdänlösung, indem man 150 *gr* krystallisirtes molybdänsaures Ammon in einem Liter Wasser löst und diese Lösung in ein gleiches Volum reiner concentrirter Salpetersäure giesst.) Als Waschflüssigkeit verwendet man eine Mischung von gleichen Theilen Molybdänlösung und Wasser, oder eine Lösung von salpetersaurem Ammon. (750 *gr*

*) Thomasschlacke wird durch Salpetersäure nur schwierig zersetzt. Man schliesst sie am besten durch concentrirte Schwefelsäure auf, indem man 1 *gr* der Substanz mit 5 *cc* der letzteren in einem Rundkölbchen bis zum Auftreten weisser Dämpfe erhitzt. Nach vollständigem Erkalten verdünnt man vorsichtig mit Wasser, filtrirt und verfährt mit der Lösung wie oben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0033-1 DFG

NH_4NO_3 in 1 Liter Wasser.) Es ist zweckmässig, den Niederschlag im Becherglas auszuwaschen und möglichst wenig davon auf das Filter zu bringen. Man löst ihn dann in verdünntem Ammon unter gelindem Erwärmen und giesst diese Lösung durch das zuerst benützte Filter, um die dort befindlichen Theilchen des Niederschlages gleichfalls in Lösung zu bringen. Ist dies geschehen, so wäscht man mit heissem Wasser nach, wobei man dafür Sorge trägt, dass das Gesammtfiltrat nicht viel mehr als 100 *cc* ausmacht.

Der Ueberschuss an Ammoniak wird nun durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure abgestumpft, doch muss die Reaction schwach alkalisch bleiben. Nach dem völligen Erkalten setzt man allmälig und in kleinen Dosen 10 *cc* Magnesiamixtur zu und rührt längere Zeit kräftig um, wobei man es vermeidet, die Gefässwände zu berühren. Würde die Gesammtmenge des Fällungsmittels auf einmal zugegeben, so fiele der Niederschlag nicht krystallinisch, sondern flockig aus und es entstünden in Folge seiner grösseren Löslichkeit bei dem darauffolgenden Auswaschen namhafte Verluste.

Schliesslich setzt man noch so viel Ammoniak zu, dass die Flüssigkeit stark darnach riecht, lässt mindestens eine Stunde lang absitzen, filtrirt, wäscht mit verdünntem Ammon und behandelt den Niederschlag weiter wie auf Seite 11 angegeben ist.

$$\begin{array}{ccccc} Mg_2P_2O_7 & & P_2O_5 & & \\ 222 & : & 142 & = & n : x \end{array}$$

Für die Untersuchung der Thomasschlacke genügt die Bestimmung der Phosphorsäure nicht; sie muss, da die Wirksamkeit des Präparates wesentlich von der Feinheit der Mahlung abhängt, durch die Angabe des Feinheitsgrades vervollständigt werden. Zu diesem Zwecke werden 50 *gr* der Substanz durch ein Sieb von Messingdraht geschlagen, dessen Maschenabstand 0·168 *mm* beträgt; die Maschengrösse ist gleich 0·028 □*mm*. Jener Theil, der nach 15 Minuten langem Schütteln dieses Normalsieb passirt, heisst „Feinmehl.“ Er muss nach den bestehenden Vereinbarungen mindestens 75% vom Gesammtgewicht der Schlacke betragen.

b) Nach der Destillationsmethode.

Man löst 1 *gr* der Substanz genau wie in *a*), behandelt die Lösung in gleicher Weise mit molybdänsaurem Ammon und filtrirt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0034-6 DFG

Der Niederschlag wird in diesem Falle mit Wasser gewaschen, noch feucht sammt dem Filter in einen Destillationskolben gebracht und das darin enthaltene Ammon nach dem auf Seite 17 beschriebenen Verfahren bestimmt. Aus der Menge der abgesättigten Schwefelsäure berechnet man den Stickstoff des Ammons nach der Proportion

$$H_2SO_4 \quad 2\,N$$
$$98 \;:\; 28 = d : x$$

und bringt für 1 *gr* desselben 1·654 *gr* P_2O_5 in Rechnung.

2. Knochenmehl.

Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode.

Man übergiesst 1 *gr* der Substanz mit 10 *cc* concentrirter Salzsäure, erwärmt eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und filtrirt das Ungelöste ab.

Zum Filtrat bringt man 20 *cc* Citronensäurelösung (500 *gr* krystallisirte Citronensäure im Liter enthaltend), fügt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zu, hierauf 20 *cc* Magnesiamixtur, und rührt oder schüttelt 10 Minuten lang kräftig um. Dann gibt man weitere 10 *cc* Ammoniak zu, filtrirt nach zweistündigem Stehen und verfährt mit dem Niederschlag nach Seite 11).

3. Superphosphate.

Da die verschiedenen Verbindungen der Phosphorsäure nicht mit gleicher Leichtigkeit von der Pflanze assimilirt werden, so reicht die Ermittlung des Gesammtphosphorsäuregehaltes zur Beurtheilung des Düngungswerthes nicht aus.

So z. B. sind die mineralischen Phosphate, weil am schwierigsten löslich, auch am wenigsten wirksam, weshalb die Feinheit der Mahlung bei ihnen die Hauptrolle spielt. Das Knochenmehl, welches durch seinen Stickstoffgehalt leichter bodenlöslich wird, repräsentirt also bei gleichem Phosphorsäuregehalt einen höheren Werth.

Die Industrie hat es daher in die Hand genommen, den Wirkungswerth der unlöslichen Phosphate durch Aufschliessung mit Schwefelsäure zu erhöhen, Superphosphate zu erzeugen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0035-2

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,CaHPO_4$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4$$

Da diese verschiedenen Processe niemals isolirt, sondern gleichzeitig neben einander verlaufen, so enthalten die Superphosphate theils freie Phosphorsäure, theils saure, also lösliche Phosphate und einen Rest von unaufgeschlossenem dreibasisch phosphorsaurem Kalk.

Beim längeren Lagern tritt eine weitere Veränderung auf, indem ein Theil der löslichen Phosphorsäure auf das noch unzersetzte Rohmaterial einwirkt, wodurch neuerdings unlösliche Phosphate regenerirt werden.

$$Ca\,(H_2PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4\,Ca\,H\,PO_4$$

Man sagt, die Phosphorsäure ist „zurückgegangen."

Diesen verschiedenen Formen der Phosphorsäure entspricht je nach dem Grade ihrer Löslichkeit ein eben so verschiedener Düngewerth. Man hat sich daher dahin geeinigt, sie zum Zwecke der Analyse durch ihr Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel zu trennen und unterscheidet demnach in den Superphosphaten:

1. Wasserlösliche Phosphorsäure, bestehend aus freier Phosphorsäure und primärem Calciumphosphat.

2. Citratlösliche Phosphorsäure, d. i. ein Gemenge von sauren Phosphaten, vornehmlich secundäres Calciumphosphat, wozu auch die zurückgegangene Phosphorsäure gehört.

3. Gesammtphosphorsäure, welche ausser den genannten Phosphaten auch dreibasisch phosphorsauren Kalk enthält.

a) Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

1 *gr* des Superphosphates wird in einer Reibschale mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, in einen Kolben gespült und unter öfterem Schütteln 2 Stunden stehen gelassen. Man filtrirt, wäscht mit Wasser nach und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Uranmethode.

Princip der Uranmethode.

Diese letztere macht auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch, wird aber ihrer raschen Ausführbarkeit wegen gerne angewandt, wenn es sich um eine beiläufige Orientirung über den Phosphor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0036-8
DFG

säuregehalt eines Düngers handelt. Sie gründet sich auf die Unlöslichkeit des Uranphosphates in Wasser und Essigsäure.

$$Ca\,(H_2PO_4)_2 + Ur\,O_2\,(C_2\,H_3\,O_2)_2 = Ca\,(C_2H_3O_2)_2 + \underbrace{Ur\,O_2\,(H_2PO_4)_2}$$

Man stellt vor allem eine essigsaure Lösung her, indem man der wässrigen Lösung eine genügende Menge essigsaures Natron zusetzt.

$$Ca\,(H_2PO_4)_2 + 2\,Na\,C_2H_3O_2 = \underbrace{Ca\,(C_2H_3O_2)_2} + 2\,Na\,H_2PO_4$$

Da hierbei etwa vorhandenes Eisenoxyd oder Thonerde als Phosphate abgeschieden werden, so ist diese Methode nur bei Abwesenheit der genannten Metalle anwendbar.

$$Fe_2\,(C_2H_3O_2)_6 + Ca\,(H_2PO_4)_2 = Ca\,(C_2H_3O_2)_2 + \underbrace{Fe_2(PO_4)_2} + \\ + 4\,C_2H_4O_2.$$

Die Ausführung der Titration gestaltet sich also wie folgt: **Ausführung.**

Man versetzt die wässrige Lösung des Superphosphates mit 10 *cc* essigsaurem Natron (enthaltend 100 *gr* Natriumacetat und 40 *cc* Essigsäure in einem Liter), wodurch sie nicht getrübt werden darf. Hierauf lässt man zu der kalten Lösung aus einer Bürette die Uranlösung zufliessen, nimmt nach Zusatz von je 2 *cc* einen Tropfen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit mit dem Glasstab heraus, bringt ihn auf eine weisse Porzellanplatte und daneben einen Tropfen frisch bereiteter Blutlaugensalzlösung. Sobald die Tropfen ineinander fliessen, entsteht bei dem geringsten Ueberschuss an Uran an der Berührungsstelle ein brauner Ring oder ein ebensolcher Niederschlag. Ist dies eingetreten, so erhitzt man zum Sieden und prüft abermals mit Blutlaugensalz, ob sich die Endreaction behauptet; wo nicht, lässt man noch so viel Uranlösung zutropfen, bis sie deutlich auftritt.

Diese erste Titration dient zur annähernden Orientirung. Bei einer zweiten wird fast die ganze Menge der erforderlichen Uranlösung auf einmal zugesetzt, dann aufgekocht und die Operation durch tropfenweisen Zusatz beendigt.

Zur Bereitung der Uranlösung löst man 36 *gr* essigsaures Uran in Wasser, fügt 4 *gr* Essigsäure zu und verdünnt das Ganze auf einen Liter.

Den Titer derselben stellt man gegen Calciumtriphosphat, dessen Gehalt an Phosphorsäure gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode ermittelt wurde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0037-3 DFG

b) Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.

Man verreibt 1 *gr* der Substanz mit 20 *cc* Citratlösung, (d. i. eine Lösung von 150 *gr* Citronensäure, welche mit Ammoniak bis zur mässig alkalischen Reaction versetzt und zu einem Liter verdünnt wurde), spült in einen Kolben und erwärmt 1 Stunde lang auf 35—40°. Das Ungelöste wird abfiltrirt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und im Filtrate die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt. Im letzteren Falle setzt man vor der Fällung mit Magnesiamixtur noch 15 *cc* Citronensäurelösung zu.

c) Bestimmung der Gesammtphosphorsäure.

Je nachdem die Bestimmung mit Hilfe der Molybdän- oder Citratmethode ausgeführt werden soll, bereitet man sich eine salpetersaure oder salzsaure Lösung.

Im ersten Falle erwärmt man 1 *gr* Superphosphat mit 20 *cc* Salpetersäure, im zweiten mit 10 *cc* Salzsäure $^1/_2$ Stunde lang, verdünnt mit Wasser, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate wie Seite 23 und 25 angegeben ist.

C. Stickstoffdünger.

Der Stickstoff kommt in den Düngemitteln in drei verschiedenen Formen zur Untersuchung: Als Ammoniakstickstoff, Salpeterstickstoff und organischer Stickstoff. Er kann aber auch in allen drei Formen zugleich vorhanden sein.

1. Schwefelsaures Ammon.

$(NH_4)_2SO_4$.

Dasselbe kommt als ein Nebenproduct der Gasfabriken in grossen Mengen in den Handel und liefert ein werthvolles Dungsalz.

Man löst 1 *gr* des Salzes in 150—200 *cc* Wasser, bringt diese Lösung in einen Destillationskolben und destillirt das Ammoniak nach Zusatz von 20—30 *cc* Kalilauge ab. Die Details der Operation siehe Seite 17.

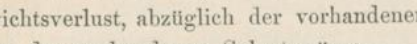
2. Chilisalpeter.

$NaNO_3$.

Die Salpetersäure wird entweder direct oder indirect bestimmt.

