

II

61.247

WIESSMANN

Agrikulturchemisches Praktikum

Quantitative Analyse

Biblioteca USV LASI



Verlag von PAUL PAREY in Berlin.

Agrikulturchemisches Praktikum

Quantitative Analyse -

Biblioteca UȘV IAȘI

Agrikulturchemisches Praktikum

Quantitative Analyse

Indrumata practice de agrochimie - analiza cantitativa

Zum Gebrauche für Studierende der Agrikulturchemie, *tativa*
Land- und Forstwirtschaft sowie Naturwissenschaften

von

Dr. Hans Wiessmann,

Privatdozent für Agrikulturchemie an der Landesuniversität
und Vorsteher der wissenschaftlichen Abteilung an der
Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Rostock i. Mecklbg.



Mit 95 Textabbildungen.



BERLIN
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY

Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen
SW 11, Hedemannstraße 10 u. 11

1926

Alle Rechte, auch das der Übersetzung vorbehalten.

Biblioteca UȘV IASI

Vorwort.

Die zunehmende Bedeutung, welche die Agrikulturchemie für die Land- und Forstwirtschaft sowie Naturwissenschaften gewonnen hat, macht es notwendig, daß sich der Studierende dieser Fächer heute mehr als früher mit den agrikulturchemischen Arbeitsmethoden vertraut macht. Da ein diesbezügliches Praktikum bisher fehlt, glaube ich einem Bedürfnis zu entsprechen, wenn ich im vorliegenden Lehrbuche die wichtigsten Verfahren zusammenstelle.

Die Anordnung des Stoffes erfolgte derart, daß ein Können in der quantitativen Analyse nicht vorausgesetzt wird. Es wurden deshalb die allgemeinen Vorgänge, wie Wägen, Abmessen, Filtrieren usw., welche die Grundlage der quantitativen Analyse bilden, besonders ausführlich behandelt. Aus demselben Grunde habe ich mich in den beiden ersten Abschnitten nicht allein auf die agrikulturchemischen Untersuchungsmethoden beschränkt, sondern von den rein-chemischen Analysenmethoden auch jene mit aufgenommen, welche ich zum Verständnis und Erlernen der erstgenannten für notwendig hielt.

Als Wertigkeitsbezeichnung wurde die von K. A. Hofmann in seinem „Lehrbuche für anorganische Chemie“ eingeführte Nomenklatur übernommen, welche bereits in den Lehrbüchern von Stock-Stähler sowie A. Gutbier Aufnahme gefunden hat.

Dem Zweck des vorliegenden Praktikums entsprechend, wurde nur eine beschränkte Auswahl der Analysenmethoden gebracht. Die elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des Bodens konnte nicht berücksichtigt werden, um den Umfang des Buches nicht zu vergrößern. Sind für bestimmte Verfahren vom Verbande Landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche besondere Vereinbarungen getroffen worden, so wurden diese berücksichtigt.

Für Studierende, welche sich mit den agrikulturchemischen Untersuchungsmethoden eingehender befassen wollen, sei auf folgende Werke verwiesen: F. Barnstein, Futterstoffe in Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. 2. 7. Aufl. Berlin 1922. J. Springer. — Chr. Barthel, Die Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten. 3. Aufl. Berlin 1920. Paul Parey. — O. Böttcher - F. Barnstein, Künstliche Düngemittel in Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. 2. 7. Aufl. Berlin 1922. J. Springer. — E. Haselhoff, Boden in Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. 2. 7. Aufl. Berlin 1922. J. Springer. — J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe. 5. Aufl. Berlin 1923 u. 1925/26. Paul Parey. — G. Metge, Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker. 2. Aufl. Halle 1926. W. Knapp. — E. A. Mitscherlich, Bodenkunde für Land- und Forstwirte. 4. Aufl. Berlin 1923. Paul Parey. — W. Morres. Praktische Milchuntersuchung. 4. Aufl. Berlin 1925. Paul Parey. — Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten, Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. 6. Aufl. Braunschweig 1925. F. Vieweg & Sohn. — F. Wahnschaffe und F. Schuecht, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung. 4. Aufl. Berlin 1924. Paul Parey.

Den Herren Professoren Dr. E. A. Mitscherlich und Dr. H. Neubauer, welche mir zu ihren Methoden über die Feststellung des Düngungsbedürfnisses der Böden wertvolle Ratschläge gegeben haben, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Zu Dank bin ich auch der Verlagsbuchhandlung Paul Parey verbunden für das Entgegenkommen bei der Drucklegung und für die Ausstattung des Buches.

Rostock i. Mecklbg., Ostern 1926.

H. Wiessmann.

Inhalt.

Gewichtsanalytische Bestimmungen unter besonderer Berücksichtigung der Düngemittel . .	Seite
Wage und Wägen	1
Abmessen von Flüssigkeiten	8
Herstellung von Lösungen	11
Fällen von Niederschlägen	17
Filtrieren, Dekantieren und Auswaschen der Niederschläge	18
Trocknen und Glühen der Niederschläge	23
Eindampfen und Kochen von Flüssigkeiten	29
Bestimmung des Chlors in einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid	31
Bestimmung der Schwefelsäure im Kaliumsulfat	33
Bestimmung der Kieselsäure in einer Lösung von Natriumsilikat (Natron- Wasserglas)	34
Bestimmung der Phosphorsäure in einer wässrigen Lösung von Natrium- phosphat als Magnesiumpyrophosphat	36
Bestimmung der Phosphorsäure in sekundärem Kalziumphosphat als Phosphormolybdänsäureanhydrid	38
Bestimmung der Phosphorsäure in sekundärem Kalziumphosphat als Ammoniumphosphormolybdat nach N. v. Lorenz	39
Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure im Superphosphat	42
Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl nach M. Popp	45
Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Thomasmehl	48
Bestimmung der Kohlensäure im kohlensauen Kalk	49
1. Gasvolumetrische Bestimmung der Kohlensäure nach C. Scheibler	49
2. Gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure nach Fresenius-Classen	53
Bestimmung des Aluminiums in einer Lösung von Aluminiumsulfat	57
a) Fällung mit Ammoniak	57
b) Fällung mit Ammoniumnitrit	58
Bestimmung des Eisens in einer wässrigen Lösung von Eisen(2)- ammoniumsulfat	59
a) Fällung mit Ammoniak	59
b) Fällung mit Ammoniumnitrit	60
Bestimmung von Eisen und Aluminium in einer wässrigen Lösung von Eisen(2)-ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat	60
Bestimmung des Kalziums in einer Lösung von Kalziumchlorid	61
Bestimmung des Magnesiums in einer wässrigen Lösung von Magnesium- sulfat nach B. Schmitz	62
Trennung von Kalzium und Magnesium im Mergel unter gleichzeitiger Bestimmung des unlöslichen Rückstandes, sowie des Eisens und Aluminiums	62

Bestimmung des Kaliums in kalihaltigen Düngemitteln	65
1. Bestimmung des Kaliums als Kaliumhexachloroplateat (Kaliumplatinchlorid)	65
2. Bestimmung des Kaliums als Kaliumperchlorat	68
Bestimmung des Kupfers in einer Lösung von Kupfersulfat	69

Maßanalytische Bestimmungen unter besonderer Berücksichtigung der Düngemittel

Meßgefäße	73
Maß- oder Titerflüssigkeiten	75
Urtitersubstanz	76
Einteilung der Maßanalyse	77
A. Azidimetrie und Alkalimetrie	77
Indikatoren	80
Darstellung von chemisch reinem Natriumkarbonat als Urtitersubstanz	81
Herstellung einer $n/2$ -Schwefelsäure	85
Bereitung und Titerstellung einer empirischen, ungefähr $n/2$ -Schwefelsäurelösung	87
Herstellung einer $n/10$ -Schwefelsäure	89
Herstellung einer $n/2$ -Salzsäure	90
Herstellung einer $n/10$ -Salzsäure	91
Herstellung einer $n/2$ -Natronlauge	92
Herstellung einer empirischen, ungefähr $n/2$ -Natronlauge	93
Herstellung einer $n/10$ -Natronlauge	93
Gehaltsbestimmung von Salpetersäure	93
Bestimmung des Kaliumhydroxydgehalts einer wässrigen Kalilauge	94
Bestimmung der basisch wirkenden Stoffe im Düngekalk nach O. Foerster	95
Bestimmung von Kalziumoxyd bzw. -hydroxyd in einem Kalkdüngemittel	97
Bestimmung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak nach der Destillationsmethode	98
Bestimmung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak mit Hilfe von Formaldehyd	103
Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter	104
1. Reduktion des Salpeters in saurer Lösung nach K. Ulsch	104
2. Reduktion des Salpeters in alkalischer Lösung	106
3. Reduktion des Salpeters in neutraler Lösung nach Th. Arnd	106
Bestimmung des Stickstoffs in organischen Stickstoff- düngern (Horn-, Blutmehl usw.) nach Kjeldahl	107
Bestimmung des Stickstoffs im Kalkstickstoff	110
Bestimmung des Stickstoffs in Harn und Jauche	110
Bestimmung von Gesamtstickstoff in Stoffen, welche organisch gebundenen Stickstoff und Salpeter-Stickstoff nebeneinander enthalten	111
1. Methode von M. Jodlbauer	111
2. Methode von O. Foerster	113
B. Oxydations- und Reduktionsmethoden	113
Permanganatmethoden	113
Herstellung einer $n/10$ -Oxalsäurelösung	114

Herstellung einer n_{10} -Kaliumpermanganatlösung	116
Bereitung und Titerstellung einer empirischen Kaliumpermanganatlösung	118
Bestimmung des Eisens in Eisen(2)-ammoniumsulfat (Mohrsches Salz)	120
Bestimmung des Eisens in einer Eisen(3)-chloridlösung	121
C. Fällungsmethoden	122
Bestimmung des Chlors in Chloriden nach J. Volhard	122
Herstellung einer n_{10} -Silbernitratlösung	123
Herstellung einer n_{10} -Ammoniumrhodanidlösung	124
Bestimmung von Chlor in Natriumchlorid nach J. Volhard	125
Bestimmung von Chlor in Natriumchlorid nach Fr. Mohr	126

Untersuchung der Erntesubstanzen 127

Probeentnahme und Vorbereitung der Erntesubstanz	127
Bestimmung der Trockensubstanz	131
Veraschung der Pflanzensubstanz	132
Bestimmung des Sandes	133
Bestimmung der Phosphorsäure	134
a) Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat nach N. v. Lorenz	135
b) Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid	135
c) Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat	136
Bestimmung von Kalzium und Magnesium	137
Bestimmung von Kalium und Natrium	139
Bestimmung des Stickstoffs	142
Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe mit Hilfe der Polarisationsmethode	144
Erzeugung von polarisiertem Licht. Polarisationsapparat. Saccharimeter	144
Bestimmung des Zuckers nach A. Herzfeld	154
Bestimmung des Wassergehaltes der Zuckerrüben	156
Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffel durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes	157
1. Die Reimannsche Wage	157
2. Die Parowsche Wage	160
Mittlerer Gehalt einiger Kulturpflanzen an Wasser, Stickstoff und Aschenbestandteilen in Prozenten	163

Untersuchung des Stalldüngers 165

Probeentnahme	165
Bestimmung des Stickstoffs	165
Bestimmung von Phosphorsäure, Kalzium, Magnesium und Kalium	166
Mittlere Zusammensetzung des Stalldüngers	166

Untersuchung der Futtermittel 167

Vorbereitung der Futtermittel zur Untersuchung	168
Bestimmung des Wassers	169
Bestimmung der Asche	170
Bestimmung des Rohproteins	171
Bestimmung des Rohfettes	172

	Seite
Bestimmung des Rohfettes in Melassefuttermitteln	175
Bestimmung der Rohfaser	176
Berechnung der stickstofffreien Extraktstoffe	178
Bestimmung des Gesamtzuckers im Melassefutter	179
Polarimetrische Stärkebestimmung in Kartoffeln und Getreiden nach E. Ewers	185
Mittlerer Gehalt von Futtermitteln an Rohnährstoffen in Prozenten	190
Untersuchung der Milch	193
Zusammensetzung der Milch	193
Die natürlichen Einflüsse auf die Zusammensetzung, insbesondere auf den Fettgehalt der Milch	194
Milchfehler	195
Probeentnahme	196
Stallprobe	198
Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem Laktodensimeter	198
Bestimmung der Trockensubstanz	201
Bestimmung des Fettgehaltes nach Röse-Gottlieb	201
Bestimmung des Fettgehaltes nach N. Gerber	203
Bestimmung des Säuregrades nach Soxhlet und Henkel. Alkoholprobe	206
Nachweis zur Erkennung von gekochter und pasteurisierter Milch	207
Berechnung des Fettgehaltes, der Trockensubstanz und des spezifischen Gewichtes der Milch	208
Berechnung des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz, des Fettgehaltes der Trockensubstanz und des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz	209
Verfälschung und Beurteilung der Milch	210
Nachweis von Konservierungsmitteln	214
Untersuchung des Bodens	218
Entnahme von Bodenproben	219
Vorbereitung der Bodenprobe zur Untersuchung	221
Mechanische Bodenanalyse	222
Bestimmung der Trockensubstanz des Bodens	227
Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Bodens	228
Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes oder Volumgewichtes des Bodens	230
Bestimmung des Porenvolumens des Bodens	231
Bestimmung der Wasserkapazität des Bodens	232
Bestimmung der Hygroskopizität des Bodens nach E. A. Mitscherlich	233
Bestimmung der an Erdalkalien (Kalzium und Magnesium) gebundenen Kohlensäure des Bodens	239
Bestimmung des Humus im Boden durch Glühen	240
Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes des Bodens nach M. Dennstedt	241
Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Boden	251
Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Boden durch Ausziehen mit Salzsäure	252
Herstellung des Bodenauszugs mit 10%iger Salzsäure	252
Bestimmung der Phosphorsäure im salzsauren Bodenauszug	254
Bestimmung des Kalziums und Magnesiums im salzsauren Bodenauszug	255
Bestimmung des Kaliums im salzsauren Bodenauszug	258
Chemische Zusammensetzung einiger Bodenarten	260
Wesen und Bestimmung der Bodenreaktion	260
Wesen der hydrolytischen Azidität	261
Bestimmung der hydrolytischen Azidität	263

	Seite
Wesen der Austauschazidität	263
Bestimmung der Austauschazidität nach Daikuhara	265
Qualitativer Nachweis der Austauschazidität nach Comber	266
Wesen der Neutralsalzzersetzung	267
Wesen der aktiven oder aktuellen Azidität	268
Herstellung des Bodenzuges zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (p_H)	271
Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach dem kolorimetrischen Verfahren mit Hilfe von Testlösungen nach S. P. L. Sørensen	273
Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) nach dem kolorimetrischen Verfahren ohne Zuhilfenahme von Testlösungen nach L. J. Gillespie	279
Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) nach dem kolorimetrischen Verfahren ohne Zuhilfenahme von Testlösungen mit dem Keilapparat von N. Bjerrum-O. Arrhenius	282
Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens	285
Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens für Stickstoff, Kali und Phosphorsäure mit Hilfe 1%iger Zitronensäure	285
Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens für Kali und Phosphorsäure nach H. Neubauer und W. Schneider	288
Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens für Stickstoff, Kali und Phosphorsäure nach E. A. Mitscherlich	297
Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens für Kalk nach H. R. Christensen	312
Anhang	315
Atomgewichte der Elemente (Tabelle I)	315
Dichte und Prozentgehalt von wässriger Salzsäure bei 15°/4° nach Lunge und Marchlewsky (Tabelle II)	316
Dichte und Prozentgehalt von Salpetersäure bei 15°/4° nach Lunge und Rey (Tabelle III)	316
Dichte und Prozentgehalt von Schwefelsäure bei 15°/4° nach Lunge und Isler (Tabelle IV)	317
Dichte und Prozentgehalt von Natronlauge und Kalilauge bei 15° (Tabelle V)	318
Dichte und Prozentgehalt wässriger Ammoniaklösungen bei 15°/4° nach Lunge und Wiernik (Tabelle VI)	318
Konzentration der gebräuchlichen Reagenzien	319
Sachregister	320

Berichtigungen.

Auf Seite 62 muß es bei der Bestimmung des Magnesiums heißen: mit etwa 20 ccm einer warmen 25%igen Natriumphosphatlösung.

S. 103. Nach der neuerdings vom Verbands Landwirtschaflicher Versuchstationen herausgegebenen Vorschrift genügen zur Formaldehyd-Titration von Ammoniumsalzen für eine wässrige Lösung, entsprechend 1 g Substanz, 5 ccm Formalin.

Gewichtsanalytische Bestimmungen unter besonderer Berücksichtigung der Düngemittel.

Bei der Gewichtsanalyse wird der zu bestimmende Stoff in eine geeignete Verbindung übergeführt und gewogen.

Es seien zunächst die wichtigsten, zur Ausführung der Gewichtsanalyse notwendigen Apparate und Gegenstände, sowie die häufigsten Handhabungen besprochen. Vor jeder Analyse ist das Einschlägige, hier Gesagte genau durchzulesen, bis sich der Studierende damit vollkommen vertraut gemacht hat.

Wage und Wägen.

Zur Gewichtsanalyse wird in erster Linie die analytische Wage (Abb. 1) benutzt, d. i. ein zweiarmiger, beiderseits gleichlanger Hebel, an dessen Enden die Wageschalen aufgehängt sind. Als Unterstützung des Wagebalkens dient eine Schneide aus Achat; ebenso ruhen die Aufhängevorrichtungen der Wageschalen auf Schneiden. Die Schneiden liegen zu einander parallel und in einer Ebene. Um sie

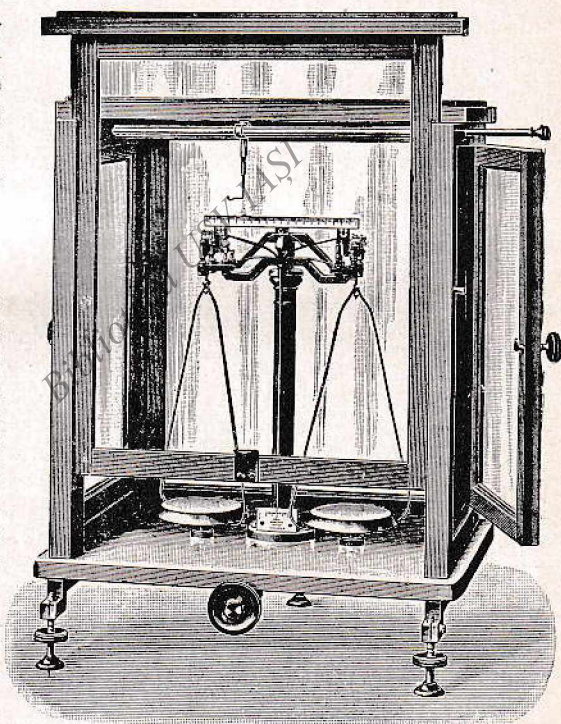


Abb. 1. Analysenwage.

vor Abnutzung zu sichern, wird die Wage bei Nichtgebrauch vermittle eines besonderen Mechanismus „arretiert“. Im arretierten Zustand liegt der Wagebalken auf festen Stützen und zwar so, daß

die Schneiden frei schweben. Die Arretierung wird durch einen vorne angebrachten Knopf oder durch eine seitliche Kurbel ausgelöst; dadurch wird ein Exzenter gedreht, der eine in der Wagensäule geführte Stange bewegt. Diese Stange hebt den Wagebalken aus seinen Stützen, so daß dieser und ebenso die Wageschalen auf die Schneiden zu liegen kommen. Der Wagebalken schwingt nun frei hin und her; ein mit ihm verbundener Zeiger spielt auf einer mattweißen Skala. Die einzelnen Teilstriche der Skala versehe man mit Ziffern. Man bezeichne den Mittelstrich entweder mit 0 oder mit 10. Im ersten Fall hat man zwischen zehn linken oder negativen und zehn rechten oder positiven Teilstrichen zu unterscheiden; im zweiten Fall geht die Bezifferung fortlaufend von 0—20; sie hat den Vorteil, daß die Vorzeichen wegfallen.

Die Wage ist auf einer Glas- oder Marmorplatte festgemacht, die auf drei Stellschrauben ruht. Mit Hilfe dieser drei Schrauben wird die Wage genau horizontal eingestellt. Zu diesem Zwecke hängt hinter der Wagensäule ein Lot, das bei horizontaler Lage der Wage genau über einer auf der Unterlage fest angebrachten Spitze einspielt.

Die Wage ist zum Schutze gegen äußere Einflüsse mit einem Glaskasten umgeben. Die Vorderseite des Gehäuses ist zu einer Schiebetür ausgebildet, die durch eine Schnappvorrichtung gehalten wird. Außerdem kann das Gehäuse durch zwei Seitentüren geöffnet werden.

Der Wagebalken trägt eine Einteilung, die ihren Nullpunkt entweder am linken Ende oder in der Mitte des Balkens trägt. Diese Einteilung umfaßt 10 Teile mit je 10 bzw. 5 Zwischenteilen. Durch die rechte Seitenwand der Wage geht in einer Führung ein Stab, vermittle dessen man, ohne das Glasgehäuse der Wage zu öffnen, ein hufeisenförmig gebogenes Platindrahtgewicht (Reiter) auf den eingeteilten Wagebalken aufsetzen und von ihm abheben kann. Trägt die Einteilung in der Mitte des Wagebalkens ihren Nullpunkt, so hat der Reiter ein Gewicht von 10 mg. Dieses Gewicht übt er bei der Wägung aus, wenn er auf dem letzten Teilstrich des Wagebalkens (Teilstrich 10) sitzt. Setzt man den Reiter aber auf den Teilstrich 1, so beträgt die Länge des Hebelarmes, an dem er nun wirkt, nur $\frac{1}{10}$ des ganzen Hebelarmes; der Reiter übt dann dieselbe Wirkung aus wie ein Gewicht von $\frac{1}{10} \cdot 10 \text{ mg} = 1 \text{ mg}$ auf der Wageschale; auf dem Teilstrich 3,6 gibt er ein Gewicht von $\frac{3,6}{10} \cdot 10 \text{ mg} = 3,6 \text{ mg}$ an usw. Der Teilstrich,

auf dem der Reiter sitzt, gibt also ohne weiteres sein wirksames Gewicht in Milligramm und Zehntelmilligramm an. Geht die Einteilung des Wagebalkens von seinem linken Ende aus, so benutzt man einen Reiter mit einem Gewicht von 5 mg. Dabei ist die Wage im Gleichgewicht, wenn der Reiter am linken Ende des Wagebalkens, also auf Teilstrich 0 sitzt. Auch hier geben die ganzen Teilstriche

das wirksame Gewicht des Reiters in Milligramm und die Zwischenteilstriche das Gewicht in Zehntelmilligramm an.

Die zum Wägen benutzten Gewichte bestehen aus Metall, und zwar wird Platin für die Stücke unter 1 g und Messing für die größeren Stücke verwendet. Das Messing ist vergoldet oder platinirt. Die Stücke von 1 g und darüber haben die gewöhnliche Form eines Zylinders mit einem Knopf zum Anfassen. Die Bruchgramme bestehen aus quadratischem Platinblech mit einer zum Anfassen dienenden aufgebogenen Ecke. Die Gewichte sind zu einem Satz zusammengestellt und werden in einem Kästchen aufbewahrt. Der Gewichtssatz beginnt mit einem Gewicht von 100 g oder höchstens 200 g; stärkere Belastungen vertragen die Analysenwagen nicht. Auf den Bruchgrammen ist die Höhe ihres Gewichts in Milligramm angegeben. Ein Gewichtssatz enthält Stücke von 500, 200, 100, 50 und 10 mg. Geringere Gewichtsmengen werden meist mit dem Reiter festgestellt.

Die Aufstellung der Wage geschieht auf einem starken Tisch oder Wandkonsol in einem säurefreien Raum (Wägezimmer). Die Wage darf, um sie vor Wärmebestrahlung zu schützen, nicht in unmittelbarer Nähe eines Ofens oder Heizkörpers stehen und nicht von Sonnenstrahlen getroffen werden. Die Reinigung erfolgt mit Pinsel und trockenem Leinen, niemals mit Leder oder Baumwollstoff.

Vor jeder Wägung ist der Nullpunkt der Wage zu bestimmen, d. i. jener Punkt der Skala, von dem aus der Zeiger um gleichviel nach links und rechts ausschlägt. Der Nullpunkt fällt meist nicht mit der Skalamitte zusammen. Um ihn zu bestimmen, löst man die Arrangierung langsam aus und läßt die Wage schwingen. Sind die Schwingungen ruhig und gleichmäßig geworden, so beobachtet man eine ungerade Zahl aufeinanderfolgender Ausschläge, 3 oder 5, und berechnet daraus den Nullpunkt oder die Ruhelage des Zeigers wie folgt:

Ist der Mittelstrich der Skala mit 10 bezeichnet, so addiert man alle Ablesungen auf der einen Seite, ebenso alle Schwingungen auf der anderen Seite, bildet das Mittel aus jeder Summe und aus beiden Mitteln wieder das Mittel.

Beispiel: Umkehrpunkte des Zeigers

	2,8	
		18,1
	3,0	
		17,9
	3,2	
Mittel:	3,0	18,0
Nullpunkt:	$\frac{3,0 + 18,0}{2} = \frac{21,0}{2} = 10,5$	

Ist der Mittelstrich mit 0 bezeichnet, so werden die linken Striche mit negativem und die rechten Striche mit positivem Vorzeichen versehen; im übrigen wird wie oben verfahren.

Beispiel: Umkehrpunkte des Zeigers.

$$\begin{array}{rcl}
 & - 7,2 & \\
 & & + 8,1 \\
 & - 7,0 & \\
 & & + 7,9 \\
 & - 6,8 & \\
 \text{Mittel: } & \frac{- 7,0}{} & \frac{+ 8,0}{} \\
 \text{Nullpunkt: } & \frac{- 7,0 + 8,0}{2} & = + 0,5
 \end{array}$$

In unserem Beispiele liegt also der Nullpunkt einen halben Teilstrich rechts vom Skalamittelpunkt.

Sollte der Nullpunkt stark von der Mitte der Skala abweichen, so muß eine Regulierung der Wage vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke sind am Wagebalken Schraubchen angebracht, die sich auf einem feinen Gewinde bewegen lassen. Je nachdem man diese Schraubchen nach der Mitte zu oder von ihr wegbewegt, wird der Ausschlag des Zeigers nach der Seite des bewegten Schraubchens hin geringer oder größer. Man fasse diese Schraubchen nicht mit der Hand an, sondern bewege sie mit dem Gabelarm einer Pinzette.

Nach der Bestimmung des Nullpunktes bringt man den zu wägenden Gegenstand auf die linke Wageschale und legt auf die rechte Wageschale so viele Gewichte und verschiebt den Reiter so lange, bis der aus 3 oder 5 Ausschlägen ermittelte Ruhepunkt des Zeigers mit dem zuvor bestimmten Nullpunkt zusammenfällt.

Beim Wägen ist folgendes zu beachten:

Man fasse die Gewichte niemals mit den Fingern, sondern immer nur mit einer Pinzette an.

Man stelle die Gewichte immer auf die rechte und den zu wägenden Gegenstand auf die linke Wageschale.

Man öffne nur ausnahmsweise die vordere Schiebetür. Die Aufbringung des zu wägenden Gegenstandes und der Gewichte erfolge durch die Seitentüren. Die Aufsetzung des Reiters auf den Wagebalken und somit die endgültige Wägung geschehe nur bei geschlossenen Türen, um Störungen durch Luftströmungen auszuschließen.

Die Ausschläge der Wage dürfen nicht zu klein sein; sie betragen am besten zwischen 5 und 10 Teilstrichen.

Die Wage muß ruhig schwingen; die Schalen dürfen nicht pendeln; anderenfalls muß die Wage wieder arretiert werden.

Man belaste und entlaste die Wage niemals, ohne sie vorher arretiert zu haben.

Man arretiere die Wage möglichst, wenn sich der Zeiger dem Nullpunkt nähert.

Die zu wägenden Gegenstände müssen die gleiche Temperatur haben, die in der Wage herrscht. Erhitzte Gefäße müssen, bevor man sie wägt, im Exsikkator (s. Seite 28) erst abkühlen.

Man schreibe das festgestellte Gewicht nach den Lücken im Gewichtssatze auf und prüfe die Richtigkeit der Aufzeichnung nochmals beim Abnehmen der Gewichte von der Wageschale.

Die abzuwägende Substanz darf nicht unmittelbar auf die Wageschale gebracht werden.

Das Abwägen der zur Analyse notwendigen Substanz erfolgt meist in einem Wägegläschen, d. i. ein mit einem eingeschliffenen Stopfen versehenes Glasgefäß (Abb. 2).

Dasselbe wird zunächst mit Wasser gereinigt, in einem Lufttrockenschrank (s. Seite 26) bei 105° getrocknet und in einem Exsikkator $\frac{3}{4}$ Stunden lang unbedeckt erkalten gelassen. Dann bringt man die abzuwägende Substanz, die vorher in einer Reibschale fein gepulvert und gut gemischt worden ist, in das Wägegläschen, schließt dasselbe und bestimmt das Gewicht von Wägeglas und Substanz. Hierauf gibt man aus dem Wägegläschen eine kleine, zur

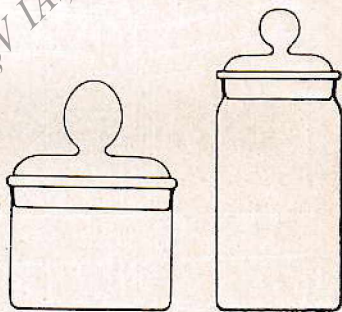


Abb. 2. Wägegläschen.

Analyse ausreichende Menge in ein neben der Wage stehendes Gefäß, in welchem die Substanz weiter verarbeitet wird. Beim Ausschütten darf keine Substanz verstäuben; man hält zweckmäßig das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Gefäß schwach geneigt und dreht das darüber gehaltene, offene Wägegläschen etwas hin und her. Ist auf diese Weise die gewünschte Menge Substanz in das Gefäß übergeführt, so wird das Wägegläschen wieder geschlossen und zurückgewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen ergibt sich das Gewicht der zur Analyse benutzten Substanzmenge.