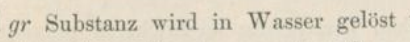
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0038-9 DFG

a) Sind kohlensaure Salze abwesend, so glüht man 1—2 *gr* der Substanz mit 7—15 *gr* Quarzmehl



$$2\ Na\ NO_3 + Si\ O_2 = Na_2Si\ O_3 + \underbrace{N_2O_5}$$

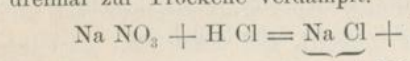
oder mit 2·5—5 *gr* Kaliumbichromat.



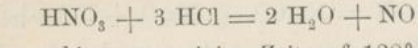
$$2\ Na\ NO_3 + K_2Cr_2O_7 = K_2Cr\ O_4 + Na_2Cr\ O_4 + N_2O_5$$

Der Gewichtsverlust, abzüglich der vorhandenen Feuchtigkeit, ergibt die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

b) 1 *gr* Substanz wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure dreimal zur Trockene verdampft.



$$Na\ NO_3 + H\ Cl = \underbrace{Na\ Cl} + HNO_3$$



$$HNO_3 + 3\ HCl = 2\ H_2O + NO + 3\ Cl$$

Zuletzt erhitzt man einige Zeit auf 120°, löst in Wasser und bestimmt das Chlor nach Seite 1. Die gefundene Menge Chlorsilber n wird auf Stickstoff umgerechnet nach der Proportion

$$\begin{array}{c} AgCl\ .\ N \\ 143{\cdot}5\ :\ 14 = n : x \end{array}$$

Auch diese Methode setzt die Abwesenheit von Carbonaten voraus.

c) Eine sehr genaue und bequem auszuführende directe Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter ist jene nach der später (Seite 33) zu beschreibenden Methode von Kjeldahl-Jodlbauer, wozu 0·5 *gr* Substanz genügen.

3. Blutmehl, Hornmehl, Ledermehl, Wollstaub.

Zur Bestimmung des organischen Stickstoffes sind vorzugsweise zwei Methoden in Übung, welche beide auf die Bildung von Ammoniak hinauslaufen, nämlich jene von Varentrapp-Will und von Kjeldahl. Eine dritte, vortreffliche und allgemein anwendbare Methode ist von Dumas angegeben. Sie beruht auf einer vollständigen Zerstörung der organischen Substanz durch Glühen mit Kupferoxyd, wobei der Stickstoff als solcher entweicht und volumetrisch bestimmt wird. Da jedoch diese Methode sehr zeitraubend und umständlich auszuführen ist, so wird sie für agriculturchemische Analysen nur äusserst selten angewandt, weshalb von einer genauen Beschreibung derselben abgesehen werden kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0039-8

a) Methode von Varentrapp-Will.

Princip. Glüht man eine stickstoffhältige organische Substanz mit Natronkalk, so wird das Hydratwasser des letzteren in der Weise zerlegt, dass der Sauerstoff desselben mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildet, während der frei gewordene Wasserstoff sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak vereinigt.

$$C + 4\ NaOH = CO_2 + 2\ Na_2O + 4\ H$$

Da in keiner organischen Verbindung der Stickstoff prävalirt, so wird durch die Oxydation des Kohlenstoffs jederzeit mehr Wasserstoff frei, als zur Bindung des Stickstoffs erforderlich ist.

$$CN + 4\ Na\ OH = Na_2CO_3 + Na_2O + NH_3 + H$$

Der Wasserstoffüberschuss entweicht entweder als solcher oder vereinigt sich mit noch unoxydirtem Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen, welche das gebildete Ammoniak gleichsam verdünnen. Dieser Zustand der Verdünnung ist aber für das Gelingen der Operation in so ferne wesentlich, als die Entwicklung des Ammoniaks weniger stürmisch erfolgt, die Absorption vollständiger ist und der Inhalt der Vorlage nicht so leicht verspritzt. Man führt ihn daher bei sehr stickstoffreichen Körpern durch Zugabe von Zucker absichtlich herbei.

Ausführung. Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermassen.

Man wägt je nach dem muthmasslichen Stickstoffgehalt 0·2—0·5 *gr* der fein gepulverten Substanz ab und bringt sie in ein etwa 40 *cm* langes Rohr Fig. 4. aus schwer schmelzbarem Glase, dessen eines Ende in eine Spitze ausgezogen und nach aufwärts gebogen ist. In diesen hinteren Theil der Röhre bringt man zuerst einen Pfropf von Asbest, hierauf eine Schichte von grobkörnigem Natronkalk, sodann das innige Gemisch der Substanz mit gepulvertem Natronkalk, welches, wenn möglich, in der Reibschale hergestellt wird. Nur wenn die Substanz Ammonsalze enthält, nimmt man, um Ammonverlusten vorzubeugen, die Mischung im Rohre selbst vor, wozu man sich eines spiralförmig gewundenen Drahtes bedient.

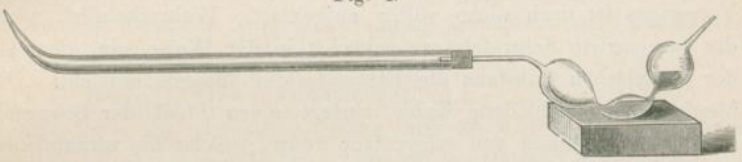
Ist das Rohr auf diese Weise zur Hälfte beschickt, so füllt man den vorderen Theil mit körnigem Natronkalk, hält ihn durch einen Asbestpfropf zusammen und erzeugt durch wiederholtes Aufklopfen des Rohres einen Canal. Sodann verschliesst man das Rohrende mit einem gut schliessenden Kork- oder Kautschukstöpsel, durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0040-9 DFG

dessen Bohrung der Absorptionsapparat eingeschoben wird. Den letzteren füllt man mit titrirter Schwefelsäure.

Man erhitzt nun zunächst den vorderen Theil der Röhre, damit die Substanz erst zu verbrennen anfängt, wenn der Natronkalk bereits glüht, und gleichzeitig die hinterste Schichte, um eine Condensation von Wasser zu verhindern. Sodann erhitzt man, von vorn nach rückwärts vorschreitend, die Substanz, wobei man darauf achtet, dass die Gasentwicklung nicht zu stürmisch erfolgt. Wenn keine Gasblasen mehr entweichen, kneipt man die Spitze des Rohres ab, schiebt über das verjüngte Ende einen Kautschukschlauch und saugt 10 Minuten lang Luft durch den Apparat, um die letzten Antheile von Ammoniak zu verdrängen.

Fig. 4.



Der Inhalt des Absorptionsgefässes wird nun in einen Kolben gespült und die noch vorhandene freie Schwefelsäure mit Kalilauge titrirt. Zieht man diese von der zuerst vorhandenen Menge ab, so erfährt man aus der Differenz d den Stickstoffgehalt durch die Proportion.

$$\begin{array}{ccccc} H_2SO_4 & & 2\ N & & \\ 98 & : & 28 & = & d : x \end{array}$$

Diese Methode ist nur anwendbar bei Körpern, welche den Stickstoff nicht in Form von Sauerstoffverbindungen enthalten. Ausserdem sind die Destillate in vielen Fällen so dunkel gefärbt, dass eine scharfe Titrirung unmöglich ist. Endlich bilden sich zuweilen neben Ammoniak auch Anilin und ähnliche flüchtige Basen, welche eine massanalytische Bestimmung des Ammoniaks ganz illusorisch machen.

In solchen Fällen schlägt man statt Schwefelsäure, Salzsäure vor, verwandelt das gebildete Chlorammonium in Platinsalmiak, glüht diesen und berechnet den Stickstoff aus der Menge des entstandenen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0041-5

Platins. Dies ist statthaft, weil auch die genannten flüchtigen Basen mit Salzsäure und Platinchlorid Doppelsalze bilden, welche wie jene des Ammons auf 1 Platin 2 Stickstoff enthalten. Es ist dann

$$\begin{array}{c} Pt \quad 2\,N \\ 197 : 28 = n : x \end{array}$$

b) Methode von Kjeldahl.

Diese epochemachende Methode hat wegen ihrer Genauigkeit, ihrer raschen Durchführbarkeit und allgemeinen Anwendbarkeit das Varentrapp'sche Verfahren nahezu vollständig verdrängt.

Princip. Sie beruht auf der Thatsache, dass stickstoffhältige organische Substanzen beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Ammoniak nahezu vollständig oxydirt werden und dass Kaliumpermanganat die Oxydation vollendet. Die Theorie dieses Vorganges ist noch nicht völlig aufgeklärt. Wahrscheinlich wirkt die concentrirte Schwefelsäure zunächst in der Weise ein, dass sie der organischen Substanz die Elemente des Wassers entzieht. Die hierdurch ausgeschiedene Kohle zerlegt einen Theil der Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure, welche die vorhandenen Stickstoffverbindungen zu Ammoniak reducirt. Man will auch die Entwicklung von Wasserstoff beobachtet haben, in welchem Falle sich die Bildung von Ammoniak unschwer erklärt.

Ausführung. Nach der ursprünglich von Kjeldahl gegebenen Vorschrift wurde die Substanz mit 10 *cc* concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden lang auf einer dem Siedepunkt der Säure nahen Temperatur erhalten, hierauf fein gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt, mit Kalilauge übersättigt und das Ammoniak abdestillirt.

Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass auf diese Weise nicht in allen Fällen befriedigende Resultate erhalten werden. Es sind daher eine grosse Anzahl von Modificationen vorgeschlagen worden, deren wichtigste hier Platz finden sollen.

1. Modification.

Modification. Man übergiesst 1—2 *gr* der Substanz in einem schief gestellten langhalsigen Rundkölbchen von beiläufig 150 *cc* Inhalt mit 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure, gibt einige Tropfen metallischen Quecksilbers zu, erhitzt anfangs gelinde, später bis zum lebhaften Sieden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0042-1 DFG

und erhält diese Temperatur bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, spült in einem Erlenmeyer'schen Kolben, setzt Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und eine zur Abscheidung des Quecksilbers genügende Menge Schwefelkalium zu und destillirt das Ammoniak ab. Um ein Stossen zu vermeiden, bringt man etwas Zink in den Kolben.

2. Modification Ulsch.

Man ersetzt die englische Schwefelsäure durch eine solche, welche Phosphorsäureanhydrid aufgelöst enthält, setzt 0·2—0·3 *gr* gepulvertes Kupferoxyd und 5 Tropfen einer 4procentigen Lösung von Platinchlorid zu und erhitzt so lange, bis die Lösung vollkommen klar grün geworden ist. Bei der Destillation des Ammoniaks entfällt selbstverständlich der Zusatz von Schwefelkalium. Die Phosphorschwefelsäure erhält man, wenn man 250 *gr* Phosphorsäureanhydrid in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren in 2 Liter concentrirte Schwefelsäure einträgt.

3. Modification Jodlbauer.

1—2 *gr* der Substanz werden mit 25 *cc* Phenolschwefelsäure (bereitet durch kaltes Auflösen von 40 *gr* Phenol in 1 Liter concentrirter Schwefelsäure) übergossen, nach 5 Minuten unter Abkühlen in kleinen Portionen 2—3 *gr* Zinkstaub eingetragen, hierauf $^1/_2$ Stunde lang mit kleiner Flamme erhitzt. Man lässt erkalten, fügt noch 5 *cc* Phosphorschwefelsäure, 0·3 *gr* Kupferoxyd und 5 Tropfen Platinchlorid zu und kocht bis zur völligen Klärung.

Diese Modification ist auch zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten anwendbar. Sie eignet sich also vorzugsweise zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs in solchen Düngemitteln, welche neben organischem auch Salpeterstickstoff enthalten.

D. Gemischte Dünger.

1. Mischsuperphosphate.

Man begreift unter diesem Namen jene Erzeugnisse der Kunstdüngerfabriken, welche neben Phosphorsäure auch Kalisalze, Ammonverbindungen oder Salpeter enthalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0043-6 DFG

a) Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure (wasserlösliche, citratlösliche und Gesammtphosphorsäure) wird genau in derselben Weise durchgeführt, wie bei den Superphosphaten angegeben ist.

b) Zur Bestimmung des Kalis wird 1 *gr* der (eventuell zuvor eingeäscherten) Substanz mit schwach salzsäurehältigem Wasser 10 Minuten lang gekocht, das Filtrat mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, und der entstandene, aus Baryumsulfat, Calciumphosphat, Eisenoxyd und Thonerde bestehende Niederschlag abfiltrirt.

Man wäscht mit heissem Wasser, leitet in das Filtrat unter Erwärmen Kohlensäure ein, filtrirt den kohlensauren Baryt ab und verdampft zur Trockene. Den Rückstand löst man in Wasser, filtrirt eventuell nochmals und bestimmt im Filtrate das Kalium mit Platinchlorid.

c) Das Ammoniak wird in der wässrigen Lösung bestimmt.