Zum Abwägen größerer Substanzmengen bedient man sich häufig auch eines sogenannten Schiffchens, d. i. eine aus Glas, Aluminium-

blech und dgl. angefertigte, längliche Schale, welche vorne offen ist, damit man die abgewogene Substanz leicht ausschütten kann (Abb. 3). Zur Überführung der letzten Substanzreste in das Aufnahmegefäß spült man das Schiffchen mit Wasser aus, sofern nicht schon die Säuberung mit Hilfe eines feinen Haarpinsels genügt.

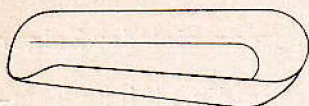


Abb. 3. Wägeschiffchen aus Aluminium.

In agrikulturchemischen Laboratorien wird zum Einwägen von Dünge- und Futtermitteln häufig die Machsche Wage (Abb. 4) benutzt, welche gegenüber der

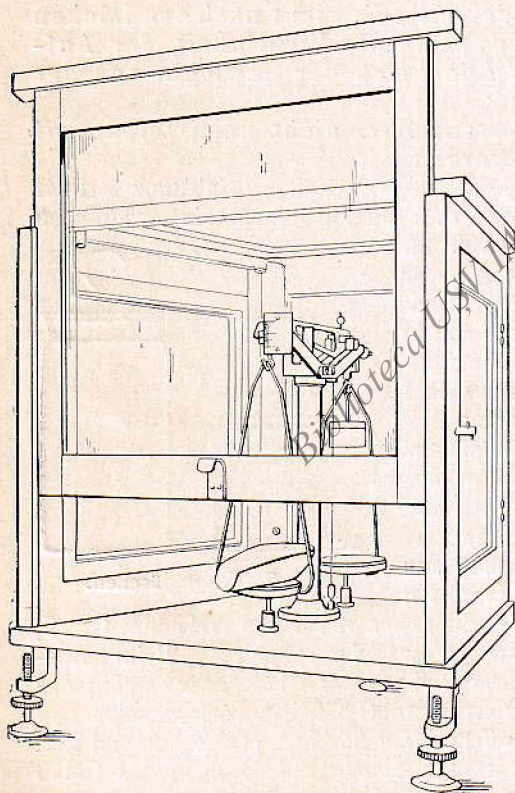


Abb. 4. Machsche Wage.

analytischen Wage schnelleres Abwägen ermöglicht und doch für den angegebenen Zweck ausreichend empfindlich ist; sie wägt auf 1 Milligramm genau.

Die Wage ist ungleicharmig; die Längen der Hebelarme verhalten sich wie 10:1; es handelt sich also um eine Art umgekehrter Dezimalwage. Der Wagebalken geht von vorne nach hinten. Die am vorderen, langen Balkenarm hängende Wageschale dient zur Aufnahme der in Schiffchen oder anderen Gefäßen abzuwägenden Substanz, die hintere Schale zum Auflegen der Gewichte. Im Scheitel des Bügels der hinteren Schale hängt eine Tarierkapsel, welche mit Schrotkügelchen gefüllt wird und dem Leergewicht des Schiffchens das Gleichgewicht hält. Die genaue Einstellung des Gleichgewichts erfolgt mit Hilfe eines am hinteren Hebelarm

auf einem Schraubengewinde drehbaren Laufgewichtes. Bei Arretierung der Wage legen sich zwei zapfenförmige Verlängerungen, die am Gehänge der hinteren Schale in der Richtung der Schneide angebracht

sind, auf Fortsätze des Balkenträgers, so daß die Gesamtlast der Gewichtsschale auf diesem ruht. Außerdem werden Pendelschwingungen der beiden Schalen durch unterhalb derselben angebrachte Beruhigungsfedern aufgehoben. Ein am vorderen Hebelarm angebrachter Zeiger spielt auf einer vertikalen Skala.

Der Wägungsvorgang gestaltet sich folgendermaßen: Man legt auf die hintere Wageschale das zehnfache Gewicht der abzuwägenden Menge. Dann löst man die Arretierung; dadurch senkt sich die Beruhigungsfeder der vorderen Wageschale, während die hintere Schale auf der Stütze liegen bleibt. Hierauf bringt man in das auf die vordere

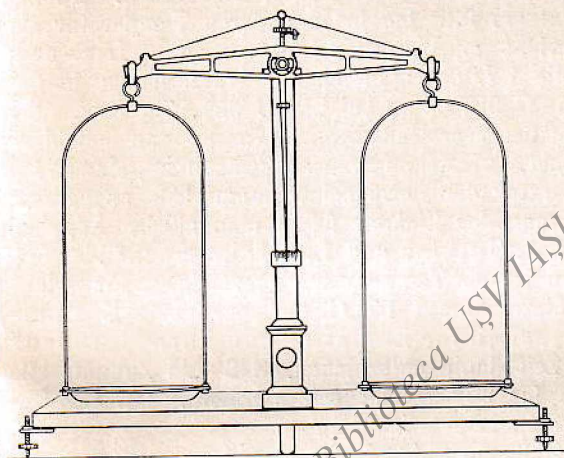


Abb. 5. Technische Präzisionswage.

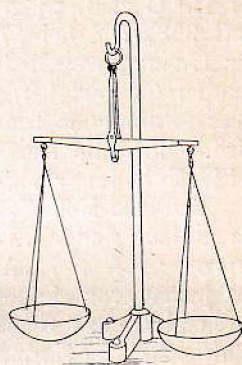


Abb. 6. Handwage.

Wageschale gelegte Schiffchen die abzuwägende Substanz. Die Wage ist im Gleichgewicht, wenn das Gewicht der Substanz gleich $\frac{1}{10}$ des auf der hinteren Schale befindlichen Gewichtes ist. Ein plötzliches Belasten und Entlasten der beiden Schalen ist belanglos und kann ohne Schaden vorgenommen werden.

Sollen gröbere Wägungen ausgeführt werden, so bedient man sich der technischen Präzisionswage (Abb. 5); sie ist mit Arretierung und abnehmbaren Hartgummi- oder Messingschalen versehen. Natürlich bringt man auch hier die Substanz nicht direkt auf die Wageschale, sondern bedient sich eines Gefäßes, das man mit Bleischrot austariert. Man kann mit der Wage auf einige Milligramme genau wägen.

Für Gewichtsmengen bis etwa 100 g verwendet man auch häufig die Handwage mit Hornschalen (Abb. 6), die auf Zentigramme genau zu wägen gestattet.

Abmessen von Flüssigkeiten.

Zum Abmessen von Flüssigkeiten dienen Meßgefäße.

Die Maßeinheit bildet das „wahre“ Liter, das ist der Raum, den 1 kg reines Wasser, in der Luftleere gewogen, bei seiner größten Dichte ($+ 4^{\circ}\text{C}$) unter dem Drucke von 760 mm einnimmt. In der Luft mit Messinggewichten gewogen, beträgt das Gewicht eines wahren Liters Wasser infolge des Luftauftriebes nicht 1000 g, sondern 998,94 g. Würde man also 998,94 g Wasser von der Temperatur von 4°C in der Luft von 4°C mit Messinggewichten abwägen, so würde die abgewogene Menge Wasser den Raum von 1 Liter einnehmen. Infolge der Ausdehnung des Wassers füllt bei jeder anderen Temperatur als 4°C ein geringeres Gewicht an Wasser den Raum von 1 Liter aus; bei 15°C z. B. wiegt die 1 Liter entsprechende Wassermenge in der Luft 998,07 g, bei $17,5^{\circ}\text{C}$ 997,65 g, bei 20°C 997,17 g usw. Bei der Eichung von Meßgefäßen verwendet man Wasser von beliebiger Temperatur und berechnet, wieviel davon abzuwägen ist, damit bei einer bestimmten Temperatur der gewünschte Rauminhalt abgegrenzt wird. Über die Ausführung der Eichung findet man nähere Angaben bei W. Schlösser¹⁾ und A. Gutbier und L. Birckenbach²⁾.

Auf den Meßgefäßen ist die Temperatur eingezeichnet, für welche sie geeicht sind, d. i. bisher meist 15°C , die sogenannte Normaltemperatur. Der „Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen“ hat jedoch vor einiger Zeit dahin entschieden, daß „in Zukunft alle maßanalytischen Gefäße für 20° geeicht sein werden“, daß also zukünftig 20° als Normaltemperatur gilt.

Früher diente als Maßeinheit das Mohrsche Liter; man verstand darunter das Volumen von 1 kg Wasser bei 15° bzw. $17,5^{\circ}$, in der Luft gewogen und nicht auf den luftleeren Raum bezogen. Ein Mohrsches Liter ist um etwa 2 bzw. 2,4 ccm größer als ein wahres Liter.

Es ist notwendig, daß die in das Meßgerät gefüllte Flüssigkeit zur Zeit der Einstellung auf die Marke die auf dem Meßgefäß angegebene Temperatur hat.

Infolge der Adhäsion bilden die Flüssigkeiten, die Glas benetzen, z. B. Wasser, eine konkave Oberfläche, Meniskus genannt. Die Füllung des Meßgefäßes hat soweit zu erfolgen, daß der tiefste Punkt des Meniskus die Marke eben berührt (Abb. 7). Bei der Einstellung muß sich das Auge in gleicher Höhe mit der Marke befinden. Ist die Flüssigkeit undurchsichtig, wie z. B. Kaliumpermanganatlösung, so ist

1) W. Schlösser, Ztschr. f. angew. Chemie, 1903, Bd. 16, S. 960.

2) A. Gutbier und L. Birckenbach, Praktische Anleitung zur Maßanalyse. Stuttgart 1924, Konr. Wittwer.

der untere Rand des Meniskus nicht zu sehen; hier wird der obere Rand der Flüssigkeit auf die Marke eingestellt.

Als Meßgefäße kommen hauptsächlich in Betracht: Meßzylinder, Meßkolben, Pipetten und Büretten.

Meßzylinder (Abb. 8) sind zylindrische, mit Fuß ausgestattete Standgefäße, die ihrer Länge nach graduiert sind. Man wählt sie zweckmäßig so klein, daß die abzumessende Flüssigkeit möglichst den Zylinder füllt. Meßzylinder mit eingeschlifffenem Stopfen dienen gleichzeitig zum Mischen der Flüssigkeiten. Die Abmessung der Flüssigkeiten in Meßzylindern ist nur von annähernder Genauigkeit.

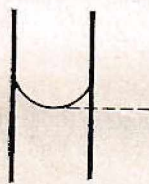


Abb. 7. Meniskus.

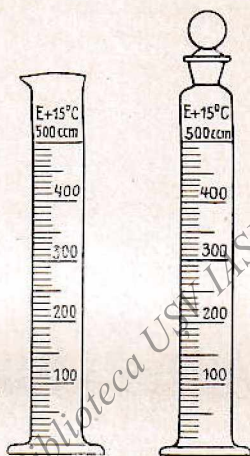


Abb. 8. Meßzylinder.

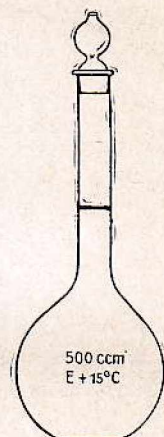


Abb. 9. Meßkolben.

Meßkolben sind bauchige oder zylindrische Gefäße mit langem Halse (Abb. 9), an welchem ringsherum die Marke eingätzt ist. Sie werden in Größen von 50—5000 ccm hergestellt und tragen als Aufschrift die Größe ihres Rauminhalts und die Temperatur, für welche sie geeicht sind. Die meisten Kolben sind auf Einguß eingerichtet, was gewöhnlich durch die Aufschrift eines E angegeben ist. Bei diesen Kolben zeigt die Marke das im Kolben enthaltene Volumen an. Einem auf Einguß geeichten Kolben kann das angegebene Volumen durch Ausgießen nicht genau entnommen werden, da infolge Adhäsion ein Teil der Flüssigkeit an der Innenwand des Kolbens haften bleibt. Zu diesem Zweck dienen auf Ausguß geeichte Kolben, welche als Aufschrift ein A tragen. Man entleert solche Kolben, ebenso Meßzylinder derart, daß man sie immer mehr neigt, bis sie zuletzt fast senkrecht stehen; dann streicht

man 30 Sekunden nach dem zusammenhängenden Ausfluß die Mündung an dem die Füllung aufnehmenden Gefäße ab. Mitunter tragen Kolben zwei Marken; davon bedeutet die untere „auf Einguß“, die obere „auf Ausguß“. Die Meßkolben dienen zur genauen Abmessung größerer Flüssigkeitsmengen und Herstellung von Lösungen.

Kleinere Flüssigkeitsmengen werden mit Hilfe von Pipetten abgemessen. Man unterscheidet Vollpipetten und Meßpipetten.

Die Vollpipetten (Abb. 10) sind Glasröhren mit einer zylindrischen Erweiterung in der Mitte, deren unteres Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist und deren oberes Ende zum Saugen dient. Man füllt sie, indem man sie mit der Spitze in die abzumessende Flüssigkeit taucht und diese mit dem Munde bis über die Marke hoch saugt. Dann verschließt man sofort das obere Ende des Rohres mit dem Zeigefinger und läßt von der eingesaugten Flüssigkeit durch vorsichtiges Lüften des Fingers zunächst wieder soviel ablaufen, bis der untere Meniskus in Augenhöhe mit der Marke zusammenfällt. Zur Entleerung der Pipette bringt man sie über das zur Aufnahme der Lösung dienende Gefäß und läßt nach Entfernung des Zeigefingers ablaufen, indem man die Ablaufspitze mit der Wandung des Aufnahmegefäßes in Berührung hält. Nachdem die Flüssigkeit ausgelaufen ist, wartet man noch 15 Sekunden und streicht dann die Spitze der Pipette an der Gefäßwand ab. Was danach in der Ablaufspitze noch zurückbleibt, wird nicht berücksichtigt, da es bereits bei der Eichung der Pipette



Abb. 10.
Vollpipette.



Abb. 11.
Meßpipette.

in Rechnung gesetzt ist. Man verwendet Pipetten von 1—200 ccm.

Meßpipetten sind zylindrische Glasröhren, die oben zu einem Saugrohr verjüngt und unten zu einer Spitze ausgezogen sind (Abb. 11). Der zylindrische Pipettenkörper ist in Kubikzentimeter und Bruchteile von Kubikzentimetern eingeteilt. Man kann mit der Meßpipette innerhalb ihres Meßbereichs jede beliebige Flüssigkeitsmenge abmessen. Die Füllung und Entleerung erfolgt wie bei den Vollpipetten mit dem Unterschied, daß man nicht ganz, sondern bis zum gewünschten Teilstrich ablaufen läßt. Danach wartet man 15 Sekunden, streicht die Ablaufspitze an der Gefäßwand ab, indem man während des Abstreichens auf die zweite Marke einstellt.

Auf die ebenfalls zum Abmessen von Flüssigkeiten dienenden Büretten kommen wir später zu sprechen (s. Seite 73).

Das Reinigen der Meßgefäße: Die Meßgefäße müssen peinlich sauber gehalten und staubfrei aufbewahrt werden. Meßzylinder und Meßkolben werden am besten bedeckt in Schränken aufgehoben; Pipetten stellt man am zweckmäßigsten auf einem Pipettengestell mit durchlochtem Holzplatten mit dem Saugrohr nach oben auf und stülpt ein Reagenzglas darüber. Man versäume nicht, die Pipetten sofort nach ihrem Gebrauch, sofern sie nicht unmittelbar danach für dieselbe Lösung benutzt werden, mit Wasser auszuspülen.

Die Glaswände der Meßgefäße müssen fettfrei sein; anderenfalls tritt nach dem Auslaufen der Flüssigkeit eine ungleichmäßige Benetzung der Glaswände ein; die Flüssigkeit zieht sich von den fetthaltigen Stellen zurück und bleibt an den fettfreien haften. Dadurch wird das Auslaufen ungenau. Man reinigt fetthaltige Meßgefäße am besten mit einer ungefähr 10%igen wässerigen Kaliumbichromatlösung, zu der man $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ ihres Volumens konzentrierte Schwefelsäure gibt. Mit dieser etwas angewärmten Lösung füllt man die zu reinigenden Meßzylinder und Meßkolben. Pipetten stellt man zweckmäßig in einen Standzylinder von entsprechender Größe, der mit der Lösung angefüllt ist. Man läßt die Lösung kurze Zeit wirken und spült dann die Meßgefäße mit Leitungswasser und schließlich mit destilliertem Wasser nach.

Die Meßgefäße müssen vor dem Gebrauch vollständig trocken sein. Das Trocknen kann man dadurch umgehen, daß man die Gefäße einige Male mit der zu füllenden Flüssigkeit ausspült. Trocknen mit Alkohol und Äther ist nicht zu empfehlen, da diese Flüssigkeiten häufig eine dünne Fetthaut hinterlassen.

Herstellung von Lösungen.

Zu gewichtsanalytischen Arbeiten benötigt man häufig Lösungen bestimmten Prozentgehaltes oder bestimmter Konzentration. Es sei deshalb über die Herstellung derselben einiges gesagt.

Herstellung von Lösungen mit bestimmtem Prozentgehalt: Unter einer v -%igen Lösung eines Stoffes versteht man eine Lösung, welche in 100 g v g des gelösten Stoffes enthält. Es enthalten also z. B. 100 g einer

- 2%igen Kochsalzlösung . . . 2 g Kochsalz,
- 10 %igen Sodalösung . . . 10 g Soda (Na_2CO_3),
- 5 %igen Salzsäurelösung . . . 5 g Salzsäure (HCl).

Ist man vor die Aufgabe gestellt, eine 2%ige Kochsalzlösung herzustellen, so fügt man also zu je 2 g Kochsalz 98 g Wasser. Dabei verfährt man folgendermaßen: Man wägt auf einem Schiffehen oder Uhrglas 2 g Kochsalz ab und bringt die abgewogene Menge verlustlos in ein Becherglas oder einen Glaskolben. Dann tariert man das

Gefäß mit den 2 g Kochsalz auf einer technischen Präzisionswaage und wägt 98 g Wasser hinzu. Das Kochsalz wird darauf durch Umrühren mit einem Glasstabe oder Umschütteln des verschlossenen Kolbens gelöst.

Enthält der zu lösende Stoff Wasser, so ist der Wassergehalt in Anrechnung zu bringen. Soll z. B. eine 10% ige Sodalösung aus kristallisierter Soda, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, hergestellt werden, so muß zunächst berechnet werden, in wieviel Gramm kristallisierter Soda 10 g Na_2CO_3 enthalten sind. Die Berechnung geschieht wie folgt: 1 Molekül $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ enthält 1 Molekül Na_2CO_3 . Das Molekulargewicht von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 286,16$ und das Molekulargewicht von $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106,0$. Demnach sind 10 g Na_2CO_3 , gemäß der Proportion $106,0:286,16 = 10:x$, in $x = \frac{10 \cdot 286,16}{106,0} = 27$ g Kristallsoda enthalten. Um eine

10% ige Sodalösung zu bereiten, löst man demnach 27 g Kristallsoda in $(100-27)$ g = 73 g Wasser auf.

Häufig kommt auch die Aufgabe vor, eine Lösung von bestimmtem Prozentgehalt herzustellen aus einer anderen Lösung, deren Prozentgehalt bekannt ist oder mit Hilfe des spezifischen Gewichtes und der für den gelösten Stoff aufgestellten Tabelle ermittelt werden kann. Wie man dabei zu verfahren hat, sei an einigen Beispielen erläutert.

Die Ermittlung des spezifischen Gewichtes, auch Volumgewicht oder Dichte genannt, erfolgt mit dem Aräometer. Dasselbe ist ein zylindrischer Hohlkörper aus Glas, dessen unterer Teil mit kleinen Schrotten oder Quecksilber gefüllt ist, so daß es stets senkrecht in der Flüssigkeit schwimmt; der obere Teil des Aräometers ist eine zylindrische Röhre, worin sich ein Papierstreifen mit einer Skala befindet, welche das spezifische Gewicht angibt. Das Aräometer sinkt um so tiefer in die Flüssigkeit ein, je geringer deren spezifisches Gewicht ist und schwimmt um so weiter oben, je höher das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist. Da sich das spezifische Gewicht der Flüssigkeit mit der Temperatur ändert, so gilt die Skala des Aräometers nur für die Temperatur, bei welcher die Eichung ausgeführt worden ist. Diese Temperatur, z. B. 15°C , ist auf dem Aräometer angegeben.

Beim Gebrauche muß das Aräometer trocken und rein sein. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts einer Flüssigkeit füllt man diese in einen Standzylinder, der weit genug ist, damit das Aräometer frei schwimmen kann und nicht an der Wand anliegt. Man senkt das Aräometer langsam in die Flüssigkeit, wobei man die Hand erst dann vom Halse desselben entfernt, wenn man merkt, daß es ruhig schwimmt. Hierauf liest man an der Stelle, wo der Hals des Aräometers vom Flüssigkeitsspiegel geschnitten wird (Abb. 12 bei $A_1 A_2$), an der Skala das spezifische Gewicht ab, indem man das Auge in gleicher Höhe

mit dem Flüssigkeitsspiegel hält. Die Ablesung darf nicht an der Stelle (Abb. 12 bei $B_1 B_2$) stattfinden, wo die Flüssigkeit infolge der Kapillaranziehung sich hinzieht und einen Meniskus bildet. Nur bei undurchsichtigen Flüssigkeiten muß die letztere Ablesung ausgeübt werden.

Wird in einer Flüssigkeit ein Stoff gelöst, so ändert sich deren spezifisches Gewicht und zwar um so mehr, je größer die Menge des gelösten Stoffes ist. Die Veränderung des spezifischen Gewichtes ist jedoch nicht proportional der Menge des gelösten Stoffes. Man hat deshalb von den verschiedenen Stoffen Lösungen mit steigendem Prozentgehalt hergestellt, deren spezifisches Gewicht ermittelt und in Tabellen zusammengestellt (s. Tabellen II—VI). Liegt nun umgekehrt die Lösung eines Stoffes von unbekanntem Prozentgehalt vor, so ermittelt man ihr spezifisches Gewicht und liest aus der zugehörigen Tabelle den Prozentgehalt ab.

Angenommen, es sei eine 6%ige Salzsäurelösung herzustellen aus einer Salzsäure mit höherem Prozentgehalt. Die zur Verfügung stehende Salzsäure habe ein spezifisches Gewicht von 1,140. Aus der Tabelle II ergibt sich, daß diese Salzsäurelösung 27,66%ig ist, daß also in 100 g Salzsäurelösung 27,66 g HCl enthalten sind. Nun ist aber in einer

27,66%igen Lösung $\frac{27,66}{6} = 4,61$ mal soviel HCl

enthalten als in gleichen Gewichtsteilen einer 6%igen Lösung. Man muß demnach eine bestimmte Gewichtsmenge der 27,66%igen Lösung mit Wasser auf das 4,61fache Gewicht bringen, damit die Lösung 6%ig wird. Wägt man also z. B. 100 g 27,66%ige Salzsäure ab und füllt mit Wasser auf $100 \cdot 4,61 = 461$ g auf, so erhält man eine 6%ige Lösung.

Will man somit, allgemein ausgedrückt, a Gramm einer Lösung vom Prozentgehalt v in eine andere Lösung vom Prozentgehalt w umwandeln, so sind a Gramm der v%igen Lösung mit Wasser auf das Gewicht $b = a \cdot \frac{v}{w}$ Gramm zu bringen.

Sind nun aber z. B. 1000 g einer 6%igen Lösung aus einer 27,66%igen herzustellen, so muß man nach dem oben Gesagten offenbar den 4,61ten Teil von 1000 g, also $\frac{1000}{4,61} = 216,9$ g der 27,66%igen Lösung mit Wasser auf 1000 g auffüllen.

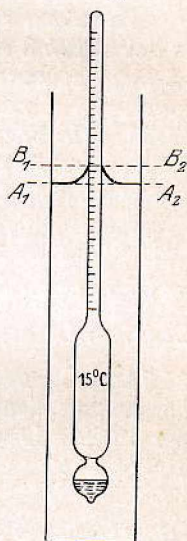


Abb. 12.
Aräometer.

Sollen, allgemein ausgedrückt, b Gramm einer $w\%$ igen Lösung hergestellt werden aus einer Lösung, deren Prozentgehalt $= v$ ist, so sind $a = b \cdot \frac{w}{v}$ Gramm der $v\%$ igen Lösung mit Wasser auf b Gramm aufzufüllen.

Die Herstellung von verdünnten Lösungen aus höherprozentigen gestaltet sich zweifellos einfacher, wenn man dieselben abmißt statt abwägt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß man dieses Verfahren nur dann anwenden darf, wenn bei der Verdünnung keine Volumenverminderung (Kontraktion) oder Volumenausdehnung stattfindet.

Es mögen einige Beispiele zur Erläuterung dienen. Angenommen, es seien 195,8 ccm einer 27,66%igen Salzsäurelösung in eine 6%ige Lösung umzuwandeln. Nach der Tabelle II ist bei 15° C das spezifische Gewicht der ersten Lösung 1,140 und das der zweiten 1,029. (In der Tabelle ist nur das spezifische Gewicht der 5,15 und 6,15%igen Lösung angegeben; daraus läßt sich aber durch Aufstellung einer einfachen Proportion das spezifische Gewicht der 6%igen Lösung leicht berechnen.) 100 g der 27,66%igen Lösung entsprechen $\frac{100}{1,140} = 87,72$ ccm. Nun sind aber in 100 g, also in 87,72 ccm dieser Lösung, 27,66 g HCl enthalten. Folglich sind in 195,8 ccm $\frac{27,66 \cdot 195,8}{87,72} = 61,74$ g HCl enthalten. Es fragt sich nun weiter, für wieviel Gramm der herzustellenden 6%igen Salzsäure 61,74 g HCl ausreichen. 100 g der 6%igen Lösung enthalten 6 g HCl; somit reichen 61,74 g HCl für $\frac{100 \cdot 61,74}{6} = 1029$ g der 6%igen Lösung aus. Da das spezifische Gewicht der 6%igen Lösung $= 1,029$, so haben 1029 g ein Volumen von $\frac{1029}{1,029} = 1000$ ccm. Folglich muß man die gegebenen 195,8 ccm der 27,66%igen Lösung mit Wasser auf 1000 ccm verdünnen, um eine 6%ige Lösung zu erhalten.

Will man a ccm einer Lösung vom Prozentgehalt v und dem spezifischen Gewicht s_v in eine Lösung vom Prozentgehalt w und dem spezifischen Gewicht s_w umwandeln, so muß man die a ccm Lösung mit Wasser auf $b = a \cdot \frac{v}{w} \cdot \frac{s_v}{s_w}$ ccm verdünnen.

Schließlich sei noch die Aufgabe gestellt, 1 Liter einer 6%igen Salzsäurelösung aus einer 27,66%igen Lösung zu bereiten. 1 Liter 6%ige Salzsäure wiegt $1000 \cdot 1,029 = 1029$ g. Da in 100 g 6%iger Lösung 6 g HCl enthalten sind, so sind in 1029 g, entsprechend

einem Liter, $\frac{6 \cdot 1029}{100} = 61,74$ g HCl vorhanden. Zur Herstellung eines Liters 6% iger Lösung sind also 61,74 g HCl nötig. Es fragt sich nun weiter, in wieviel Gramm der zur Verfügung stehenden 27,66% igen Lösung die benötigten 61,74 g HCl enthalten sind. Das ist der Fall in $\frac{100 \cdot 61,74}{27,66} = 223,2$ g. Würde man demnach 223,2 g der 27,66% igen

Salzsäurelösung in einen Liter-Meßkolben wägen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen, so würde man einen Liter, entsprechend 1029 g, einer 6% igen Lösung erhalten. Anstatt die notwendige Menge der 27,66% igen Lösung aber abzuwägen, kann man sie auch abmessen. Da das spezifische Gewicht der 27,66% igen Lösung = 1,140, so nehmen 223,2 g ein Volumen von $\frac{223,2}{1,14} = 195,8$ ccm ein. Bringt man also 195,8 ccm einer 27,66% igen Lösung in einen Literkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf, so erhält man eine 6% ige Lösung.

Will man b ccm einer w% igen Lösung vom spezifischen Gewicht s_w herstellen aus einer zur Verfügung stehenden v% igen Lösung vom spezifischen Gewicht s_v , so muß man $a = b \cdot \frac{w}{v} \cdot \frac{s_w}{s_v}$ ccm der v% igen Lösung mit Wasser auf b ccm auffüllen.

Herstellung von Lösungen mit bestimmtem Volumprozent-Gehalt: Der Gehalt einer Lösung an einem flüssigen Stoff wird häufig in Volumprozenten angegeben. Man versteht darunter die Anzahl Kubikzentimeter eines flüssigen Stoffes, welche in 100 ccm der Lösung enthalten ist. Wenn also z. B. in 100 ccm eines wässerigen Alkohols 30 ccm absoluter Alkohol enthalten sind, so beträgt der Gehalt der Lösung an Alkohol 30 Volumprocente. Im Handel und in der Technik wird der Alkoholgehalt meistens in Volumprozenten angegeben.

Sollen a ccm einer Lösung von Volumprozentgehalt v in eine andere von w Volumprozenten umgewandelt werden, so sind die a ccm mit Wasser auf das Volumen $b = a \cdot \frac{v}{w}$ ccm zu verdünnen.

Sollen b ccm einer Lösung von Volumprozentgehalt w hergestellt werden aus einer Lösung, deren Volumprozentgehalt = v ist, so sind $a = b \cdot \frac{w}{v}$ ccm der v% igen Lösung mit Wasser auf b ccm zu verdünnen.

Sind also zum Beispiel 50 ccm eines 25% igen Alkohols in einen 12,5% igen umzuwandeln, so müssen die 50 ccm Alkohol mit Wasser

auf das Volumen von $50 \cdot \frac{25}{12,5} = 100$ ccm verdünnt werden. Ein Zusatz von 50 ccm Wasser genügt hierzu nicht, weil bei der Verdünnung des Alkohols mit Wasser eine Kontraktion eintritt; es sind deshalb zur Verdünnung etwas mehr als 50 ccm Wasser erforderlich. Man vermeidet den durch die Volumenverminderung verursachten Fehler dadurch, daß man auf das berechnete Volumenmaß auffüllt.