Da in Mischsuperphosphaten organische Substanzen vorhanden sein können, welche beim Kochen mit Kalilauge gleichfalls Ammoniak entwickeln, so destillirt man unter Zusatz von 3—5 *gr* frisch geglühter Magnesia, welche auf organische Stickstoffverbindungen nicht einwirkt.

d) Den Gesammtstickstoff bestimmt man in 0·5 *gr* der fein zerriebenen Substanz nach Kjeldahl-Jodlbauer.

e) Der Salpeterstickstoff ergibt sich, wenn man vom Gesammtstickstoff den Ammoniakstickstoff in Abzug bringt.

2. Guano, Stallmist, Fäcalien.

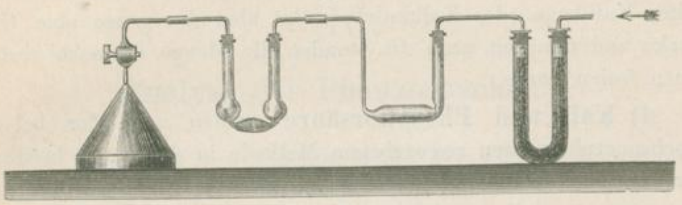
a) Wasserbestimmung. Wollte man die Bestimmung der Feuchtigkeit durch blosses Trocknen im Trockenschrank vornehmen, so liefe man Gefahr, einen Theil des vorhandenen Ammoniaks mit zu verflüchtigen.

Um dies zu vermeiden, wird die Operation in einer sogenannten Trockenente (Fig. 5) vorgenommen, welche einerseits mit einem Aspirator und einem mit titrirter Schwefelsäure gefüllten Absorptionsgefäss verbunden ist, während das andere Ende mit einem Chlor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0044-2 DFG

calciumrohr in Verbindung steht. Senkt man den Apparat in kochendes Wasser und saugt gleichzeitig einen Strom trockener Luft durch, so wird alles Ammon im Absorptionsgefäss zurückgehalten. Man ermittelt seine Menge durch Zurücktitriren mit Kalilauge und zieht sie vom Gesammtgewichtsverlust ab; die Differenz entspricht der vorhandenen Wassermenge.

Fig. 5.



Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile stellt man zunächst eine lufttrockene Substanz her, indem man eine abgewogene grössere Menge der Probe mit titrirter Schwefelsäure ansäuert (um das Ammon zu binden), sodann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und zuletzt im Trockenschrank bei 100° entwässert. Hierauf lässt man die Probe längere Zeit an der Luft liegen und mahlt oder reibt erst dann die zur Analyse nöthige Menge derselben.

Vor einem Ueberschuss an Schwefelsäure muss ausdrücklich gewarnt werden, da die freie Säure bei 100° nicht nur die organischen Substanzen zerstört, sondern ihrer hygroskopischen Eigenschaften wegen auch die Herstellung der Trockensubstanz vereitelt.

b) Der Gesammtstickstoff wird nach Kjeldahl-Jodlbauer auf bekannte Weise ermittelt. Soll die Bestimmung im Harn vorgenommen werden, so verdampft man 20 *cc* desselben unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure direct im Kölbchen und verfährt dann wie früher.

c) Das Ammoniak lässt sich in diesem Falle nicht durch Destillation mit Kalilauge bestimmen, da unter diesen Umständen aus den vorhandenen stickstoffhältigen Substanzen gleichfalls Ammoniak abgespalten wird. Man bedient sich daher entweder der bei den Mischsuperphosphaten erwähnten Methode der Destillation mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0045-8 DFG

gebrannter Magnesia, oder treibt das Ammoniak mit Kalilauge in der Kälte aus.

Nach diesem letzteren, von Schlösing angegebenen Verfahren bringt man die Substanz in ein flaches weites Gefäss und stellt dieses auf einen mit Quecksilber gefüllten Teller. Man stellt nun in das die Substanz enthaltende Gefäss einen gläsernen Dreifuss, welcher eine mit titrirter Schwefelsäure gefüllte Schale trägt, übergiesst die Probe mit einer zur Zersetzung hinreichenden Menge kalter Kalilauge oder Kalkmilch, stülpt über das ganze eine Glasglocke und ermittelt nach 48 Stunden die Menge der noch vorhandenen freien Säure.

d) Kali und Phosphorsäure werden nach der bei den Mischsuperphosphaten angegebenen Methode in der Asche bestimmt. Zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure benützt man einen wässrigen Extrat der frischen Probe, welcher zur Trockene verdampft, verascht und dann in Salpetersäure aufgelöst wird.

Im Harn lässt sich die Phosphorsäure direct mit Uranlösung titriren, oder nach Zusatz von Salpetersäure durch molybdänsaures Ammon abscheiden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0046-3 DFG

III.

Analyse der Pflanzenaschen.

Das Einäschern von Pflanzentheilen erfordert, wenn es rasch und vollständig gelingen soll, einige Vorsicht. **Darstellung der Asche.**

Man wägt etwa 5 *gr* der Substanz in einer Platinschale ab, breitet sie möglichst flach aus und erhitzt bis zur vollständigen Verkohlung mit einer sehr kleinen Flamme. Sobald die Rauchentwicklung aufgehört hat, senkt man einen durch eine Klemme festgehaltenen Lampencylinder in die Schale, um einen starken Luftzug einzuleiten und steigert die Temperatur sehr allmälig, zuletzt bis zur schwachen Rothgluth. Unter diesen Umständen lassen sich auch schwer verbrennliche Körper mühelos veraschen, während bei anfänglichem starken Erhitzen die vorhandenen Salze zum Schmelzen oder Sintern kommen und Kohlentheilchen einschliessen, die sich nur durch sehr lange fortgesetztes Glühen oder Behandeln mit Salpetersäure entfernen lassen.

Für Pflanzentheile welche, wie manche Körnerfrüchte, relativ geringe Mengen von Asche hinterlassen, reicht dieses Verfahren nicht aus. In diesem Falle werden 500—1000 *gr* der Substanz in einem eisernen Tiegel, welcher schief gestellt wird, einige Stunden lang über einem grossen Bunsenbrenner erhitzt. Eine kleine Menge des fein geriebenen kohligen Rückstandes wird zur Ermittlung des wahren Aschengehaltes auf die oben angegebene Weise weiss gebrannt, der Rest hingegen ohne weiteres zur Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile verwendet. Bei der Berechnung der Analyse wird dann selbstverständlich die darin enthaltene Kohle vom Gewicht der Substanz in Abzug gebracht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0047-9 DFG

Ausführung der Analyse.

Die in der Asche zu ermittelnden Bestandtheile sind: Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia und Alkalien, ferner Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure. In der Regel begnügt man sich aber mit der Bestimmung der Phosphorsäure, des Kalis und des Kalkes.

a) Bestimmung der Kieselsäure.

Man übergiesst 1—2 *gr* der Asche in einer Porzellanschale mit concentrirter Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade ein und erhitzt den Rückstand zur völligen Austrocknung einige Zeit auf 120°.

Durch die Behandlung mit Salzsäure werden die vorhandenen Silicate zersetzt.

$$\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Si O}_3 + 2\ \text{HCl} = \overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Cl}_2 + \underbrace{\text{H}_2\text{SiO}_3}$$

Die auf diese Weise abgeschiedene Kieselsäure ist in salzsäurehältigem Wasser ziemlich löslich. Durch scharfes Trocknen bilden sich aber unter Abspaltung von Wasser Polykieselsäuren, welche ganz unlöslich sind z. B.

$$2\ \text{H}_2\text{SiO}_3 = \underbrace{\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5} + \text{H}_2\text{O}$$
$$3\ \text{H}_2\text{SiO}_3 = \underbrace{\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8} + \text{H}_2\text{O}$$

Ein Erhitzen über freiem Feuer ist zu vermeiden, weil die feuerbeständige Kieselsäure in der Glühhitze die Salzsäure austreibt, wodurch die gebildeten Chloride wieder in Silicate zurück verwandelt werden.

$$\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SiO}_3 = \underbrace{\overset{\text{II}}{\text{M}}\text{SiO}_3} + 2\ \text{HCl}$$

Die aus dem Trockenschrank kommende Probe wird neuerdings mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, sodann mit Wasser verdünnt und filtrirt.

Dieses Befeuchten mit Salzsäure ist unerlässlich, weil die Mehrzahl der Chloride schon beim Eindampfen der Lösung Salzsäure abgeben und unlösliche basische Salze hinterlassen, welche erst durch Zusatz von Salzsäure wieder in lösliche normale Salze umgewandelt werden.

$$2\ \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\ \text{H}_2\text{O} = \underbrace{\text{Fe}_2\text{Cl}_6\ .\ \text{Fe}_2(\text{OH})_6} + 6\ \text{HCl}$$
$$2\ \text{Mg Cl}_2 + 2\ \text{H}_2\text{O} = \underbrace{\text{Mg Cl}_2\ .\ \text{Mg (OH)}_2} + 2\ \text{HCl}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0048-5
DFG

Der Filterrückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, getrocknet, heftig geglüht und als SiO_2 in Rechnung gestellt.

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

Ihr Gewicht wird unmittelbar auf Procente umgerechnet.

b) Bestimmung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure.

Das von der Kieselsäure ablaufende Filtrat wird nahe zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak in geringem Ueberschuss behandelt. Es scheiden sich Eisenoxyd,

$$Fe_2Cl_6 + 6\ NH_4\ .\ OH = \underline{Fe_2(OH)_6} + 6\ NH_4Cl$$

Thonerde,

$$Al_2Cl_6 + 6\ NH_4\ .\ OH = \underline{Al_2(OH)_6} + 6\ NH_4Cl$$

und Phosphorsäure ab,

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Fe_2Cl_6 + 4\ NH_3 = \underline{Fe_2(PO_4)_2} + Ca\ Cl_2 + 4\ NH_4Cl$$

während Kalk und Magnesia in Lösung bleiben.

Man wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser, filtrirt, trocknet, glüht und wägt $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5 = N$

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird der gewogene Niederschlag mit der 4—5fachen Menge von kohlensaurem Natronkali in einem Platintiegel geschmolzen. Sobald die Masse ruhig fliesst und keine Gasblasen mehr entweichen, stellt man den Tiegel auf eine kalte Eisenplatte, wobei der Schmelzkuchen nach dem Erstarren sich meist von selbst ablöst. Man bringt ihn in ein Becherglas, übergiesst mit heissem Wasser, behandelt den Tiegel zur Entfernung noch anhängender Reste in gleicher Weise und filtrirt. Der Filterrückstand R enthält Eisenoxyd und Thonerde, im Filtrat findet sich, an Alkalien gebunden, die Phosphorsäure.

$$Fe_2(PO_4)_2 + 3\ Na_2CO_3 = 2\ Na_3PO_4 + Fe_2O_3 + 3\ CO_2$$

Das Filtrat wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, um das überschüssige Alkalicarbonat zu zersetzen, hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch Magnesiamixtur gefällt. Über die weitere Behandlung des hierdurch entstehenden Niederschlages siehe Seite 11.

Wird die so gefundene Phosphorsäure von N abgezogen, so ergibt die Differenz das vorhandene Eisen- und Aluminiumoxyd.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0049-3 DFG

Will man beide Metalle von einander trennen, so löst man den oben mit R bezeichneten Filterrückstand in Salzsäure, fügt Weinsäure zu, um die Abscheidung der Thonerde zu verhindern, und fällt mit Ammoniak und Schwefelammonium nur das Eisen.

$$Fe_2Cl_6 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,FeS + 6\,NH_4Cl + S$$

Das Schwefeleisen eignet sich, seiner leichten Oxydirbarkeit wegen und weil es Schwefel beigemengt enthält, nicht zur directen Wägung. Man löst es daher in Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure und fällt durch Ammoniak Eisenhydroxyd, welches nach Seite 4 weiter behandelt wird. Das Gewicht des so bestimmten Eisenoxydes von der Summe beider Oxyde abgezogen, ergibt die Menge der Thonerde.

Rascher lässt sich das Eisen maassanalytisch bestimmen. Man löst in diesem Falle den Filterrückstand R in verdünnter Schwefelsäure, reducirt mit eisenfreiem Zink und bestimmt die Menge des gebildeten Eisenoxyduls durch Titration mit einer Lösung von Kaliumpermanganat. Eine schwache Rothfärbung bezeichnet das Ende der Reaction.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,H$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4$$
$$10\,Fe\,SO_4 + K_2Mn_2O_8 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 +$$
$$+ 2\,Mn\,SO_4 + 8\,H_2O.$$

Da der Titer der Chamäleonlösung gegen metallisches Eisen gestellt ist, so muss das gefundene Eisen auf Eisenoxyd umgerechnet werden. Es geschieht dies nach der Proportion

$$2\,Fe \quad Fe_2O_3$$
$$112 : 160 = n : x$$

c) Bestimmung des Kalkes und der Magnesia.