Aus den Volumprozenten lassen sich die Gewichtsprozente berechnen und umgekehrt. Angenommen, es liege eine wässrige Alkohollösung vor mit 30 Volumprozenten, deren Gehalt in Gewichtsprozenten anzugeben ist. Das spezifische Gewicht der Lösung ist bei $15,5^{\circ}\text{C}$ nach O. Hohner = 0,9656, mithin wiegen 100 ccm Lösung $100 \cdot 0,9656 = 96,56$ g. Nun sind aber in 100 ccm Lösung 30 ccm absoluter Alkohol enthalten. Da das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols nach Tralles bei $15,5^{\circ}\text{C}$ = 0,7939, so wiegen die 30 ccm $30 \cdot 0,7939 = 23,817$ g. Somit sind in 96,56 g Lösung 23,817 g reiner Alkohol und in 100 g Lösung $\frac{23,817 \cdot 100}{96,56} = 24,67$ g reiner Alkohol enthalten. 30 Volumprocente entsprechen somit 24,67 Gewichtsprozenten.

Aus den Volumprozenten v einer Lösung lassen sich die Gewichtsprozente p finden, indem man das spezifische Gewicht der gelösten reinen Flüssigkeit s_F (bei Alkohol ist $s_F = 0,7939$) durch das spezifische Gewicht der vorliegenden Lösung s_L dividiert und den Quotienten mit dem Volumprozent-Gehalt v der Lösung multipliziert. $p = \frac{s_F}{s_L} \cdot v$.

Umgekehrt ergeben sich die Volumprocente v einer Lösung aus den Gewichtsprozenten p , indem man das spezifische Gewicht der Lösung s_L durch das spezifische Gewicht der gelösten reinen Flüssigkeit s_F dividiert und den Quotienten mit dem Gewichtsprozent-Gehalt p multipliziert.

$$v = \frac{s_L}{s_F} \cdot p.$$

Herstellung von Lösungen mit bestimmter Konzentration: Unter Konzentration einer Lösung versteht man den Gehalt von 100 ccm Lösung an gelöster Substanz. Eine Schwefelsäurelösung z. B. von der Konzentration 70,15 enthält 70,15 g H_2SO_4 in 100 ccm.

Will man von einem Stoff b ccm einer Lösung von der Konzentration c herstellen, so löst man $\frac{b}{100} \cdot c$ g des Stoffes und füllt mit dem Lösungsmittel auf b ccm auf (fügt nicht

etwa b cem hinzu). Man drückt sich häufig auch so aus, daß man sagt, man löst $\frac{b}{100} \cdot c$ g zu b cem.

Die Herstellung einer Lösung von bestimmter Konzentration aus einer anderen von höherer Konzentration erfolgt in analoger Weise wie bei den volumprozentischen Lösungen.

Kennt man den Prozentgehalt einer Lösung, so kann man die Konzentration derselben berechnen und umgekehrt. Angenommen, es sei der Prozentgehalt einer Schwefelsäurelösung von der Konzentration 70,15 zu berechnen. Die Lösung enthält also in 100 cem 70,15 g H_2SO_4 ; ihr spezifisches Gewicht ist $= 1,400$. Somit haben 100 cem Lösung ein Gewicht von $100 \cdot 1,400 = 140$ g. In 140 g Lösung sind also 70,15 g H_2SO_4 vorhanden; folglich sind in 100 g Lösung $\frac{70,15 \cdot 100}{140} = 50,11$ g H_2SO_4 enthalten. Die Schwefelsäurelösung ist somit 50,11%ig.

Man erhält aus der Konzentration c einer Lösung ihren Prozentgehalt p , indem man die Konzentration der Lösung durch deren spezifisches Gewicht s dividiert. $p = \frac{c}{s}$.

Umgekehrt berechnet man aus dem Prozentgehalt p einer Lösung ihre Konzentration c , indem man den Prozentgehalt der Lösung mit ihrem spezifischen Gewicht s multipliziert. $c = p \cdot s$.

Über die Herstellung von Titerlösungen siehe Seite 73 ff.

Fällen von Niederschlägen.

Bei der Gewichtsanalyse wird der zu bestimmende Stoff in eine schwer lösliche Verbindung von bekannter Zusammensetzung übergeführt. Die schwer lösliche Verbindung bezeichnet man als Niederschlag, den Vorgang als Abscheidung oder Fällung.

Die Abscheidung der Niederschläge erfolgt meistens in Bechergläsern. Es sind dabei die jeweils geltenden Vorschriften über die Temperatur, Schnelligkeit der Ausfällung, Konzentration der zum Fällen benutzten Lösungen usw. aufs sorgfältigste zu beachten.

Die Fällung erfolgt immer mit einem Überschuß des Fällungsmittels. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist, setzt man noch weitere Mengen des Fällungsreagens hinzu, um auf Vollständigkeit der Fällung zu prüfen. Scheidet sich kein Niederschlag mehr ab, so verteilt sich die hinzugefügte Lösung mit deutlicher Schlierenbildung in der Flüssigkeit; man kann dann zur Filtration schreiten.

Filtrieren, Dekantieren und Auswaschen der Niederschläge.

Der Niederschlag wird auf einem Papierfilter oder in einem Gooch- oder Filtriertiegel abfiltriert.

Als Papierfilter bedient man sich der sogenannten quantitativen Filter; es sind das feinporige Filter von einem sehr geringen, bekannten Aschengehalt. Das Filter wird, ohne es etwa auf dem Tisch aufzulegen, zweimal auf die Hälfte gefaltet und in den Trichter so eingelegt, daß es auf der einen Seite in einfacher, auf der anderen Seite in dreifacher Lage der Trichterwand anliegt. In dieser Lage wird es mit dem Zeigefinger festgehalten, mit der Waschflüssigkeit angefeuchtet und fest an die Trichterwand andrückt. Das Filter reiche nicht bis an den Trichterrand; der Filterrand bleibe vielmehr mindestens 5 mm vom Trichterrand entfernt. Die Größe des Filters richtet sich nach der Menge des Niederschlags.

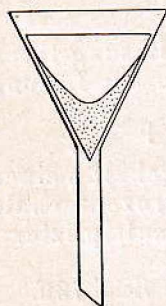


Abb. 13.

Aufsammlung des Niederschlages.

Der Niederschlag darf nicht das ganze Filter füllen. Es muß ein von Niederschlag freier Rand von etwa 5 mm bleiben; außerdem darf selbst bis zu jener Höhe das Innere des Filterkegels nicht ganz, sondern ungefähr nur bis zur Hälfte mit Niederschlag angefüllt sein, damit noch genügend Platz für die Waschflüssigkeit bleibt (Abb. 13).

Der Trichter mit dem eingepaßten Filter wird in einen Eisenring gesetzt, der an einem Stativ mittels einer Schraube festgehalten wird. Der Eisenring wird mit einem passenden Holzring ausgelegt oder mit Filtrierpapier umwickelt. Außerdem sind noch zahlreiche andere Filtriergestelle im Gebrauche. Das ablaufende Filtrat fängt man in einem unter den Trichter gestellten Becherglase auf. Man gewöhne sich daran, das unten schräg abgeschnittene Trichterfallrohr mit dem längeren Ende der Innenwand des Becherglases anzulegen, so daß das Filtrat an der Glaswand herabfließt. Anderenfalls könnte ein Verspritzen des Filtrates oder gar ein Herausspritzen desselben aus dem Becherglase eintreten. Das ist unbedingt zu vermeiden, wenn mit dem Filtrat noch weitere Bestimmungen auszuführen sind.

Die Filtration geschieht auf folgende Weise: Zunächst wird die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch das Filter gegossen, ohne den Niederschlag selbst aufzurühren. Dabei hält man einen Glasstab an die Ausgußstelle des Becherglases und zwar so, daß das abgerundete Ende des Glasstabes gegen die Filterwand gerichtet ist. Durch den Glasstab wird der abzugießenden Flüssigkeit der Weg vorgeschrieben und ein Verspritzen vermieden. Ist die Flüssigkeit abgegossen, so entfernt man das Becherglas vom

Glasstab, läßt diesen über dem Filter abtropfen und bringt ihn in das Becherglas zurück. Man lehne den Glasstab aber nicht an der Ausgußstelle an, da dort immer etwas Niederschlag haftet, der dann an das obere, danach wieder mit der Hand anzufassende Ende des Glasstabes kommt.

Ist die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgegossen, so wird der Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen, d. h. man gießt etwas von der jeweils vorgeschriebenen Waschflüssigkeit auf den Niederschlag, rührt einige Zeit mit dem Glasstab vorsichtig um, ohne gegen die Wand des Becherglases zu stoßen, läßt den Niederschlag sich absetzen und gießt die klare Flüssigkeit wie oben am Glasstabe durch das Filter. Das Dekantieren wird zwei- bis dreimal wiederholt. Das Ausgießen der Flüssigkeit erfolge immer an derselben Stelle des Becherglases.

Schließlich bringt man den Niederschlag selbst aufs Filter. Man gibt zu diesem Zweck wieder Waschflüssigkeit in das Becherglas, rührt gut um, und filtriert, ohne den Nieder-

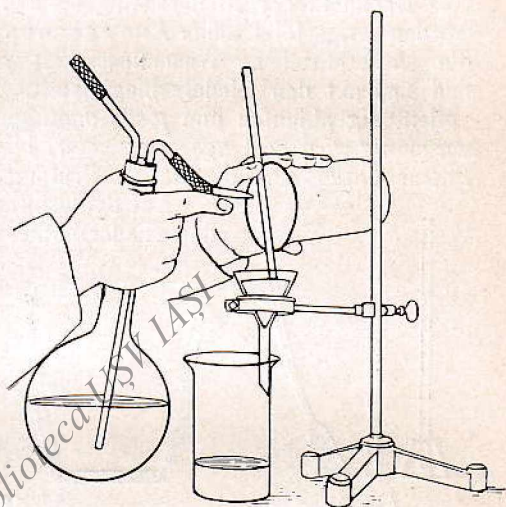


Abb. 14. Überspülen des Niederschlages.

schlag sich wieder absetzen zu lassen, mit Hilfe des Glasstabes. Dann spritzt man mit der in einer Spritzflasche befindlichen Waschflüssigkeit das Becherglas aus. Dabei nimmt man mit der linken Hand das Becherglas und hält mit dem Zeigefinger derselben Hand den Glasstab durch leichtes Andrücken gegen den Rand des Becherglases. Mit der rechten Hand hält man die Spritzflasche und zwar so, daß man mit dem Zeigefinger die Spritzöffnung beliebig bewegen kann (Abb. 14). Man bespritzt nun Boden und Wand des geeigneten Becherglases und spült den Niederschlag am Glasstabe entlang auf das Filter, wobei immer darauf zu achten ist, daß die oberen 5 mm des Filters frei von Niederschlag bleiben.

Nun werden die an der Wand des Becherglases haftenden Niederschlagsteilchen durch leichtes Reiben mit einer über einen Glasstab gezogenen Gummifahne oder einer zurechtgemachten Federfahne (Abb. 15) entfernt. Man gibt zu diesem Zweck einige Kubikzentimeter Waschflüssigkeit in das Becherglas und hält es so, daß die Stelle, welche

mit der Fahne gereinigt werden soll, möglichst unter Flüssigkeit steht. Anderenfalls würde der Niederschlag an der Fahne haften bleiben.

Der vom Glase losgelöste Niederschlag wird mit Hilfe der Spritzflasche und des Glasstabes in bekannter Weise aufs Filter gebracht, nachdem man vorher die Fahne mit der Waschflüssigkeit abgespritzt hat. Die Reinigung des Becherglases hat so lange zu erfolgen, bis es vollkommen sauber ist, wovon man sich durch Halten gegen das Licht nach vorheriger Säuberung der Außenfläche überzeugt.

Nachdem der Niederschlag ohne Verlust auf das Filter gebracht worden ist, erfolgt seine Auswaschung. Man gießt zu diesem Zweck die vorgeschriebene Waschflüssigkeit ringsherum auf den Filterrand und bedeckt den Niederschlag damit. Man läßt die Waschflüssigkeit vollständig ablaufen und gießt dann erst wieder neue auf. Die Auswaschung wird so lange fortgesetzt, bis der auszuwaschende Stoff im Filtrat durch eine qualitative Prüfung nicht mehr nachzuweisen ist.

Auf Papierfiltern sammelt man für gewöhnlich nur Niederschläge, welche nach darauffolgender

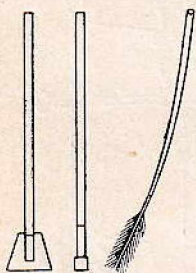


Abb. 15.

Gummi- u. Federfahne.



Abb. 16.

Goochtiiegel.

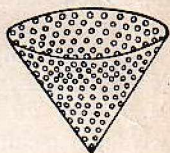


Abb. 17.

Platinkonus.

Veraschung des Filters geglüht werden. Anderenfalls wendet man einen Goochtiiegel oder Filtriertiegel aus Platin, Porzellan oder Glas an. Die Porzellanfiltriertiegel sind infolge ihrer Glühfähigkeit besonders dazu geeignet, das Papierfilter in weitgehendem Maße zu ersetzen.

Der Goochtiiegel (Abb. 16) ist ein Tiegel aus Porzellan mit siebartig durchlöcherter Boden. Als Filtriermaterial dient Asbest, d. i. ein in der Natur vorkommendes Kalzium-Magnesiumsilikat. Der Asbest wird wie folgt vorbereitet: Man schabt von dem Gestein mit einem Messer etwa 5 mm lange Stücke ab, bringt sie in eine Porzellanschale und übergießt sie mit etwa 15%iger Natronlauge. Dann erhitzt man die Schale $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit kleiner Flamme. Hierauf läßt man erkalten, neutralisiert mit Salpetersäure und filtriert den Asbest auf einen in einen Trichter eingesetzten Platin- oder Porzellankonus (Abb. 17). Der Trichter wird durch die Öffnung eines

Gummistopfens gesteckt und auf eine Saugflasche gesetzt, die an eine Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen ist. Der Asbest wird dann unter schwachem Saugen der Pumpe mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen. Hierauf bringt man ihn wieder in die Schale zurück, übergießt mit Salpetersäure, kocht wieder $\frac{1}{2}$ Stunde lang aus, filtriert ab und wäscht nunmehr so lange mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat keine Salpetersäure mehr enthält, d. h. mit Diphenylaminschwefelsäure keine Blaufärbung mehr gibt. Danach wird der Asbest getrocknet und in einer gewogenen Platinschale bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Den gereinigten Asbest schwemmt man dann mit so viel destilliertem Wasser auf, daß er einen dünnen Brei bildet, und hebt ihn in einer weithalsigen Stöpsel- flasche auf.

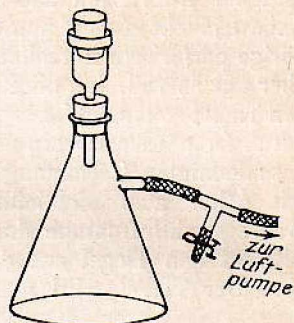


Abb. 18.