Das nach *a*) erhaltene Filtrat wird mit oxalsaurem Ammon versetzt, das ausfallende Calciumoxalat nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und durch anhaltendes Glühen in Calciumoxyd verwandelt. (Siehe Seite 7).

Aus dem Filtrate fällt man die Magnesia nach Seite 10.

d) Zur Bestimmung der Alkalien und der Schwefelsäure werden 2 *gr* der Asche wie in *a*) mit Salzsäure behandelt und von der Kieselsäure befreit.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0050-5 DFG

Die so gewonnene salzsaure Lösung erhitzt man zum Sieden, fällt mit Chlorbaryum, filtrirt das Baryumsulfat ab und berechnet daraus die Menge der Schwefelsäure.

Das Filtrat wird mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, wodurch Eisen,

$$Fe_2Cl_6 + 3\,Ba(OH)_2 = \underbrace{Fe_2(OH)_6} + 3\,BaCl_2$$

Aluminium und Magnesium

$$Mg\,Cl_2 + Ba(OH)_2 = \underbrace{Mg(OH)_2} + Ba\,Cl_2$$

in Form von Hydroxyden abgeschieden werden.

Man filtrirt den Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrate den noch vorhandenen Kalk sowie den Barytüberschuss durch kohlensaures Ammon,

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = \underbrace{CaCO_3} + 2\,NH_4Cl$$

$$Ba(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 = \underbrace{BaCO_3} + 2\,NH_4\,.\,OH$$

filtrirt neuerdings und dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschale ein.

Der trockene Rückstand wird zur Vertreibung der Ammonsalze vorsichtig geglüht und gewogen. Man erfährt so die Summe S der Alkalichloride. Hierauf löst man den Glührückstand in Wasser und bestimmt das Kalium nach Seite 21 mit Platinchlorid. Aus der Menge des gefundenen Platins berechnet man das Chlorkalium nach der Proportion

$$\begin{array}{c} Pt \quad 2\,KCl \\ 197 : 149 = n : x \end{array}$$

Durch Subtraction desselben von der zuvor ermittelten Summe S erhält man die Menge des Chlornatriums. Die Umrechnung der Chloride auf die Oxyde erfolgt nach den Proportionen

$$\begin{array}{ccc} 2\,KCl \quad K_2O & & 2\,NaCl \quad Na_2O \\ 149 : 94 = n : x & \text{und} & 117 : 62 = n : x \end{array}$$

e) Bestimmung der Kohlensäure und des Chlors.

Die Kohlensäure wird in 1 *gr* der Asche nach der auf Seite 8 beschriebenen Methode bestimmt.

Zur Bestimmung des Chlors löst man 1 *gr* derselben in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt das Ungelöste ab und fällt das Filtrat auf bekannte Weise mit Silberlösnng.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0051-1 DFG

Die oben beschriebene vollständige Analyse der Asche wird in der Regel nicht verlangt. Man begnügt sich meist mit der Bestimmung der Phosphorsäure, des Kalis und des Kalkes und bedient sich dazu des folgenden abgekürzten Verfahrens.

a) Phosphorsäure.

Man löst 2 *gr* Asche in Salpetersäure, scheidet die Kieselsäure ab wie früher und fällt aus dem Filtrate die Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon. (Siehe Seite 23.)

b) Kali.

Man bereitet eine salzsaure Lösung der Asche, fällt nach Abscheidung der Kieselsäure das Eisenoxyd, die Thonerde und Magnesia mit Barytwasser und filtrirt. Aus dem Filtrate entfernt man Kalk und Baryt durch Einleiten von Kohlensäure unter Erwärmen, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und bestimmt im Filtrate das Kalium mit Platinchlorid.

c) Kalk.

Zur Bestimmung des Kalkes hat Immendorf eine Methode angegeben, welche die vorherige zeitraubende Abscheidung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure überflüssig macht. Sie gründet sich auf die Abscheidung des Calciumoxalates aus schwach salzsaurer Lösung.

Man löst 2 *gr* der Substanz in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure ab und setzt zum Filtrate so viel Ammoniak, dass die Flüssigkeit schwach darnach riecht. Nunmehr wird so lange tropfenweise Salzsäure zugegeben, bis die saure Reaction eben eingetreten ist. In den meisten Fällen hat sich dann der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag vollständig gelöst; sollte sich indessen eine Trübung behaupten, so schadet diese nicht, da sie auf Zusatz von oxalsaurem Ammon sofort verschwindet.

Nach einigen Stunden hat sich das Calciumoxalat krystallinisch abgeschieden. Man filtrirt, wäscht mit Wasser (ohne Zusatz von Ammon), trocknet, glüht und wägt Calciumoxyd.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0052-6
DFG

IV.

Bodenanalyse.

Die zu untersuchende Ackererde muss in natürlichem Zustande, d. h. lufttrocken und humushaltig zur Analyse kommen.

Man wägt ungefähr 5 Kilogramm derselben ab und entfernt zunächst Geröll und grössere Steinfragmente durch Auslesen oder Absieben. Der Rest wird in einer Reibschale durch mässiges Drücken mit einem hölzernen Pistill zerkleinert, hierauf durch ein System von Sieben geschlagen, deren letztes eine Maschenweite von 1—3 *mm* besitzt.*) Was auf diese Weise durchgesiebt wurde, heisst Feinerde.

Da es nicht möglich ist, die Feinerde verlustlos zu sammeln, so ist es einfacher, das in den Sieben Zurückbleibende mit Wasser so lange abzuspülen, bis dieses vollkommen klar durchläuft, die zurückgebliebenen Brocken zu trocknen und zu wägen. Ihr Gewicht, von jenem des abgewogenen Bodens abgezogen, ergibt die Menge der Feinerde.

Die weitere Trennung der Bodenbestandtheile in Grob-, Mittel- und Feinkies und weiterhin in Grobsand, Mittelsand und Feinsand wird mit Zuhilfenahme verschieden construirter Siebsatz-Schlämmapparate ausgeführt. Sie bildet den Gegenstand der mechanischen Bodenanalyse. (Vergleiche: „F. Wahnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung.“)

Da es in den meisten Fällen genügt, den Gehalt des Bodens an den wichtigsten Nährstoffen, wie Phosphorsäure, Kali, Kalk und Stickstoff festzustellen, so soll zunächst die Bestimmung dieser abgehandelt werden.

*) Eine Einigung hierüber wurde bedauerlicher Weise noch nicht erzielt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0053-2

A. Bestimmung einzelner Nährstoffe.

a) Phosphorsäure.

Man verwendet hierzu eine Lösung, welche durch halbstündiges Kochen von 20 *gr* Feinerde mit verdünnter Salpetersäure hergestellt wurde. Dieselbe wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Man befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt eventuell und scheidet aus dem Filtrate die Phosphorsäure durch Zusatz von 100 *cc* Molybdänlösung ab. Die weitere Bestimmung erfolgt nach Seite 24.

b) Kalk und Kali.

10 *gr* Feinerde werden mit 30 *cc* concentrirter Salzsäure in einem Kolben eine Stunde lang erwärmt. Hierauf verdünnt man mit siedendem Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser und verdampft das Filtrat zur Abscheidung der Kieselsäure. Die kieselsäurefreie Lösung wird auf 100 *cc* gebracht.

In 50 *cc* derselben bestimmt man das Kali, indem man mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon zunächst Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Phosphorsäure entfernt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat zur Trockene verdampft. Glüht man den Rückstand, so verbrennt die vorhandene organische Substanz, die Ammonsalze verflüchtigen und der grösste Theil des Chlormagnesiums wird unter Bildung von Magnesiumoxyd zersetzt. Man löst den Glührückstand in heissem Wasser, filtrirt die Magnesia ab und dampft das Filtrat mit Platinchlorid ein. Ueber die weitere Behandlung des Kaliumplatinchlorides vergleiche Seite 21.

Zur Bestimmung des Kalkes werden 20 *cc* der salzsauren Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in Lösung gebracht und durch oxalsaures Ammon der Kalk abgeschieden. (Siehe Seite 42.)

c) Stickstoff.

Er wird nach der von Ulsch modificirten Kjeldahl'schen Methode durch Erhitzen von 5 *gr* Feinerde mit 30 *cc* Phosphorschwefelsäure, etwas Kupferoxyd und 5 Tropfen Platinchlorid bestimmt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0054-8 DFG

B. Ausführliche Bodenanalyse.

a) Bestimmung von Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia.

Man glüht 5 *gr* Feinerde zur Zerstörung der organischen Substanz in einem Platintiegel, mengt den Rückstand mit der 4—5fachen Menge von kohlensaurem Natronkali und erhitzt bis zum ruhigen Fluss der Masse. Die Schmelze wird mit heissem Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure angesäuert und in einer Porzellanschale zur Trockene gebracht. Aufschliessung.

Durch das Schmelzen mit kohlensauren Alkalien werden die vorhandenen Silicate in der Weise zerlegt, dass sich lösliches kieselsaures Alkali bildet, während die übrigen Basen als Carbonate oder Oxyde zurückbleiben.

$$\overset{\text{II}}{M}SiO_3 + Na_2\,CO_3 = Na_2SiO_3 + \overset{\text{II}}{M}CO_3$$

Behandelt man nun die Schmelze mit Salzsäure, so bilden sich unter Abscheidung von Kieselsäure lösliche Chloride.

$$Na_2SiO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2SiO_3$$

$$\overset{\text{II}}{M}CO_3 + 2\,HCl = \overset{\text{II}}{M}Cl_2 + H_2O + CO_2$$

Man nennt dieses Verfahren zur Löslichmachung von unlöslichen Körpern die „Aufschliessung“ derselben.

Der Abdampfrückstand wird, um die Kieselsäure völlig unlöslich abzuscheiden, bei 120° getrocknet (Vergleiche Seite 38), hierauf mit Salzsäure angefeuchtet, mit Wasser verdünnt und die Kieselsäure abfiltrirt. Sie wird heftig geglüht und als SiO_2 gewogen.

Das Filtrat wird mit Ammoniak gefällt, der aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure bestehende Niederschlag mit heissem Wasser sorgfältig gewaschen, noch feucht vom Filter gespült und neuerdings in Salzsäure gelöst. Diese Lösung theilt man mit Hilfe cubicirter Gefässe in zwei Theile, fällt jede Partie mit Ammoniak und wäscht die entstandenen Niederschläge mit heissem Wasser nach.

Niederschlag I wird getrocknet, geglüht und gewogen. Man erfährt somit die Summe von $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$.

Niederschlag II wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das darin enthaltene Eisenoxyd mit Zink reducirt und nach Seite 40 maassanalytisch bestimmt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0055-3 DFG

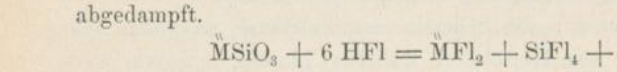
Berechnet man aus dem gefundenen Eisen Eisenoxyd und zieht sein Gewicht nebst dem der vorher ermittelten Phosphorsäure von I ab, so ergibt die Differenz die Menge der vorhandenen Thonerde.

Die vom Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Lösung versetzt man mit oxalsaurem Ammon. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man das Calciumoxalat ab, wäscht es mit ammonhältigem Wasser und verwandelt es durch Glühen bis zum constanten Gewichte in Calciumoxyd.

Aus dem Filtrate vom Calciumoxalat wird die Magnesia durch phosphorsaures Natron abgeschieden.

b) Bestimmung der Alkalien.

Aufschliessung. 5 *gr* Feinerde werden vorerst in einer Platinschale geglüht, hierauf mit einer wässerigen Lösung von Flusssäure oder Fluorammonium auf dem Wasserbade unter einem gutziehenden Herde abgedampft.

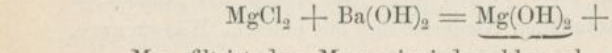


$$\overset{\text{II}}{M}SiO_3 + 6\,HFl = \overset{\text{II}}{M}Fl_2 + SiFl_4 + 3\,H_2O$$

War die Aufschliessung gelungen, so muss sich der Rückstand in Wasser vollständig lösen, da auch die unlöslichen Fluoride sich mit überschüssiger Flusssäure zu löslichen Doppelsalzen vereinigen wie z. B. $CaFl_2 . 2\,HFl$.