Saugflasche mit Filtriertiegel.

Zur Herstellung des Asbestfilters verfährt man in folgender Weise: Man zieht über die Öffnung eines zylinderförmigen Saugtrichters (auch Vorstoß genannt) ein kurzes Stück dünnwandigen Schlauch, das man zur Hälfte nach innen stülpt. Dann setzt man den leeren Goochtiegel in den Trichter, so daß er etwa zu $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ im Saugtrichter steckt. Der Gummischlauch bewirkt einen dichten Abschluß zwischen Tiegel und Trichter. Der Trichter samt Tiegel wird dann mittels eines Gummistopfens auf einer Saugflasche von etwa 500 bis 750 ccm Inhalt befestigt (Abb. 18), die durch einen dickwandigen Schlauch (Druckschlauch) mit einer an der Wasserleitung angebrachten Wasserstrahlluftpumpe (Abb. 19) verbunden ist. In den zur Pumpe führenden Schlauch ist ein T-Stück eingeschaltet, an dessen drittem Ende ein mit einer Klemmschraube verschließbarer Schlauch sitzt. Mit Hilfe der Klemmschraube kann man je nach Bedarf durch mehr oder weniger starkes Öffnen die Saugwirkung regeln.

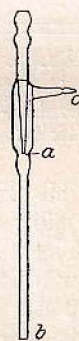


Abb. 19.

Wasserstrahlluftpumpe.

Das durch die Öffnung a strömende Leitungswasser reißt Luft mit und führt sie durch die Öffnung b fort. Durch c strömt frische Luft nach, so daß das mit c durch den Druckschlauch verbundene Gefäß evakuiert wird.

Man gießt nun, zunächst ohne zu saugen, etwas von dem in Wasser aufgeschlämmten Asbest gleichmäßig auf den Boden des Tiegels; dann saugt man schwach, gibt weiteren Asbest unter gleichzeitigem Andrücken mit einem abgerundeten Glasstabe hinzu, bis die Asbestschicht etwa 2 mm hoch ist. Jetzt legt man eine zum Tiegel gehörige perforierte Porzellanplatte auf und gießt ebenfalls Asbest darauf, aber nur so viel, daß die Platte eben bedeckt ist. Dann saugt man durch den Tiegel so lange Wasser hindurch, bis das Filtrat vollkommen klar und durch feine Asbestfasern nicht mehr getrübt ist. Zuletzt wäscht man zur beschleunigten Trocknung des Tiegels einmal mit Alkohol und dann mit Äther aus. Schließlich unterbricht man die Saugwirkung der Wasserstrahlluftpumpe durch Öffnen der Klemmschraube am T-Stück, entfernt den Tiegel aus dem Saugtrichter und stellt dann die Pumpe ab. Der Tiegel wird nun außen sorgfältig gesäubert und bei jener

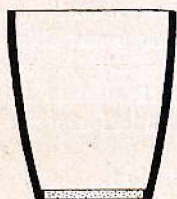


Abb. 20.

Porzellan-Filtriertiegel von der
Staatlichen Porzellan-Manufaktur
Berlin.

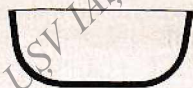


Abb. 21.

Glüschälchen für
Porzellan-Filtrier-
tiegel.



Abb. 22.

Glasfiltertiegel
von Schott u. Gen.
Jena.

Temperatur bis zur Gewichtskonstanz (s. Seite 28) getrocknet, bei welcher er später zusammen mit dem Niederschlag erhitzt wird. Damit ist der Tiegel zur Filtration fertig.

Wird der Niederschlag in den Tiegel gebracht, so saugt man nur so stark, daß das Filtrat langsam abläuft und gibt immer nur so viel Flüssigkeit in den Tiegel, daß mindestens 5 mm oben frei bleiben. Im übrigen erfolgt die Filtration in gleicher Weise wie oben. Nach dem Aufgießen der Waschflüssigkeit schaltet man das Vakuum durch Öffnen der Klemmschraube für einige Zeit aus, damit die Waschflüssigkeit den Niederschlag gut durchdringen kann. Sollte etwas Asbest oder Niederschlag durchs Filter gegangen sein, so gieße man das Filtrat noch einmal durch denselben Tiegel. Die Saugflasche ist deshalb vor jeder Benutzung aufs sorgfältigste zu säubern.

Zweifellos ist die Herstellung des Asbestfilters beim Goochtiegel sehr umständlich. Es sind ihm deshalb die Filtriertiegel aus Platin, Porzellan oder Glas vorzuziehen (Abb. 20, 21 u. 22). Beim

Platinfiltriertiegel (Neubauertiegel) ist das Asbestfilter durch ein dauernd benutzbares Filter aus Platinmohr ersetzt. Beim Porzellan- und Glasfiltriertiegel besteht der Boden aus einer porösen Masse. Die Porzellan- und Glas-Filtriertiegel werden in verschiedener Größe und mit verschiedener Porenweite hergestellt.

Der Gooch- und die Filtriertiegel können für gleichartige Bestimmungen meistens ohne vorherige Säuberung wieder benutzt werden. Man filtriert den neuen Niederschlag auf den alten gewogenen. Ist der Tiegel so weit gefüllt, daß er nur mehr schlecht filtriert, so entfernt man die Niederschlagsmenge mit einem Messer oder Spatel so weit als möglich, stellt dann das Gewicht des Tiegels fest und verwendet ihn von neuem.

Handelt es sich jedoch um die Filtration andersartiger Niederschläge oder um solche, die nicht wiederholt geglüht werden dürfen, so sind die Tiegel vorher zu säubern. Zu diesem Zweck ersetzt man beim Goochtiegel die Asbestschicht durch eine neue. Bei den Filtriertiegeln entfernt man zunächst die Hauptmenge des alten Niederschlags mit einem Spatel, ohne damit an die Filterplatte zu kommen; den unmittelbar auf dem Filter liegenden Niederschlag wäscht man mit Wasser unter Zuhilfenahme eines Pinsels möglichst heraus. Zur Entfernung der letzten Reste bringt man die Tiegel in eine Porzellanschale und behandelt sie mit einem geeigneten Lösungsmittel (Salzsäure, Ammoniak usw. je nach der Art des Niederschlages). Danach saugt man mehrmals destilliertes Wasser durch die Tiegel.

Trocknen und Glühen der Niederschläge.

Als Heizquelle dient hauptsächlich die durch Luftzufuhr entleuchtete Gasflamme. Der bekannteste Brenner ist der Bunsenbrenner. Bei ihm dringt die Luft durch seitliche, am unteren Ende des Brennerrohres vorhandene Löcher ein und vermischt sich mit dem aus der Gasdüse strömenden Gas, so daß beim Anzünden an der Mündung des Rohres eine nur schwach blau leuchtende Flamme entsteht. Diese sogenannte „Bunsenflamme“ besteht aus einem inneren, blaugrün gefärbten Kern und einem blau erscheinenden Flammenmantel. Der innere Kern hat eine Temperatur von etwa 300—500°, während die Temperatur des Flammenmantels größtenteils über 1500° liegt. Damit die Flamme vor Zugluft geschützt ist und ruhiger brennt, empfiehlt es sich, dem Bunsenbrenner einen konischen Schornstein aus Eisenblech aufzusetzen. Beim Arbeiten mit geringer Flammenhöhe muß die Luftzufuhr durch Verkleinern der Luftlöcher vermittlels der am Fuße des Brennerrohres vorhandenen Hülse verringert werden, da die Flamme sonst „durchschlägt“.

Höhere Heizwirkungen als mit dem Bunsenbrenner werden mit dem Teclu- und Allihnbrenner, sowie mit dem Gebläse erzielt.

Beim Teclubrenner (Abb. 23) ist das Brennerrohr unten trichterförmig erweitert; durch eine drehbare Scheibe kann die Luftzufuhr bis zur äußersten Grenze gesteigert werden. Allerdings wächst mit der Luftzufuhr die Gefahr des „Durchschlagens“.

Beim Allihnbrenner (Abb. 24) findet die Luftzufuhr am Fuße des Brenners statt und kann mittels einer durch einen Hebel drehbaren Scheibe reguliert werden. Außerdem trägt das oben erweiterte Brennerrohr eine Nickeldrahtnetzkappe. Dadurch wird die Flamme in

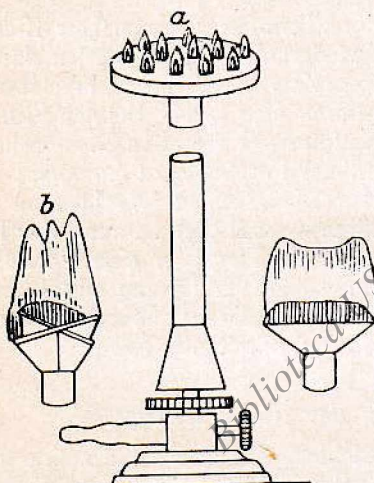


Abb. 23. Teclubrenner.

a Pilzbrenneraufsatz. b Kreuzbrenneraufsatz.
c Flach- oder Schlitzbrenneraufsatz.

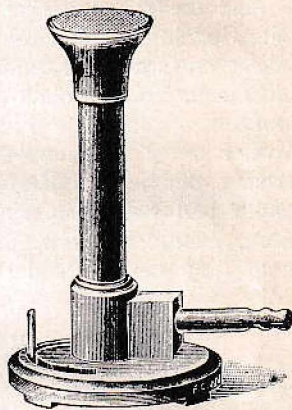


Abb. 24.

Allihnbrenner.

eine große Zahl Teilflammen von gleicher Temperatur zerlegt und der innere kalte Flammenkegel zum Verschwinden gebracht. Die Drahtkappe verhindert gleichzeitig ein Zurückschlagen der Flamme.

Schließlich sei noch das Gebläse genannt. Hier findet nicht, wie bei den bisher genannten Brennern, schon vor dem Austritt aus dem Brennerrohr eine Vermischung des Leuchtgases mit Luft statt; die Luft wird vielmehr unter Druck in die Flamme hineingeblasen. Eins der gebräuchlichsten Gasgebläse ist aus der Abb. 25 zu ersehen. Es besteht aus zwei konzentrischen Röhren, einem inneren Rohr für die Luftzufuhr und einem äußeren für den Gaszutritt. Das Gas wird durch den seitlichen Rohrstutzen zugeleitet, der um seine Achse

drehbar ist; der Lufteintritt findet von unten her statt. Die Erzeugung der Druckluft geschieht vermittels eines Tretblasebalges oder Wasserstrahlgebläses.

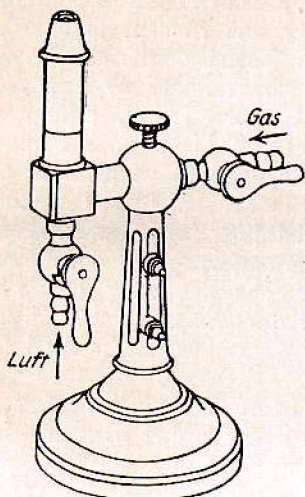


Abb. 25.
Gasgebläse.

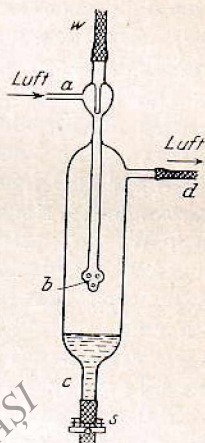


Abb. 26. Wasserstrahlgebläse
zur Erzeugung von Druckluft.

Eine gebräuchliche Form des Wasserstrahlgebläses ist in der Abb. 26 zum Ausdruck gebracht. Das aus der Wasserleitung durch w kommende Wasser saugt durch a Luft ein, welche durch b austritt. Durch einen mit Quetschhahn versehenen Schlauch s wird der Wasserausfluß so geregelt, daß die untere Öffnung c unter Wasser steht. Dadurch wird der Austritt der eingesaugten Luft durch die Öffnung c verhindert. Der Luftstrom entweicht infolgedessen durch d und dient zur Betreibung des Gebläses.

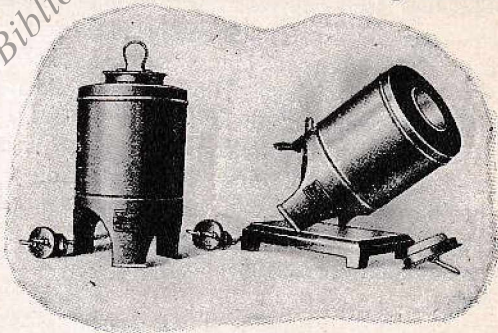


Abb. 27.

Elektrischer Tiegelofen von W. C. Heraeus, Hanau.

Neben den chemischen Heizquellen bedient man sich auch der Heizung mittels Elektrizität. Am gebräuchlichsten sind die elektrischen Tiegelöfen von W. C. Heraeus, Hanau (Abb. 27). Die Öfen erreichen nach ungefähr 15 Minuten eine Temperatur von etwa 900—1000°.

Das Trocknen und Glühen der Niederschläge geschieht in Glas-, Porzellan- oder Platintiegeln.

Die Tiegel sind vor ihrer Benutzung aufs sorgfältigste zu säubern. Die Reinigung von Platingefäßen geschieht am besten durch Abreiben mit feinkörnigem Seesand, der aus runden, nicht scharfkantigen Sandkörnern besteht. Ist der Tiegel durch geschmolzene Kieselsäure, Silikate oder Metalloxyde verunreinigt, so bringt man entwässerte Soda bzw. Kaliumbisulfat in den Tiegel, erhitzt zum Schmelzen und hält kurze Zeit im Schmelzfluß. Durch das Schmelzen mit Soda wird die Kieselsäure in wasserlösliches Natriumsilikat übergeführt; beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat entsteht bei Rotglut Schwefel(6)-oxyd (SO_3), welches die Metalloxyde in wasserlösliche Sulfate verwandelt. Nach dem Erkalten entfernt man die Schmelze mit heißem Wasser. Manchmal genügt zur Reinigung der Plattingefäße ein Auskochen mit Salz- oder Salpetersäure (natürlich nicht mit Königswasser). Man versäume nicht, hinterher mit Seesand leicht nachzupolieren.

Die gereinigten Tiegel werden, bevor man sie wägt, auf die gleiche Temperatur erhitzt wie danach der Niederschlag.

Zur Erhitzung auf eine Temperatur von etwa 100° dient der Dampftrockenschrank, d. i. ein Kasten mit doppelter Wand, dessen Mantel von Wasserdampf durchströmt wird. An seiner Stelle kann man auch den sogenannten Lufttrockenschrank benutzen, d. i. ein aus Aluminium- oder Kupferblech gefertigter Kasten, der außen mit einer Asbestpappe bekleidet ist; er wird durch einen darunter stehenden Bunsenbrenner auf die gewünschte Temperatur gebracht. Ein oben im Kasten eingeführtes Thermometer zeigt die Temperatur an. Man kann in einem solchen Luftbade Temperaturen bis etwa $200\text{--}300^\circ$ erreichen. Die zu erhitzenden Tiegel stellt man auf einen im Trockenschrank befindlichen Einsatz, aber niemals unmittelbar auf den Boden des Schrankes. Das Thermometer ist so tief in den Lufttrockenschrank einzuführen, daß die Quecksilberkugel sich in unmittelbarer Nähe des Tiegels befindet. Gleichmäßigere Temperaturen erreicht man mit elektrisch geheizten Trockenschränken, bei welchen sich die gewünschte Temperatur durch eine Reguliervorrichtung einstellen und konstant erhalten läßt.