Man fügt nun eine zur Zersetzung der Fluormetalle hinreichende Quantität verdünnter Schwefelsäure zu, verdampft bis auf wenige Tropfen, löst in Wasser und fällt in einem Acte Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Phosphorsäure durch Ammoniak und oxalsaures Ammon. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit ammonhältigem Wasser gewaschen und nicht weiter berücksichtigt.

Das Filtrat dampft man ein, glüht den Salzrückstand zur Vertreibung der Ammonsalze, löst in Wasser und scheidet die noch vorhandene Magnesia durch Barytwasser ab.



$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = \underline{Mg(OH)_2} + BaCl_2$$

Man filtrirt den Magnesianiederschlag ab, wäscht mit heissem Wasser gut nach und hat nun im Filtrate neben den Alkalien einen Ueberschuss von Barytsalzen, welcher, je nachdem man eine directe oder indirecte Bestimmung der Alkalien beabsichtigt, auf verschiedenem Wege entfernt werden muss.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0056-9 DFG

α) Zur Trennung der Alkalien mit Platinchlorid fällt man mit kohlensaurem Ammon in der Wärme, filtrirt das Baryumcarbonat ab und verdampft das Filtrat unter Zusatz von Salzsäure. Der Rückstand wird zur Vertreibung der Ammonsalze geglüht, hierauf in wenig Wasser gelöst und ohne Weiteres mit Platinchlorid versetzt.

β) Für die indirecte Bestimmung der Alkalien entfernt man den Barytüberschuss mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockene ein, vertreibt die überschüssige Schwefelsäure durch Glühen und wägt die Summe *a* der Sulfate.

Hierauf löst man in Wasser und bestimmt die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure, welche als SO_3 (nicht H_2SO_4) in Rechnung gestellt wird. Subtrahirt man diese vom Gewicht der Sulfate, so erhält man die Menge *b* der in diesen vorhandenen Oxyde.

Es ist sonach

$$K_2SO_4 + Na_2SO_4 = a \quad . \; . \; . \; . \; 1) \text{ und}$$
$$K_2O + Na_2O = b \quad . \; . \; . \; . \; . \; 2)$$

Bezeichnet man die Menge des vorhandenen Kaliumoxydes mit x und jene des Natrons mit y, so nimmt diese letztere Gleichung die Form an

$$x + y = b$$

Zieht man die Atomgewichte der Elemente in Erwägung, so ergibt sich, dass 94 Theile Kaliumoxyd 174 Theilen Kaliumsulfat entsprechen. Es entspricht somit 1 Theil Kaliumoxyd $\frac{174}{94}$ Kaliumsulfat und da x Theile Kaliumoxyd vorhanden sind, so muss die ihnen entsprechende Menge Kaliumsulfat x mal so gross sein, also gleich $\frac{174}{94} \cdot x$. Dieselbe Schlussfolgerung führt zu dem Ausdruck $\frac{142}{62} \cdot y$ für die Menge des vorhandenen Natriumsulfates.

Substituirt man diese Werthe in die Gleichung 1), so erhält man

$$\frac{174}{94} x + \frac{142}{62} y = a$$

Aus dieser und aus der Gleichung

$$x + y = b$$

lässt sich die Menge der Oxyde unschwer berechnen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0057-5 DFG

c) Bestimmung der Schwefelsäure.

Man übergiesst 5 *gr* Feinerde mit einem Gemisch von 70 *cc* Wasser und 30 *cc* concentrirter Salzsäure und erwärmt längere Zeit. In Salzsäure von dieser Concentration löst sich der Gyps leicht und vollständig. Man filtrirt dann das Ungelöste ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser und fällt das Filtrat mit Chlorbaryum in in der Wärme.

d) Bestimmung der Kohlensäure.

Sie wird in 1—3 *gr* der lufttrockenen Feinerde nach der Seite 8 beschriebenen Methode ausgeführt.

e) Bestimmung des Ammoniaks.

Da der Ammongehalt der Ackererde sehr gering ist, so müssen hierzu mindestens 100 *gr* verwendet werden. Diese werden mit Rücksicht auf die vorhandenen organischen Substanzen, welche beim Kochen mit Kalilauge gleichfalls Ammoniak entwickeln könnten, unter Zusatz von frisch geglühter Magnesia destillirt oder nach Schlösing (Seite 36) mit kalter Kalilauge zersetzt.

f) Bestimmung der Salpetersäure.

Man ermittelt in 5 *gr* Feinerde den Gesammtgehalt an Stickstoff nach Kjeldahl-Jodlbauer, sodann in einer zweiten Probe den organischen und Ammoniakstickstoff nach der Modification von Ulsch; die Differenz beider Bestimmungen entspricht der Menge des vorhandenen Salpeterstickstoffs.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Salpetersäure ist von Schulze-Tiemann angegeben. Sie gründet sich auf die Thatsache, dass Salpetersäure durch eine salzsaure Lösung von Eisenchlorür zu Stickoxyd reducirt wird, welches man in einem graduirten Rohre über Kalilauge auffängt und volumetrisch bestimmt.

$$2\,HNO_3 + 6\,FeCl_2 + 6\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

Zur Durchführung dieser Operation bedient man sich des nebenstehend gezeichneten Apparates. (Fig. 6.)

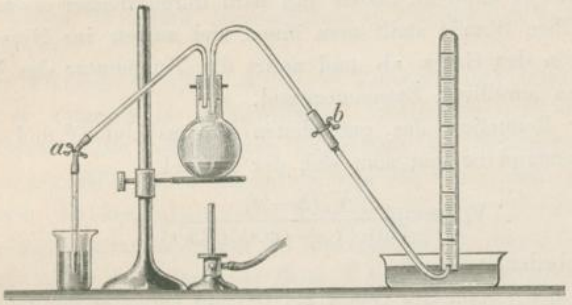
Ein Kölbchen von beiläufig 150 *cc* Inhalt dient zur Aufnahme der Substanz. Durch die doppelte Bohrung des Stöpsels gehen zwei spitzwinklig gebogene Glasröhren, welche durch zwei mit einem Quetschhahn versehene Verbindungsstücke mit den Röhren a und b

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0058-0 DFG

verbunden sind. a ist am unteren Ende zu einer Spitze ausgezogen, das Gasentbindungsrohr b hingegen nach aufwärts gebogen; es mündet in eine mit 10procentiger Kalilauge gefüllte Glaswanne.

Die zur Analyse erforderliche Lösung der Substanz wird bereitet, indem man 1 Kilogramm Feinerde durch 48 Stunden mit 2 Liter Wasser unter öfterem Umschütteln digerirt. Hiervon wird 1 Liter möglichst klar abgegossen und unter Zusatz von etwas

Fig. 6.



kohlensaurem Natron bis auf circa 100 *cc* eingedampft. Ist die Lösung durch die Anwesenheit grosser Mengen von Humus dunkel gefärbt, so fällt man zunächst mit Kalkmilch, entfernt aus dem Filtrate den Kalküberschuss durch Einleiten von Kohlensäure unter Erwärmen, filtrirt neuerdings und concentrirt hierauf erst durch Abdampfen.

Die auf die eine oder die andere Art gewonnene Lösung bringt man in den Zersetzungskolben und kocht zunächst bei geöffneten Hähnen so lange, bis alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist. Sodann schliesst man den Hahn bei b und setzt das Kochen so lange fort, bis das Volum der Flüssigkeit noch etwa 10 *cc* beträgt. Nunmehr wird auch der zweite Hahn geschlossen und über die Mündung des Rohres b ein Absorptionsrohr gestülpt, das mit 10procentiger Kalilauge gefüllt und durch ein Stativ mit einer Klemmschraube festgehalten ist.

Man taucht nun a in ein mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorür gefülltes Becherglas, öffnet den Quetschhahn vorsichtig

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0059-9 DFG

und lässt ungefähr 15 *cc* der Lösung in den Kolben saugen, welche man durch ein gleiches Volum concentrirter Salzsäure verdrängt.

Hierauf schliesst man den Hahn bei a, ersetzt den zweiten durch die Finger und erwärmt anfangs gelinde, später bis zum Kochen, wobei man dafür Sorge trägt, dass das entwickelte Stickgas nur langsam in das Messrohr gelangt.

Wenn das Gasvolum im Absorptionsrohr nicht weiter zunimmt, schiebt man unter dasselbe ein mit Kalilauge gefülltes Schälchen und bringt es so in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder. Die Kalilauge sinkt zu Boden und wird durch Wasser ersetzt. Nach einer halben Stunde stellt man innen und aussen ins Niveau, liest das Volum des Gases ab und notirt die Temperatur des Wassers, sowie den jeweiligen Barometerstand.

Zur Reduction des gefundenen Volums auf 0° und 760 *mm* Barometerstand bedient man sich der Formel

$$V_0 = \frac{V\ (b - w)}{760\ (1 + 0{\cdot}003665\ t)}$$

Hierbei bedeutet

V_0 das Volum des Gases bei 0° und 760° *mm* Barometerstand,
V das abgelesene Gasvolum,
b den herrschenden Barometerstand,
w die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t
t die Temperatur des Wassers.

Die Zahl 0·003665 den Ausdehnungscoefficient der Gase für 1° C.

Da nun 1000 *cc* Stickoxydgas bei 0° und 760 *mm* Barometerstand 1·25617 *gr* wiegen, so erfährt man sein Gewicht aus der Proportion

$$1000 : 1{\cdot}25617 = V_0 : x$$

Die Umrechnung der so gefundenen Gewichtsmenge (n) Stickoxyd auf Salpetersäure erfolgt nach der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} 2\ NO & & N_2O_5 & & \\ 60 & : & 108 & = & n : x \end{array}$$

g) Bestimmung der Humussubstanzen.

Eine directe Bestimmung des Humus wird ausgeführt, indem man 5 *gr* Feinerde mit 5 procentiger Kalilauge extrahirt, das Filtrat mit Salzsäure fällt und den ausgeschiedenen Niederschlag nach sorgfältigem Waschen mit Wasser auf einem tarirten Filter sammelt, bei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0060-0 DFG

100° trocknet und wägt. Diese Bestimmung ist nicht sehr genau, da die Filtrate immer mehr oder weniger gefärbt sind.

Eine zweite indirecte Methode gründet sich auf die Oxydirbarkeit der organischen Substanzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und die Bestimmung der dadurch gebildeten Kohlensäure.

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4 H_2 SO_4 = K_2 SO_4 + Cr_2 (SO_4)_3 + 4 H_2 O + 3 O$$

Da durch die Schwefelsäure auch die Kohlensäure der Carbonate ausgetrieben wird, so muss diese letztere zuvor ermittelt und von der auf diese Weise erhaltenen Gesammtkohlensäure in Abzug gebracht werden. Will man dies umgehen, so verfährt man in folgender Weise:

5 *gr* Feinerde werden in einem Kölbchen mit 20 *cc* Wasser und 30 *cc* concentrirter Schwefelsäure übergossen und vorsichtig umgeschwenkt. Zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure saugt man nun mit Hilfe eines Aspirators oder der Saugpumpe so lange Luft durch, bis der Inhalt völlig kalt geworden ist. Hierauf bringt man 7—8 *gr* Kaliumbichromat in das Kölbchen, verbindet dieses möglichst rasch mit dem auf Seite 9 beschriebenen Apparat und erwärmt gelinde, solange noch eine Gasentwicklung stattfindet. Zum Schlusse steigert man die Temperatur auf 90—95°, saugt längere Zeit Luft durch und bestimmt die Gewichtszunahme des Kaliapparates.

Man erfährt hierdurch die Menge der durch Oxydation des Humus gebildeten Kohlensäure. Diese wird zunächst auf Kohlenstoff umgerechnet nach der Proportion

$$\begin{array}{ccccc} CO_2 & & C & & \\ 44 & : & 12 & = & n : x \end{array}$$

Da nun der Humus im Durchschnitt 58% Kohlenstoff enthält, so hat man für je 1 Theil Kohlenstoff $\frac{100}{58} = 1{\cdot}724$ Theile Humus in Rechnung zu bringen. Man findet also die Menge des Humus durch Multiplication der Kohlenstoffzahl mit dem Factor 1·724.

h) Bestimmung des Wassergehaltes.

Zur Bestimmung des hygroscopischen Wassers werden 5 *gr* lufttrockener Feinerde bei 110° bis zum constanten Gewichte getrocknet und die Gewichtsabnahme notirt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0061-6

Wird die so getrocknete Substanz mässig geglüht, wiederholt mit kohlensaurem Ammon befeuchtet und dieses durch vorsichtiges Erhitzen vertrieben, so ergibt der Glühverlust die Menge des vorhandenen chemisch gebundenen Wassers und der organischen Substanz. Bringt man hiervon den nach g) ermittelten Humusgehalt in Abrechnung, so ist die Differenz gleich der Menge des chemisch gebundenen Wassers.