Zum Glühen der Tiegel über freier Flamme stellt man sie auf ein Ton- oder Quarzdreieck. Dieses wird auf einen Eisenring gelegt, der verstellbar an einem Stativ angebracht ist.

Porzellantiegel werden erst mit kleiner oder leuchtender Flamme angewärmt.

Platintiegel dürfen nur im oberen Teil der entleuchteten Bunsen- oder Gebläseflamme, nicht im inneren Flammen-

kegel oder gar mit leuchtender Flamme erhitzt werden. Es verbindet sich sonst der noch unverbrannte Kohlenstoff der Flamme mit dem Platin zu Platinkarbid, wodurch das Platin infolge molekularer Auflockerung matt und grau und schließlich brüchig wird. Kohlenstoffhaltige organische Substanzen verasche man deshalb bei niedriger Temperatur und glühe erst dann, wenn alle Kohle verbrannt ist. Platin legiert sich beim Erhitzen mit den meisten Metallen, insbesondere mit Silber, Blei, Kupfer, Eisen, Zinn und Nickel. Die Metalle, sowie ihre Verbindungen, die leicht zu Metallen reduziert werden, sind deshalb vom Glühen in Platintiegeln auszuschließen. So darf z. B. Silberchlorid nicht mit Papierfilter zusammen in Platingefäßen erhitzt werden. Ferner fasse man Platintiegel, solange sie glühend sind, nicht mit Eisenzangen oder Messingpinzetten an; am besten eignen sich Zangen mit platiniierten Spitzen. Platingefäße dürfen nur auf Dreiecken geglüht werden, die mit Quarz- oder Tonröhren umkleidet sind. Platin wird auch durch schmelzende Alkalihydroxyde angegriffen. Wässrige Alkalilaugen sind dagegen ohne Einfluß. Chlor, Brom und Jod und Substanzen, welche diese Halogene entwickeln, wie z. B. Königswasser, zerstören ebenfalls Platin. Schließlich dürfen Schwefel, Antimon, Arsen und Phosphor und ihre Verbindungen, welche leicht reduziert werden, nicht in Platingefäßen erhitzt werden. Schwefelalkalien wirken sogar stärker schädigend als schmelzende Alkalihydroxyde. Phosphate, wie Magnesiumpyrophosphat, können unter dem Einfluß der Flammengase leicht zu Phosphor reduziert werden, der dann das Platin angreift. Es empfiehlt sich deshalb bei Benutzung von Platintiegeln, das Glühen derartiger Niederschläge im elektrischen Ofen vorzunehmen; anderenfalls stellt man sie am besten in einen zweiten Platintiegel. Bei Neubauertiegeln muß dies stets geschehen, sofern sie nicht im elektrischen Ofen erhitzt werden.

Soll ein Goochtiegel geglüht werden, so stellt man ihn in einen etwas größeren Porzellan- oder Nickeltiegel, und zwar so, daß zwischen den Böden der beiden Tiegel ein Abstand von einigen Millimetern bleibt. Das erreicht man dadurch, daß man in den Schutztiegel einen aus angefeuchteter Asbestpappe hergestellten Asbeststring legt, in den der Goochtiegel eingesetzt wird. Man kann den Goochtiegel bei vorsichtigem Anwärmen auch direkt über freier Flamme erhitzen.

Die Porzellan-Filtriertiegel werden bei langsamem Anwärmen und Abkühlen unter Verwendung eines Porzellanschälchens, sog. Glühschälchens in der üblichen Weise geglüht.

Die Glas-Filtiertiegel können ohne weiteres auf 150° im Trockenschrank erhitzt werden. Höhere Erhitzungen bis zu 600° C werden zweckmäßig im elektrischen Ofen vorsichtig vorgenommen; danach ist für langsames Abkühlen zu sorgen.

Nach dem Erhitzen bzw. Glühen darf der Tiegel nicht sofort gewogen werden; er muß erst abkühlen. Zu diesem Zweck bringt man ihn in einen Exsikkator, d. i. ein mit einem aufgeschliffenen Glasdeckel versehenes Glasgefäß, das zum bequemeren Tragen eine Einschnürung besitzt (Abb. 28). Im unteren Teil des Gefäßes befindet sich gekörntes Chlorkalzium, das den Zweck hat, die Luft im Exsikkator trocken zu halten. Auf dem Vorsprung der Einschnürung liegt ein Drahtnetz; auf diesem steht eine mit Löchern versehene Porzellanplatte, welche die Tiegel aufnimmt. Zum vollständigen Abschluß wird der geschliffene Rand des Deckels mit etwas Hammel- oder Rindertalg, Vaseline oder wasserfreiem Lanolin eingerieben. Erhitzte Tiegel läßt man erst etwas abkühlen; dann bringt man sie zwar noch warm, aber nicht heiß in den Exsikkator. Anderenfalls erwärmt sich die Luft im Exsikkator, dehnt sich aus und entweicht, indem sie den Deckel hebt; dadurch entsteht nach dem Erkalten ein Vakuum, so daß

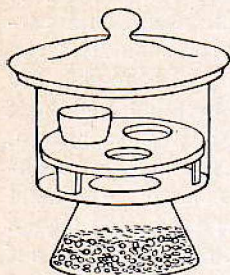


Abb. 28. Exsikkator.

sich der Exsikkator nur schwer und nicht ohne Erschütterung öffnen läßt, wobei häufig Substanzteilchen aus den Tiegeln geschleudert werden. Den Exsikkator mit den Tiegeln stellt man bis zur Wägung am zweckmäßigsten neben die Wage.

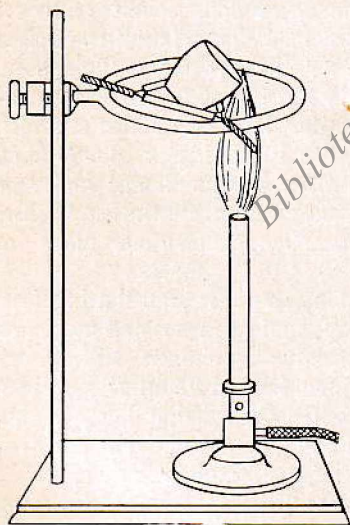


Abb. 29.

Veraschung eines Filters im Tiegel.

Porzellantiegel dürfen erst $\frac{3}{4}$ Stunden nach dem Erhitzen gewogen werden; bei Platingefäßen genügt $\frac{1}{2}$ Stunde.

Das Trocknen bzw. Glühen der Tiegel hat bis zur Gewichtskonstanz, d. h. so oft zu erfolgen, bis nach wiederholtem Trocknen oder Glühen zwei aufeinanderfolgende Wägungen konstantes Gewicht anzeigen.

Soll ein Filter mit dem Niederschlag im trockenen oder feuchten Zustand verascht werden, so nimmt man es mit einer Pinzette aus dem Trichter heraus, faltet es noch einmal zusammen, schlägt den Rand nach der Spitze hin um und bringt es in den gewogenen Tiegel. Den Tiegel stellt man auf ein Ton- oder Quarzdreieck und neigt ihn zwecks besserer Luftzufuhr etwas schräg. Dann erhitzt man ihn

vom Rande her mit kleiner Bunsenflamme (Abb. 29); dabei trocknet das Filter, verkohlt und verbrennt schließlich. Hierauf rückt man den Brenner langsam unter den Tiegel, steigert allmählich die Temperatur und erhitzt zuletzt mit voller Flamme oder vor dem Gebläse je nach Vorschrift. Da in einem offenen Tiegel viel Wärme durch Strahlung verloren geht, so verschließt man ihn später zweckmäßig mit einem Deckel; Porzellandeckel müssen, wenn man sie auf bereits erhitzte Tiegel legt, vorher mit kleiner Flamme angewärmt werden. Soll der Tiegel reichlich mit Luft in Berührung kommen, so lüftet man zeitweise den Deckel oder legt ihn so auf den Tiegel, daß ein kleiner Spalt offen bleibt. Zur Vermeidung von Wärmeverlust bedient man sich mit Vorteil eines Tiegelofens, das sind zwei aufeinander zu stellende Tonzylinder, in deren Mitte auf einem Tondreieck der Tiegel sich befindet (Abb. 30).

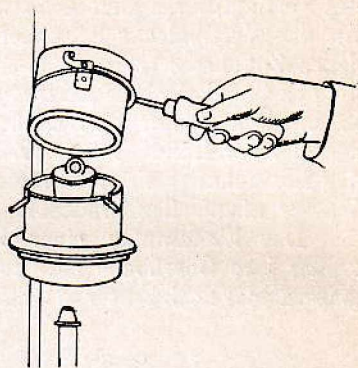


Abb. 30. Tiegelofen.

Das Erhitzen oder Glühen des Niederschlages erfolgt bis zur Gewichtsbeständigkeit.

Eindampfen und Kochen von Flüssigkeiten.

Eine bei der Ausführung quantitativer Analysen häufig vorzunehmende Operation ist das Eindampfen von Flüssigkeiten. Es geschieht dies meistens auf einem Wasserdampfbad, kurz Wasserbad genannt. Dasselbe ist in seiner einfachsten Form ein zylindrischer oder halbkugliger Behälter aus Kupfer oder Aluminium, der mit einem Satz konzentrischer Ringe bedeckt ist und auf einem Dreifuße ruht. Das im Behälter befindliche Wasser wird durch einen Brenner zum Kochen gebracht, so daß das auf den Ringen stehende Gefäß von Wasserdampf umspült wird.

Ein derartiges Wasserbad hat jedoch zwei Nachteile. Zunächst bedarf es wegen der verhältnismäßig großen Wassermengen lange Zeit, bis es kocht; andererseits wiederum besteht sehr leicht die Gefahr, daß es bei längerer Inanspruchnahme leer kocht („ausbrennt“). Um den ersten der beiden Übelstände zu beseitigen, hat man dem Behälter eine konische Form gegeben, so daß er nur eine kleine Wassermenge faßt, die in sehr kurzer Zeit kocht. Damit er nicht leer kocht, läßt man durch ein mit der Wasserleitung verbundenes Zuflußrohr beständig Wasser zutropfen. Eine Überlaufvorrichtung sorgt für kon-

stantes Niveau. Die Konstruktion einer Überlaufvorrichtung ist aus Abb. 31 ersichtlich. An den Wasserbehälter (W) ist ein seitlicher Rohrstutzen (r) angesetzt, der zu einem Vertikalrohr (v) führt. Im Inneren des Vertikalrohres sitzt ein zweites engeres Rohr, der Niveaualter (n). An das Vertikalrohr ist außerdem ein mit der Wasserleitung verbundenes Zuflußrohr (z) angelötet und zwar so, daß seine Mündung über die des Vertikalrohres gekrümmt ist und der Zufluß beobachtet werden kann. Das Wasser im Behälter steht mit dem Ende des Niveaualters auf gleicher Höhe. Ist der Zufluß stärker, so fließt das Wasser durch den Niveaualter ab. Man regle den Wasserzufluß derart, daß nur wenig Wasser abzufließen braucht.

Das Eindampfen einer Flüssigkeit erfolgt um so rascher, je größer ihre Oberfläche ist, und wird deshalb gewöhnlich in Bechergläsern oder noch besser in Schalen vorgenommen. Der Inhalt der Gefäße

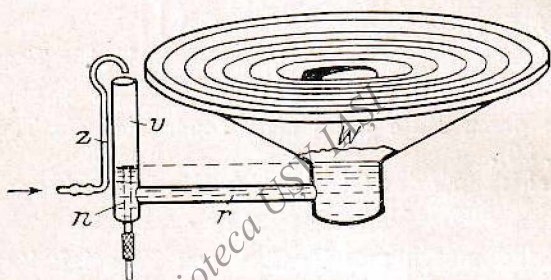


Abb. 31. Wasserbad.

ist gegen Hereinfallen von Staub usw. während des Eindampfens zu schützen. Man bringe zu diesem Zweck in einiger Höhe (etwa 25 cm über dem Gefäß) mittels einer an einem Stativ befestigten Klammer eine Glasplatte an und zwar schräg, damit das an der Platte niedergeschlagene Wasser nicht in das Gefäß zurücktropft. Das kochende Wasserbad verleiht einer darauf stehenden Flüssigkeit eine Temperatur von etwa 80°.

Erfolgt das Eindampfen in Platinschalen, so stelle man dieselben nicht auf Metallringe. Am geeignetsten sind Porzellanringe. Stehen solche nicht zur Verfügung, so umwickle man die Metallringe mit Filtrierpapierstreifen. Diese Maßnahme ist auch sonst zu empfehlen, um eine Beschmutzung der Gläser oder Schalen zu verhindern.

Soll eine wässrige Lösung zum Kochen gebracht werden, so erhitzt man sie in einer Porzellanschale oder in einem Gefäß aus Jenaer Glas über freier Flamme. Um eine gleichmäßige Heizwirkung

zu erzeugen, stellt man das Gefäß zweckmäßig auf ein Eisen- oder Messingdrahtnetz, das infolge seiner guten Wärmeleitung die Hitze gleichmäßig verteilt. Will man die Flammenwirkung mildern, so nimmt man ein Drahtnetz, dessen Draht mit Asbest umflochten ist oder ein Drahtnetz, welches im Bereich der Heizfläche mit einer dünnen, fest eingepreßten Asbestschicht versehen ist. Als Heizquelle bedient man sich zweckmäßig eines Bunsenbrenners, der einen sogenannten Pilzaufsatz (s. Abb. 23) trägt; dadurch wird die Flamme über eine größere Fläche verteilt und ein gleichmäßigeres Erhitzen erreicht. Die Flamme ist so zu regulieren, daß beim Kochen der Lösung kein Verspritzen eintritt. Zur Vermeidung von Siedeverzug ist die Flüssigkeit in Glasgefäßen öfters vorsichtig umzuschwenken.

Bestimmung des Chlors in einer wässerigen Lösung von Natriumchlorid.

Verfahren: Das Chlor wird mit Silbernitrat, AgNO_3 , in schwach salpetersaurer Lösung als Silberchlorid, AgCl , gefällt und in dieser Form nach dem Trocknen bei 130° gewogen.



Ausführung: Die gegebene Lösung wird in einem 300 ccm-Becherglas mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt und mit ungefähr 10 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt. Dann fügt man unter beständigem Umrühren mit einem abgerundeten Glasstab 5%ige klare Silbernitratlösung hinzu und zwar so viel, bis sich der Niederschlag augenscheinlich nicht mehr vermehrt. Ein zu großer Überschuß an Silbernitrat ist zu vermeiden, da es von dem ausfallenden Silberchlorid leicht eingeschlossen wird und nur sehr schwer daraus entfernt werden kann. Hierauf erwärmt man die Flüssigkeit unter wiederholtem Umrühren mit dem Glasstabe auf dem kochenden Wasserbade, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Nun prüft man auf die Vollständigkeit der Fällung, indem man an der Wand des Becherglases einige Tropfen der in ein gereinigtes Reagenzglas gebrachten Silbernitratlösung herabfließen läßt. Tritt keine Fällung mehr ein, so läßt man die Flüssigkeit im Dunkeln erkalten. Findet hingegen noch eine Trübung oder gar eine Fällung statt, so setzt man noch mehr Silbernitratlösung hinzu, läßt den Niederschlag wieder auf dem Wasserbade sich absetzen und prüft von neuem. Das hat so lange zu erfolgen, bis die Prüfung negativ ausfällt.