Die hier abgehandelte Pauschalanalyse des Bodens gibt nur einen unvollkommenen Anhaltspunkt zur Beurtheilung seiner Qualität.

Man ist längst darüber einig, dass die Gesammtmenge der vorhandenen Nährstoffe keinen Schluss auf die Ertragsfähigkeit des Bodens zulässt, denn diese letztere ist einzig und allein von jenem kleinen Theil derselben abhängig, welcher den Pflanzenwurzeln in assimilirbarer Form geboten wird.

In Erwägung der Thatsache, dass nur gelöste Stoffe sich zur unmittelbaren Aufnahme eignen, hat man sich bemüht, aus der Zusammensetzung des mit reinem oder kohlensäurehältigem Wasser hergestellten Extractes auf die Menge der wirksamen Nährstoffe zu schliessen, obgleich es einleuchtet, dass dieser mit der im Boden selbst circulirenden Lösung schon in Folge ihrer stets wechselnden Concentration nicht vergleichbar ist. Auch darf nicht vergessen werden, dass selbst notorisch unlösliche Körper während einer Ernteperiode bodenlöslich werden können, während sie in den künstlich dargestellten Auszug nicht übergehen.

Aus dem Gesagten erhellt, dass die chemische Bodenanalyse noch einer zuverlässigen Grundlage entbehrt. Hingegen unterliegt es keinem Zweifel, dass die physikalische Beschaffenheit des Bodens, sein Absorptionsvermögen für Gase und gelöste Stoffe, seine Dichte oder Lockerheit, seine specifische Wärme und seine wasserhaltende Kraft in engster Beziehung zum Ertragsvermögen der Felder stehen.

Diese physikalische Beschaffenheit wird aber, abgesehen von der Natur des Untergrundes und dem Einflusse des Klimas, hauptsächlich durch den Verwitterungszustand des Bodens bedingt, welcher nach Knop aus der Basicität der vorhandenen Silicate leicht zu erkennen ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0062-2
DFG

Es erscheint daher gerathen, nach seinem Vorgange 5 *gr* Feinerde mit 200 *cc* einer 5 procentigen Salzsäure zwei Stunden lang in der Kälte zu digeriren und in dieser Lösung den Gehalt an Kieselsäure, Phosphorsäure und Basen zu ermitteln.

Wird diese Bestimmung mit jener des Humus combinirt, so erhält man nicht nur ein Bild von dem Grade der Verwitterung des Bodens, sondern auch einen Ueberblick über die vorhandenen disponiblen Nährstoffe, womit eine Basis zur Beurtheilung der etwa nothwendigen Düngung geschaffen wäre; ob mit Recht oder Unrecht, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Darstellung der Resultate.

Zur Ermittlung der einzelnen Bestandtheile des Bodens wurde ausschliesslich Feinerde verwendet.

Nun ist es klar, dass zwei Böden, deren Feinerde genau dieselbe procentische Zusammensetzung aufweist, in Bezug auf ihren Vorrath an disponiblen Nährstoffen grundverschieden sein können, wenn sie im Feinerdegehalt differiren. Enthält z. B. der Boden A 100% Feinerde, der Boden B aber nur 50%, so ist in dem letzteren der Gesammtvorrath nur halb so gross, trotzdem beide nach dem unmittelbaren Ergebnis der Analyse gleichwerthig erscheinen. Es ist daher zur Erlangung vergleichbarer Resultate unerlässlich, die für die Feinerde erhaltenen Zahlen auf den Gesammtboden umzurechnen. z. B.

Von zwei untersuchten Böden enthält A 50% Feinerde, B 25%. Die Analyse der Feinerden ergab folgende Werthe:

	A	B
Phosphorsäure	0·16%	0·14%
Kali	0·25	0·22
Stickstoff	0·17	0·12

Da 100 Theile Feinerde in A 0·16 Theile Phosphorsäure enthalten, so wird jenen 50 Theilen Feinerde im Gesammtboden verhältnismässig weniger Phosphorsäure entsprechen. Es ist nämlich

$$100 : 0{\cdot}16 = 50 : x$$
$$x = 0{\cdot}080$$

Ebenso ergeben sich für die Umrechnung des Kalis und des Stickstoffs die Proportionen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0063-7 DFG

$$100 : 0{\cdot}25 = 50 : x$$
$$x = 0{\cdot}125$$
$$100 : 0{\cdot}17 = 50 : x$$
$$x = 0{\cdot}085$$

Wird die Analyse B in gleicher Weise auf den Gesammtboden bezogen, so ergeben sich für beide die folgenden wirklichen Werthe:

	A	B
Feinerde-Phosphorsäure . . .	0·080	0·035
Feinerde-Kali	0·125	0·055
Feinerde-Stickstoff	0·085	0·030

woraus ersichtlich ist, dass der Boden B im Vergleich zu A kaum die Hälfte disponibler Nährstoffe enthält.

Die Frage, wie viel ein Boden von den genannten Nährstoffen enthalten muss, um der künstlichen Düngung entrathen zu können, lässt sich bei der grossen Anzahl von Factoren, welche die Ernte beeinflussen, nur mit grosser Reserve beantworten.

Als durch die Erfahrung bestätigte Norm gilt der Grundsatz, dass der Gehalt an Feinerde-Phosphorsäure, Feinerde-Kali und Feinerde-Stickstoff nicht unter 0·1% sinken darf, in welchem Falle eine künstliche Zufuhr dieser Stoffe unerlässlich wäre.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0064-3
DFG

V.

Wasseranalyse.

Ist das zu untersuchende Wasser trübe, von suspendirtem Thon oder dergleichen, so lässt man es in einer verkorkten Flasche absitzen und zieht das Klare mit dem Heber ab.

Dieses Verfahren ist einer Filtration vorzuziehen, weil bei dieser ein nicht unerheblicher Verlust von Kohlensäure und damit eine Ausscheidung von Kalk- und Magnesiacarbonat zu befürchten ist.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

a) Bestimmung des Gesammtrückstandes, der Kieselsäure, des Eisenoxydes, der Thonerde, des Kalkes und der Magnesia.

Die Menge des hierzu erforderlichen Wassers ist von seiner Reinheit abhängig und muss durch einen Vorversuch ermittelt werden. Sie wird so bemessen, dass der Gesammtrückstand mindestens 0·5 *gr* beträgt. In der Regel genügen hierzu 500—1000 *cc*; es kommen aber auch Wässer vor, welche 5 und 10 Liter erfordern.

Man verdampft die genau gemessene Quantität des klaren Wassers in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade und trocknet den Rückstand bis zum constanten Gewichte bei 100°. Die Gewichtszunahme der Schale ergibt die Summe der fixen Bestandtheile.

Wird der so erhaltene Rückstand zur schwachen Rothglut erhitzt, hierauf wiederholt mit kohlensaurem Ammon behandelt und zur Vertreibung der Ammonsalze gelinde geglüht, so erfährt man durch eine neue Wägung die Menge der Mineralbestandtheile und durch Abzug dieser von dem zuerst gefundenen Gesammtrückstand annähernd die Menge der vorhandenen organischen Substanzen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0065-9

Das Befeuchten mit kohlensaurem Ammon hat den Zweck, die durch zu starkes Erhitzen möglicherweise gebildeten Oxyde des Kalkes und der Magnesia

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

wieder in Carbonate zu verwandeln.

$$CaO + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Die hier angegebene Methode zur Bestimmung der organischen Substanz ist aus dem Grunde ziemlich ungenau, weil die stets vorhandene Kieselsäure beim Glühen Kohlensäure austreibt und Silicate bildet, welche durch kohlensaures Ammon nicht zersetzbar sind und weil überdies die vorhandenen Chloride, namentlich Chlormagnesium, so wie auch manche Sulfate bei der hohen Temperatur einen Theil ihrer Säure abgeben. Sie wird deshalb mehr und mehr verlassen und durch die später zu besprechende Methode von Kubel ersetzt.

Kieselsäure. Den gewogenen Glührückstand löst man in Salzsäure, verdampft bis zur völligen Verflüchtigung der Säure im Wasserbade, trocknet dann im Trockenschrank bei 120°, befeuchtet zur Lösung der gebildeten basischen Salze neuerdings mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab. (Siehe Aschenanalyse.)

Eisenoxyd und Thonerde. Das Filtrat von der Kieselsäure wird zum Sieden erhitzt und unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Ammoniak gefällt. Auf eine Trennung beider Metalle wird in der Regel verzichtet; man wägt daher $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und führt die Summe beider an.

Kalk. Aus dem Filtrate vom Eisenoxyd-Thonerdeniederschlag scheidet man den Kalk durch oxalsaures Ammon ab, filtrirt nach 6stündigem Stehen, wäscht mit ammonhältigem Wasser, trocknet, glüht vor dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz und wägt CaO.

Magnesia. Die vom Calciumoxalat ablaufende Lösung wird eventuell durch Abdampfen concentrirt und in der Kälte mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron behandelt. Nach drei Stunden filtrirt man die phosphorsaure Ammonmagnesia ab, wäscht mit verdünntem Ammon, glüht den getrockneten Niederschlag unter den Seite 11 angegebenen Vorsichtsmassregeln und wägt $Mg_2P_2O_7$.

b) Schwefelsäure.

Sie wird in 500—1000 *cc* des mit Salzsäure angesäuerten Wassers durch Fällung mit Chlorbaryum in der Siedhitze bestimmt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0066-4 DFG

c) Chlor.

Man bestimmt es in 500—1000 *cc* des Wassers nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat.

Sind nur geringe Mengen von Schwefelsäure und Chlor vorhanden, so verdampft man eine grössere Quantität des Wassers auf ein kleines Volum, bringt den entstandenen Niederschlag durch Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure in Lösung und verfährt wie früher.

d) Salpetersäure.

1. Handelt es sich um eine genaue Bestimmung derselben, so erfolgt sie nach der bei der Bodenanalyse beschriebenen Methode von Schulze-Tiemann. Man verwendet hierzu 500 *cc* Wasser, welche auf circa 50 *cc* eingedampft wurden, spült diese in das Zersetzungskölbchen und verfährt im Uebrigen genau wie dort.

Enthält das Wasser salpetrige Säure, so wird diese gleichfalls zu Stickoxyd reducirt. Man erfährt in diesem Falle die wahre Menge der Salpetersäure, indem man für je ein Molecül derselben ein Molecül salpetrige Säure in Abzug bringt.

2. Eine rasch auszuführende Bestimmung der Salpetersäure, welche, obgleich nur annähernd genau, doch für die meisten Zwecke ausreicht, ist jene durch Titration mit Indigolösung, deren Titer gegen Kalisalpeter gestellt ist. Sie gründet sich darauf, dass Indigo durch Salpetersäure in der Wärme ziemlich glatt zu Isatin oxydirt wird. Da nur die freie Salpetersäure oxydirend wirkt, nicht aber ihre Salze, so ist ein Zusatz von Schwefelsäure nöthig.

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3$$
$$3\,C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4\,HNO_3 = 6\,C_8H_5NO_2 + 2\,H_2O + 4\,NO$$

Die Oxydationsproducte des Indigos sind gelb gefärbt; es bewirkt daher der geringste Ueberschuss des letzteren eine Grünfärbung, welche als Ende der Reaction zu betrachten ist.

Verlässlich ist diese Bestimmung nur dann, wenn sie unter denselben Umständen vorgenommen wird, wie die Titerstellung; es müssen sonach in beiden Fällen die Verdünnung, die Temperatur und die Menge der Schwefelsäure berücksichtigt werden.

Man bringt 5—10 *cc* des Wassers in ein Kölbchen, setzt ein gleiches Volum concentrirte Schwefelsäure zu und lässt zu der noch heissen Flüssigkeit Indigolösung bis zur Grünfärbung fliessen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0067-0 DFG

Der Fehler dieser Methode liegt hauptsächlich darin, dass die etwa vorhandene salpetrige Säure gleichfalls Indigo oxydirt und dass die Salpetersäure nicht nur auf die Indigolösung, sondern auch auf die nie fehlenden organischen Substanzen einwirkt. Dieser letztere Umstand lässt sich vermeiden, wenn man die organische Substanz zuvor mit Kaliumpermanganat zerstört.

Die hierzu erforderliche Indigolösung wird folgendermassen bereitet: Man verreibt 2 *gr* Indigo mit 40—60 *gr* concentrirter Schwefelsäure in einer Reibschale, lässt das Gemenge einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst es in 3 Liter Wasser. Nach dem Absitzen wird filtrirt und das Filtrat so weit verdünnt, dass 5 *cc* desselben 60 Milligramm HNO_3 im Liter entsprechen.

e) Salpetrige Säure.

Sie ist in guten Wässern gar nicht, in schlechten nur spurweise enthalten. Man begnügt sich daher in der Regel mit ihrem qualitativen Nachweis, indem man 100 *cc* des Wassers mit sehr verdünnter Schwefelsäure ansäuert und eine Lösung von Jodzinkstärke zusetzt.

Bei Anwesenheit von salpetriger Säure wird Jod abgeschieden, welches den vorhandenen Kleister sofort oder nach längerem Stehen blau färbt.

$$ZnJ_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + \underbrace{2\,HJ}$$
$$HJ + HNO_2 = H_2O + NO + \underbrace{J}$$

Sind grössere Mengen salpetriger Säure vorhanden, so lässt sich eine maassanalytische Bestimmung derselben mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung erzielen.

$$K_2Mn_2O_8 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$
$$N_2O_3 + O_2 = N_2O_5$$

Hierbei wird die tiefviolette Farbe der Permanganatlösung, da ihre Zersetzungsproducte farblos sind, entfärbt, so dass das Ende der Reaction sich durch das Auftreten einer schwach rosenrothen Färbung kennzeichnet.

Bei tropfenweisem Zusatz vollzieht sich die Oxydation nur langsam. Es würde also unter diesen Umständen auch die vorhandene organische Substanz zerstört, was einen Mehrconsum an Chamä-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0068-6 DFG

leonlösung zur Folge hätte. Man ist daher übereingekommen, in folgender Weise zu operiren:

100 *cc* Wasser werden mit der titrirten Lösung bis zur entschiedenen Rothfärbung versetzt, mit 5 *cc* Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert und mit einer Lösung von Eisendoppelsalz ($FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 + 6 H_2O$) auf farblos titrirt. Unter diesen Verhältnissen üben die organischen Substanzen keinen merkbaren Einfluss aus.

Der Titer der Chamäleonlösung wird gegen Eisendoppelsalz, also indirect gegen Eisen gestellt. Subtrahirt man also von der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter jene Menge, welche dem zugesetzten Eisendoppelsalz entspricht, so ergibt die Differenz jene Menge Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation der salpetrigen Säure erforderlich war. Da ein Molecül salpetrige Säure zu seiner Oxydation zweier Atome Sauerstoff bedarf, hingegen zwei Eisenoxydul nur eines Sauerstoffs, so entspricht 1 N_2O_3 4 Fe.

$$\begin{array}{lll} 4\,Fe & N_2O_3 & \\ 224 & : \; 76 & = n : x \end{array}$$

Die Eisendoppelsalzlösung wird hergestellt durch Auflösen von 3·92 *gr* des Salzes in so viel Wasser, dass das Gesammtvolum 1 Liter beträgt. Ein Cubikcentimeter der Lösung entspricht dann 0·00019 *gr* N_2O_3.

f) Ammoniak.

Es wird qualitativ nachgewiesen durch das Nessler'sche Reagens d. i. eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, welche mit der geringsten Spur freien Ammons eine Gelbfärbung, mit grösseren Mengen einen braunen Niederschlag gibt, der als eine Verbindung von Quecksilberamidojodid mit Quecksilberoxyd betrachtet werden kann.

$$2\,(Hg\,J_2.KJ) + 3\,KOH + NH_3 = \underbrace{NH_2.HgJ.HgO} + 5\,KJ + 2\,H_2O$$

Man versetzt 100—150 *cc* des Wassers mit etlichen Tropfen Natronlauge und Sodalösung

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,Na\,OH = \underbrace{Ca\,CO_3} + Na_2CO_3 + 2\,H_2O$$

$$Ca\,SO_4 + Na_2\,CO_3 = \underbrace{Ca\,CO_3} + Na_2SO_4$$

schüttelt um und lässt den aus Calcium- und Magnesiumcarbonat, eventuell Magnesiumhydroxyd bestehenden Niederschlag absitzen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0069-5 DFG

$$Mg\,Cl_2 + 2\,Na\,OH = \underbrace{Mg(OH)_2} + 2\,Na\,Cl$$

Zu der klar abgegossenen oder filtrirten Flüssigkeit setzt man 1 *cc* des Nessler'schen Reagens und beobachtet die entstehende Färbung.

Die Bereitung dieses Reagens ist etwas umständlich. Man löst 50 *gr* Jodkalium in 50 *cc* heissen Wassers und setzt so viel von einer heissen, concentrirten Quecksilberchloridlösung zu, bis der anfangs transitorische rothe Niederschlag sich endlich behauptet. Man filtrirt, vermischt das Filtrat mit 300 *gr* einer 50%igen Kalilauge, verdünnt mit Wasser zu einem Liter, fügt noch 5 *cc* Sublimatlösung zu, lässt absitzen und zieht das Klare ab.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks werden 3 Liter Wasser mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, um seine Verflüchtigung zu verhindern, auf ein kleines Volum eingedampft und mit Kalilauge unter Vorlage titrirter Schwefelsäure abdestillirt. (Vergleiche Seite 18).

g) Organische Substanz.

Princip. Eine schärfere Methode zur Bestimmung der organischen Substanz als die schon erwähnte aus dem Glühverlust, hat Kubel vorgeschlagen. Sie gründet sich auf die Oxydation derselben durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, deren Wirkungswerth gegen Oxalsäure festgestellt wurde.

$$K_2Mn_2\,O_8 + 3\,H_2\,SO_4 = K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 3\,H_2\,O + 5\,O$$
$$C_2\,O_4\,H_2 + O = 2\,CO_2 + H_2O$$

Ausführung. Man versetzt 100 *cc* Wasser mit 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 3), fügt so viel Chamäleonlösung zu, dass die Flüssigkeit stark roth erscheint und erhält 5 Minuten lang im Sieden. Sollte hierbei Entfärbung eintreten, so müsste noch mehr Kaliumpermanganat zugesetzt werden.

Der Ueberschuss wird nun mit Oxalsäurelösung zurücktitrirt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung um jene Menge vermindert, welche der zugesetzten Oxalsäure entspricht, ergibt die zur Oxydation der organischen Substanz erforderliche Quantität.

Bei der Berechnung wird die organische Substanz entweder dadurch ausgedrückt, dass man die zur Oxydation von 100,000

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0070-6 DFG

Theilen Wasser nöthige Menge Kaliumpermanganat angibt, oder die Menge des darin enthaltenen wirksamen Sauerstoffs. Den letzteren erfährt man aus der Proportion

$$\begin{array}{ccc} K_2Mn_2O_8 & 5\,O & \\ 316 & : \; 80 & = n : x \end{array}$$

Da die salpetrige Säure sich gleichfalls an der Reduction betheiligt, so muss die ihr entsprechende Menge Sauerstoff vom Gesammtconsum abgerechnet werden.

Auch diese Methode zur Bestimmung der organischen Substanz hat nur vergleichenden Werth, da sie über die Qualität derselben keinen Aufschluss gibt. Gerade diese ist aber bei der Beurtheilung des Wassers massgebend, denn während z. B. selbst grosse Mengen von Humuskörpern absolut harmlos sind, reicht eine relativ geringe Quantität von in Fäulnis begriffenen thierischen Stoffen hin, um es ungeniessbar zu machen.

h) Kohlensäure.

Die Kohlensäure findet sich im Wasser theils als freie, theils als halbgebundene und gebundene. Mit den beiden letzten Namen bezeichnet man die Kohlensäure der Bi- und Monocarbonate.

Die Gesammtkohlensäure wird ermittelt, indem man 100 *cc* Wasser mit einem Gemisch von Chlorbaryum und Ammoniak

$$Ba\,Cl_2 + 2\,NH_4\,.\,OH = \underbrace{Ba(OH)_2} + 2\,NH_4Cl$$

in einem verstopften Kolben unter öfterem Lüften des Stöpsels auf dem Wasserbade erwärmt.

$$CO_2 + Ba(OH)_2 = \underbrace{BaCO_3} + H_2O$$

Da der hierdurch entstehende Niederschlag neben kohlensaurem Baryt nicht nur Calciumcarbonat,

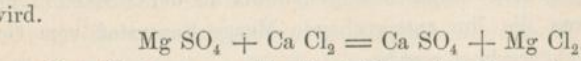
$$Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 = \underbrace{CaCO_3} + Ba\,CO_3 + 2\,H_2O$$

sondern meist auch Baryumsulfat- und Phosphat, ferner Magnesiahydrat, Eisenoxyd und Thonerde enthält, so eignet er sich nicht zur directen Wägung.

Man filtrirt daher möglichst rasch, damit die alkalische Lösung aus der Luft keine Kohlensäure anzieht, wäscht durch Decantation mit Wasser und bestimmt in dem Niederschlag die Kohlensäure nach Seite 8.

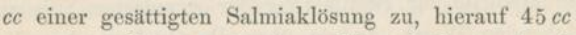
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0071-2 DFG

Zur Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure werden 100 *cc* Wasser vorerst mit 3 *cc* einer concentrirten neutralen Lösung von Chlorcalcium versetzt, um die gebundene Kohlensäure zu entfernen,



$$Na_2\,CO_3 + Ca\,Cl_2 = Ca\,CO_3 + 2\,NaCl$$

wobei unter Einem auch die vorhandene Schwefelsäure abgeschieden wird.

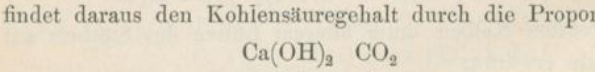


$$Mg\,SO_4 + Ca\,Cl_2 = Ca\,SO_4 + Mg\,Cl_2.$$

Man fügt nun, um die Abscheidung der Magnesia zu verhindern, 2 *cc* einer gesättigten Salmiaklösung zu, hierauf 45 *cc* titrirtes Kalkwasser, verschliesst mit einem Kautschukstöpsel, schüttelt um und lässt 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. 50 *cc* der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit werden mit der Pipette herausgenommen und mit Oxalsäurelösung titrirt.

Zu ihrer Darstellung werden 2·8636 *gr* krystallisirte Oxalsäure in Wasser zu einem Liter gelöst; 1 *cc* dieser Lösung entspricht dann 1 Milligramm Kohlensäure.

Da nur $^1/_3$ des Gesammtvolums zur Titration verwendet wurde, so muss die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 3 multiplicirt werden. Subtrahirt man dieses Product von der zur Absättigung der zugesetzten 45 *cc* Kalkwasser nöthigen Menge Oxalsäurelösung, so ergibt die Differenz jene Menge Kalkwasser, welche zur Bindung der freien und halbgebundenen Kohlensäure erforderlich war. Man findet daraus den Kohlensäuregehalt durch die Proportion



$$Ca(OH)_2 \quad CO_2$$
$$74 \;:\; 40 = n : x$$

i) Härtebestimmung.

Die Härte des Wassers wird bedingt durch die Menge der darin enthaltenen Kalk- und Magnesiasalze. Da erfahrungsgemäss das Wasser bei längerem Stehen, rascher beim Kochen, einen Theil seiner Härte einbüsst, während ein anderer Theil auch dann noch verbleibt, so unterscheidet man zwischen Gesammthärte, bleibender und temporärer Härte.

Die Gesammthärte wird durch die Summe aller vorhandenen Kalk- und Magnesiasalze bedingt.

Die permanente Härte veranlassen hauptsächlich Gyps und Chlormagnesium.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0072-7 DFG

Die temporäre Härte entspricht der Menge der vorhandenen Bicarbonate.

Es ist üblich, die Härte des Wassers in Graden auszudrücken, welche in Deutschland auf Calciumoxyd, in Frankreich und England auf Calciumcarbonat bezogen sind.

Das Wasser hat n deutsche Härtegrade, wenn es in 100,000 Theilen n Theile Calciumoxyd enthält; somit bezeichnet 1 deutscher Härtegrad die Anwesenheit von 1 Milligramm Calciumoxyd in 100 *cc* Wasser.

Ein französischer Härtegrad entspricht 1 Milligramm Calciumcarbonat in 100 *cc* Wasser, ein englischer Härtegrad hingegen 1 Milligramm Calciumcarbonat in 70 *cc* Wasser.

Zur Bestimmung der Gesammthärte nach Clark (deutsche Härte) werden 100 *cc* Wasser in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel unter allmäligem Zusatz einer titrirten alkoholischen Seifenlösung so lange geschüttelt, bis ein 5 Minuten stehen bleibender zarter Schaum sich bildet. Man lässt im Anfang die Seifenlösung cubikcentimeterweise zufliessen, gegen das Ende der Reaction aber tropfenweise.

Zur Bereitung der Seifenlösung extrahirt man ein zusammengeriebenes Gemenge von 150 Theilen Bleipflaster und 40 Theilen Kaliumcarbonat mit Alkohol, filtrirt und dampft das Filtrat im Wasserbade ab. Von der zurückbleibenden Seife werden 20 *gr* in 1 Liter Alkohol von 56 Vol.-% gelöst.

Der Titer der Seifenlösung wird gegen Chlorbaryum gestellt und auf Calciumoxyd umgerechnet. Man löst 0·523 *gr* Chlorbaryum in Wasser zu einem Liter auf. Die Seifenlösung wird dann mit 56 %igem Alkohol so weit verdünnt, dass genau 45 *cc* davon nöthig sind, um in 100 *cc* der Chlorbaryumlösung einen bleibenden Schaum zu erzeugen. Es entsprechen dann 45 *cc* der Seifenlösung 0·012 Milligramm Calciumoxyd = 12° Härte. Hierbei ist zu bemerken, dass die Härtegrade der verbrauchten Seifenlösung nicht genau proportional sind, sondern dass die den Differenzen von je 1 *cc* entsprechenden Werthe in dem Maasse zunehmen, als die Härte abnimmt. Es ist sonach die Benützung von Tabellen, welche durch directe Versuche festgestellt sind, unerlässlich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0073-3 DFG

Cubik-centimeter Seifenlösung	Härtegrad oder Milligramm CaO	Cubik-centimeter Seifenlösung	Härtegrad oder Milligramm CaO
3·4	0·5	26·2	6·5
5·4	1·0	28·0	7·0
7·4	1·5	29·8	7·5
9·4	2·0	31·6	8·0
11·3	2·5	33·3	8·5
13·2	3·0	35·0	9·0
15·1	3·5	36·7	9·5
17·0	4·0	38·4	10·0
18·9	4·5	40·1	10·5
20·8	5·0	41.8	11·0
22·6	5·5	43·4	11·5
24·4	6.0	45·0	12·0

Die bleibende Härte wird ermittelt, indem man 500 *cc* Wasser eine Stunde lang kocht, nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volum bringt, hiervon 100 *cc* abfiltrirt und wie früher titrirt.

Die temporäre Härte ergibt sich aus der Differenz dieser beiden Bestimmungen.

k) Berechnung der Analyse und Beurtheilung des Wassers.

Die Resultate der Wasseranalyse werden, da die Mehrzahl der Bestandtheile nur in geringer Menge darin enthalten ist, nicht in Procenten angegeben, sondern auf 100,000 Theile bezogen.

Bei der Beurtheilung des Trinkwassers kommen vornehmlich jene Stoffe in Betracht, welche eine Verunreinigung mit thierischen Substanzen beweisen, also neben den organischen Verbindungen in erster Linie Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure und Chlor. Die Härte des Wassers ist im Allgemeinen nicht von Belang, doch ist ein grösserer Gehalt von Magnesia nicht unbedenklich und gypsreiches Wasser als Kropfbildung und Kretinismus begünstigend in Verruf gekommen. Man hat sich daher über folgende Normen geeinigt:

1. Die Menge des Gesammtrückstandes soll 50 Theile, d. i. 0·5 *gr* im Liter nicht überschreiten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0074-9 DFG

2. Für Chlor ist das Maximum mit 5 Theilen = 0·05 *gr* im Liter, für Schwefelsäure mit 8 Theilen = 0·08 *gr* im Liter vereinbart.

3. Die grösste zulässige Gesammthärte beträgt 18°, für die bleibende ist die Grenzzahl 15°. Ist hingegen die Härte vorwiegend durch Bicarbonate bedingt, so können auch 20° noch unschädlich sein.

4. Salpetersäure darf nicht mehr als 4 Theile = 0·04 *gr* im Liter betragen.

5. Die Anwesenheit von Ammoniak und salpetriger Säure ist mindestens verdächtig; jedenfalls dürfen beide nur in Spuren vorhanden sein.

6. Zur Oxydation der organischen Substanz sollen nicht mehr als 0·2 Theile Sauerstoff, d. i. 0·002 *gr* per Liter erforderlich sein. Nur wenn die organische Substanz sicher und ausschliesslich einem Wald- oder Torfboden entstammt, kann das Wasser auch bei dem doppelten Gehalt noch genussfähig sein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0075-4 DFG

VI.

Analyse der Futtermittel.

Unter Futtermittel im weitesten Sinne versteht man alle jene Substanzen, welche Nährstoffe enthalten, d. h. Körper, die geeignet sind, der durch die Lebensthätigkeit der Organe bedingten Verarmung des Thierleibes vorzubeugen.

Je nach der Function, welche diesen Nährstoffen zukommt, unterscheidet man zwei grosse Gruppen derselben:

1. Solche, welche beim Uebergang in die Ernährungssäfte sich an der Neubildung des Körpermaterials betheiligen, wie Eiweiss, Fett und Mineralsalze.

2. Jene, welche an und für sich keinen Bestandtheil des Thierleibes bilden, aber, indem sie selbst zerfallen, diesen vor Zersetzung bewahren. In diese Gruppe gehört die Mehrzahl der Kohlehydrate, Stärke, Zucker, Cellulose etc.

Da das Verhältnis dieser Nährstoffe zu einander für die Fütterung von eminenter Wichtigkeit ist, so erstreckt sich die Analyse der Futtermittel auf die Bestimmung der folgenden Bestandtheile:

1. Rohfett.
2. Rohprotein.
3. Rohfaser.
4. Rohasche.
5. Stickstofffreie Extractivstoffe.

Der Wassergehalt kommt nur insoferne in Betracht, als die erhaltenen Zahlen auf die ursprüngliche Substanz bezogen werden müssen.

Zur Ausführung der einzelnen Bestimmungen verwendet man lufttrockene Substanz. Eine Ausnahme hiervon macht die Fettbestimmung, welche absolute Trockenheit voraussetzt; nicht nur,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0076-0

weil etwa vorhandene Feuchtigkeit die Extraction erschwert, sondern auch, weil bei Gegenwart von Wasser neben Fett auch andere Bestandtheile, Gerbsäuren etc. in den Aetherauszug übergehen können.

In vielen Fällen erreicht man den lufttrockenen Zustand durch blosses Liegenlassen an der Luft. Bei wasserreichen Futtermitteln, wie Kartoffeln, Rüben, Branntweinschlempe oder Biertrebern beschleunigt man die Operation, indem man die Probe zuerst bei 100° vollständig entwässert und dann längere Zeit der Luft exponirt; die ersteren schneidet man zweckmässig in dünne Scheiben, welche mit einer Schnur durchzogen im Trockenschrank aufgehängt werden.

Die lufttrockene Substanz wird fein gemahlen und durch ein Sieb von 1 *mm* Maschenweite geschlagen.

a) Wasserbestimmung.

Man wägt beiläufig 5 *gr* der ursprünglichen Substanz ab und trocknet sie bei 100° bis zum constanten Gewichte. Der Gewichtsverlust entspricht der Menge des vorhandenen Wassers.

b) Rohfett.

5 *gr* Substanz werden bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur absolut trocken gemacht, sodann auf einem Filter in den Extractionsapparat gebracht und mit wasserfreiem Äther ausgezogen. Die Einhaltung dieser Temperatur ist wesentlich, weil manche Fette, namentlich Leinöl und Mohnöl leicht verharzen und hierbei ihre Löslichkeit in Äther einbüssen. Man hat daher vorgeschlagen, in solchen Fällen das Trocknen in einer indifferenten Atmosphäre (im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom) vorzunehmen.

Nach beendigter Extraction wird der Äther abdestillirt, das Kölbchen (dessen Gewicht bekannt sein muss), in den Trockenschrank gebracht und zur Constatirung der erlangten Gewichtsconstanz wiederholt gewogen. Aus der Gewichtszunahme ergibt sich unmittelbar die Menge des Rohfettes, welches ein Gemisch von Pflanzenfett mit Harz, Wachs, Chlorophyll und allen übrigen in Äther löslichen vorhandenen Substanzen darstellt.

c) Rohprotein.

Man verwendet 1 *gr* der lufttrockenen Substanz zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (Modification Ulsch).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0077-6
DFG

Aus dem gefundenen Stickstoff berechnet man den Gehalt an Rohprotein durch Multiplication mit der conventionellen Zahl 6·25, welcher die Annahme zu Grunde liegt, dass die verschiedenen Eiweissstoffe durchschnittlich 16% Stickstoff enthalten. Hierbei werden selbstverständlich auch alle übrigen vorhandenen Stickstoffverbindungen, Amide u. dgl. als Protein in Rechnung gebracht.

d) Rohfaser.

Sie wird bestimmt durch systematisches Auskochen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser, welchem eine Waschung mit Alkohol und Äther folgt. Hierbei wird durch die Säure das vorhandene Stärkemehl in Zucker umgewandelt und in Lösung gebracht, während das Alkali Eiweissstoffe, Pectinkörper etc. löst und der Äther das Fett aufnimmt. Der Alkohol dient hauptsächlich dazu, das Wasser zu verdrängen, um die Benetzung mit Äther zu ermöglichen, aber auch zur Lösung von Harzen, Gerbsäuren, Bitterstoffen u. dgl.

Man übergiesst 3 *gr* der lufttrockenen Substanz mit 200 *cc* einer verdünnten Schwefelsäure, welche 12·5 *gr* H_2SO_4 im Liter enthält und kocht $^1/_2$ Stunde lang, wobei man das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit erneuert; dies lässt sich leicht erreichen, wenn man den ursprünglichen Stand der Flüssigkeit irgendwie markirt. Hierauf filtrirt man mit Hilfe der Saugpumpe und wäscht den Rückstand mit siedendem Wasser so lange aus, bis das Filtrat durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird.

Der ausgewaschene Niederschlag wird vom Filter gespült und in gleicher Weise mit Natronlauge (enthaltend 12·5 *gr* NaOH im Liter) gekocht, sodann auf ein tarirtes Filter gebracht, zuerst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen. Man trocknet ihn 2 Stunden lang bei 100° und ermittelt sein Gewicht G.

Wird hierauf das Filter sammt seinem Inhalt eingeäschert und das Gewicht der Asche von G in Abzug gebracht, so entspricht die Differenz der Menge der Rohfaser. Sie besteht im Wesentlichen aus Cellulose, enthält aber auch alle jene Bestandtheile der Pflanzenfaser, welche in den angewandten Menstruen unlöslich sind, also hauptsächlich incrustirende Substanzen, Lignin, Korkstoff etc.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0078-1
DFG

e) Rohasche.

Man erhält sie durch Einäschern von 5 *gr* lufttrockener Substanz in einer Platinschale unter Beobachtung der bei der Aschenanalyse (Seite 37) angegebenen Vorsichtsmassregeln.

Die grösste Schwierigkeit beim Veraschen bereiten zuckerhaltige Substanzen, Bierwürze u. dgl., welche sich unter Schmelzen aufblähen. In diesem Falle bleibt nichts übrig, als die gebildete schwammige Kohle mit einem Pistill vorsichtig zu zerdrücken, wobei man das Anhaftende mit einer steif geschnittenen Federfahne nach Möglichkeit entfernt, und dann das Erhitzen fortzusetzen, bis die Asche weiss — bei stark eisenhältigen Substanzen gelb bis roth — erscheint.

Die so erhaltene Menge der Rohasche entspricht nicht genau der Summe der in der Probe enthaltenen Mineralsalze, sondern ist um das Gewicht des etwa vorhandenen Sandes und der bei der Verbrennung der organischen Substanz gebildeten Kohlensäure vermehrt.

Auf eine Bestimmung dieser beiden Bestandtheile wird in der Regel verzichtet.

f) Stickstofffreie Extractivstoffe.

Unter diesem Namen begreift man alle jene Bestandtheile der Futtermittel, welche nach Abzug der bereits bestimmten noch übrig bleiben. Hierher gehören ausser Zucker, Stärkemehl und anderen Kohlehydraten noch eine Reihe von Körpern, welche chemisch nicht genau charakterisirt sind.

Man erfährt ihre Menge aus der Differenz. Bezeichnet man die in Procenten ausgedrückte Summe von Wasser, Fett, Protein, Holzfaser und Asche mit S und die zu ermittelnden Extractstoffe mit E, so ist

$$E = 100 - S$$

K. und k. Hofbuchdruckerei Karl Prochaska in Teschen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0079-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0080-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0081-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0082-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0084-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-9620-p0085-0
DFG