Die Einwirkung hellen Tageslichtes auf das Silberchlorid ist zu vermeiden, da es sich unter dem Einfluß des Lichtes zersetzt (photographische Platte!); es empfiehlt sich deshalb, das Becherglas von vornherein mit einem dunklen Papier zu umhüllen.

Die kalt gewordene Flüssigkeit filtriert man durch einen Gooch-tiegel oder besser durch einen Glas- oder Porzellanfiltriertiegel. Der Tiegel wird vorher im Trockenschrank bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und bis zu seiner Verwendung im Exsikkator aufbewahrt. Bei der Filtration läßt man die Flüssigkeit, ohne den Niederschlag aufzurühren, an einem Glasstabe gegen die Wand des Tiegels fließen. Ist die Flüssigkeit abgegossen, so dekantiert man den Silberchlorid-Niederschlag, d. h. man gibt ins Becherglas etwa 50 ccm kaltes, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertes Wasser hinzu, rührt mit dem Glasstabe gut um, läßt den Niederschlag sich wieder absetzen und gießt danach die klare Flüssigkeit ohne Auf-rühren des Niederschlags wieder durch den Tiegel. Das Dekantieren mit 50 ccm salpetersäurehaltigem Wasser wird noch einmal wiederholt. Schließlich bringt man den Niederschlag selbst in den Tiegel, indem man ihn mit wenig, etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser aufrührt und am Glasstabe entlang in den Tiegel spült. Durch Aus-spritzen des Becherglases mit Hilfe einer mit salpetersäurehaltigem Wasser gefüllten Spritzflasche wird die Überführung des Niederschlags in den Tiegel beschleunigt. Die am Glase haftenden Silberchloridteilchen werden durch leichtes Reiben mit einer Gummi- oder Federfahne entfernt.

Das Silberchlorid wird nun im Tiegel ausgewaschen, indem man mit dem angesäuerten Wasser die Wandung abspült und den Tiegel zu etwa $\frac{1}{3}$ mit der Waschflüssigkeit anfüllt. Diese saugt man dann ganz langsam ab, so daß sie nur tropfenweise abfließt. Das Auswaschen setzt man so lange fort, bis etwa 5 ccm des Filtrats nach Zugabe von Salzsäure klar bleiben. Ist das erreicht, so wäscht man nacheinander einmal mit reinem Wasser und zur Verdrängung des Wassers je zweimal mit wenigen Kubikzentimetern Alkohol und Äther aus.

Schließlich wird der Tiegel mit dem Niederschlag im Trocken-schrank bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man trocknet zuerst $\frac{1}{2}$ Stunde lang, bringt den Tiegel in den Exsikkator, läßt $\frac{3}{4}$ Stunden erkalten und wägt; hierauf trocknet man noch einmal $\frac{1}{4}$ Stunde lang und wägt wieder nach $\frac{3}{4}$ Stunden. Unterscheiden sich die beiden Wägungen um nicht mehr als 0,2 mg, so ist das Gewicht als konstant zu betrachten; anderenfalls muß die Trocknung wiederholt werden.

Berechnung: 1 Molekül Silberchlorid (AgCl) enthält 1 Atom Chlor (Cl). Das Molekulargewicht von Silberchlorid ist 143,34, das Atomgewicht von Chlor ist 35,46. In Gramm ausgedrückt, sind also in 143,34 g Silberchlorid 35,46 g Chlor enthalten.

Angenommen, es seien bei der Analyse b g Silberchlorid gefunden worden. Es fragt sich nun, wieviel g Chlor in b g Silberchlorid ent-halten sind. Das ergibt sich aus der Beziehung:

$$143,34 \text{ g AgCl} : 35,46 \text{ g Cl} = b \text{ g AgCl} : x \text{ g Cl}$$

$$x = b \cdot \frac{35,46}{143,34} \text{ g Cl oder}$$

$$x = b \cdot 0,2474 \text{ g Cl.}$$

Den Quotienten $\frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = \frac{35,46}{143,34} = 0,2474$ bezeichnet man als Faktor.

Er gilt für alle in Form von Silberchlorid ausgeführten Chlorbestimmungen.

Man führe die Berechnungen mit Hilfe von Logarithmen¹⁾ aus; es ist dann

$$\log x = \log b + \log 0,2474.$$

Ist die Anzahl Kubikzentimeter der zur Bestimmung benutzten Kochsalzlösung = a, so läßt sich die in 100 ccm der Lösung enthaltene Chlormenge (y) berechnen nach der Gleichung:

$$a : x = 100 : y,$$

$$y = \frac{100 \cdot x}{a}; \text{ für } x = b \cdot 0,2474 \text{ eingesetzt, ergibt}$$

$$y = \frac{100 \cdot b \cdot 0,2474}{a} \text{ g Cl;}$$

$$\log y = \log 100 + \log b + \log 0,2474 - \log a.$$

Bestimmung der Schwefelsäure im Kaliumsulfat.

Verfahren: Die Schwefelsäure wird mit Bariumchlorid, BaCl_2 , in salzsaurer Lösung als Bariumsulfat, BaSO_4 , gefällt und nach dem Glühen als solches gewogen.



Ausführung: Man wägt von dem vorher in einer Achatreibschale fein zerriebenen Salz aus dem Wägegläschen 0,2—0,3 g in ein 400 ccm-Becherglas. Hierauf löst man das Salz in ungefähr 150 ccm Wasser auf und gibt $\frac{1}{2}$ ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Dann bedeckt man das Becherglas mit einem Uhrglas und erhitzt die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz zum schwachen Sieden. Hierauf lüftet man das Uhrglas auf einer Seite und läßt mit Hilfe einer Pipette tropfenweise 5% ige heiße Bariumchloridlösung hinzufließen und zwar so viel, bis sich der Niederschlag augenscheinlich nicht mehr vermehrt. Die langsame Zugabe des Bariumchlorids ist notwendig, um ein Einschließen desselben durch das ausfallende Bariumsulfat zu verhindern. Man bringt dann das Reaktionsgemisch auf das vorher angeheizte und inzwischen

1) Für die logarithmische Berechnung bediene man sich der „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker usw.“ von Küster-Thiel, Berlin u. Leipzig, Ver. wissenschaft. Verleger.

kochende Wasserbad und läßt den Niederschlag sich absetzen. Ist das geschehen, so prüft man auf die Vollständigkeit der Fällung, indem man noch einige Tropfen Bariumchloridlösung hinzugibt. Trübt sich die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht mehr, so kann man zur Filtration schreiten.

Man gießt zunächst ohne Aufrühren des Niederschlags die klare Flüssigkeit an einem abgerundeten Glasstab durch ein 9 cm-Filter und dekantiert mehrmals mit 50 ccm heißem Wasser. Hierauf bringt man den Niederschlag selbst aufs Filter, die letzten Reste unter Zuhilfenahme einer Feder- oder Gummifahne. Dann wäscht man mit heißem Wasser so lange aus, bis 5 ccm des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure keine Trübung mehr geben.

Schließlich trocknet man den Niederschlag samt Filter kurze Zeit im Trockenschrank bei 100°, nimmt das Filter mit einer Pinzette vorsichtig aus dem Trichter heraus, faltet es zusammen und verbrennt es noch feucht in einem vorher gewogenen Porzellan- oder Platintiegel. Zuletzt glüht man den Niederschlag bis zu gerade beginnender Rotglut (nicht vor dem Gebläse).

An Stelle des Papierfilters kann man sich auch eines Porzellanfiltrier-Tiegels bedienen, den man unter Zuhilfenahme eines Glüschälchens bei dunkler Rotglut gewichtskonstant gemacht hat.

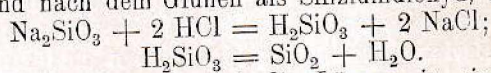
Berechnung: Angewandt: a g Substanz. Gefunden: b g BaSO_4 .

Die gefundenen b g BaSO_4 entsprechen $b \cdot \frac{\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} = b \cdot \frac{96,06}{233,43} = b \cdot 0,4115$ g SO_4 . Diese Menge an SO_4 ist in der angewandten Substanzmenge von a g enthalten.

Also besitzt die analysierte Substanz $\frac{b \cdot 0,4115 \cdot 100}{a} \% \text{SO}_4$.

Bestimmung der Kieselsäure in einer Lösung von Natriumsilikat (Natron-Wasserglas).

Verfahren: Die Kieselsäure wird mit Salzsäure abgeschieden, durch Trocknen im Trockenschrank bei 110—120° in unlösliche Form übergeführt und nach dem Glühen als Siliziumdioxid, SiO_2 , gewogen.



Ausführung: Man versetzt die Lösung in einer Platinschale oder, in Ermangelung dieser, in einer 200 ccm-Porzellanschale mit einem geringen Überschuß mäßig konzentrierter Salzsäure und dampft unter häufigem Umrühren mit einem abgerundeten Glasstabe auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene ein. Gegen den Schluß des Eindampfens verreibt man den Rückstand zu einem feinen Pulver. Dann läßt man die Schale erkalten, durchfeuchtet den Rückstand

vom Rande der Schale her tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure und läßt, mit einem Uhrglas bedeckt, 10—15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nicht länger, da sonst Kieselsäure wieder in Lösung geht. Auf diese Weise wird das beim Eindampfen und Trocknen etwa entstandene unlösliche basische Salz oder Oxyd des im Wasserglas häufig als Verunreinigung vorhandenen Eisens wieder in lösliches Chlorid verwandelt. Nun gibt man 100 ccm Wasser hinzu, erhitzt auf dem Drahtnetz bis zum Kochen, läßt die Kieselsäure sich absetzen und filtriert.

Zur Aufnahme des Filtrates dient ein 400 ccm-Becherglas. Da aus dem Filtrat noch einmal Kieselsäure abgeschieden werden muß, so ist es samt dem Waschwasser sorgfältigst und verlustlos zu sammeln. Man gießt zunächst die klare Flüssigkeit durch ein 9 cm-Filter und dekantiert dreimal mit heißem Wasser. Hierauf bringt man die Kieselsäure selbst aufs Filter, die letzten Reste wieder mit Hilfe einer Feder- oder Gummifahne, und wäscht mehrmals mit siedend heißem Wasser vom Filterrande her aus. Zuletzt überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Auswaschung, indem man einige Tropfen des letzten Filtrates im Reagenzglas auffängt und mit Silbernitrat versetzt. Tritt keine Fällung von Silberchlorid ein, so ist die Auswaschung beendet. Man bedeckt dann den Trichter mit einem Uhrglas und stellt ihn auf die Seite.

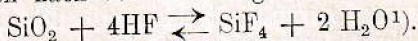
Nach der geschilderten Weise erfolgt die Abscheidung der Kieselsäure nicht quantitativ; es können vielmehr noch beträchtliche Mengen von Kieselsäure im Filtrat gelöst vorhanden sein. Um diese zu gewinnen, wird das Filtrat an einem Glasstabe in die zuvor benutzte Platin- oder Porzellanschale quantitativ übergeführt. Zuletzt spült man das Becherglas noch einige Male mit destilliertem Wasser nach. Dann dampft man das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand 1—2 Stunden lang im Trockenschrank bei 110—120°. Hierauf durchfeuchtet man den Rückstand wieder mit konzentrierter Salzsäure, läßt höchstens 15 Minuten lang stehen und gibt 100 ccm heißes Wasser hinzu. Die nunmehr abgeschiedene Kieselsäure wird auf einem 7 cm-Filter gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Die beiden Filter werden nun naß in einem vorher gewogenen Porzellan- oder Platintiegel verbrannt und schließlich vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht, etwa 15 Minuten lang, geglüht.

Prüfung der Kieselsäure auf Reinheit: Man befeuchtet die gewogene Kieselsäure vom Rande des Tiegels her mit 2 ccm Wasser, fügt 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und schätzungsweise 5 ccm reine Flußsäure¹⁾ hinzu. Die Flußsäure kommt in Guttapercha- oder

1) Die Flußsäure darf nicht direkt auf die trockene Kieselsäure gegeben werden, weil sonst ein heftiges Aufbrausen stattfindet, was leicht zu Verlusten führt

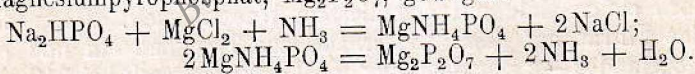
Wachsflaschen in den Handel, da Glas von ihr aufgelöst wird. Sie darf deshalb auch nicht etwa am Glasstab entlang, sondern muß direkt von der Flasche aus in den Platintiegel gegeben werden. Nun dampft man die Flüssigkeit unter dem Abzug (Fluorwasserstoff, HF, ist außerordentlich giftig!) erst auf dem Wasserbade ab, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Dann raucht man die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig ab, indem man den schräg liegenden Tiegel vom Rande her mit kleiner Flamme erhitzt. Ist die Schwefelsäure beseitigt, so steigert man allmählich die Temperatur und glüht den Tiegel über dem Teclubrenner. Die Kieselsäure ist auf diese Weise vollkommen verflüchtigt worden nach der Gleichung:



(Siliziumfluorid, SiF_4 , ist gasförmig). Der Tiegel wird nach dem Erkalten im Exsikkator wieder gewogen. Ist das Gewicht höher als sein Leergewicht, ist also ein Rückstand geblieben, so war die Kieselsäure nicht rein. Das Gewicht des meist aus Eisen(3)-oxyd (Fe_2O_3), in anderen Fällen auch aus Aluminiumoxyd (Al_2O_3), bestehenden Rückstandes ist vom Gewicht der gefundenen Kieselsäure abzuziehen.

Bestimmung der Phosphorsäure in einer wässrigen Lösung von Natriumphosphat als Magnesiumpyrophosphat.

Verfahren: Die Phosphorsäure wird mit Magnesiamischung (einem Gemisch von Magnesiumchlorid, Ammoniak und Ammoniumchlorid) als Magnesiumammoniumphosphat, MgNH_4PO_4 , gefällt und nach dem Glühen als Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, gewogen.



Ausführung: a) Fällung in der Kälte: Die Lösung wird in einem 400 ccm-Becherglas mit Wasser auf ungefähr 50 ccm verdünnt. Dann werden etwa 10 ccm einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hinzugefügt, so daß die Flüssigkeit ungefähr 5% Ammoniumchlorid enthält. Hierauf setzt man unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe tropfenweise 20 ccm Magnesiamischung und schließlich $\frac{1}{3}$ des ganzen Flüssigkeitsvolumens konzentriertes, etwa 25 %iges Ammoniak hinzu. Nun läßt man mindestens 4—5 Stunden stehen und filtriert.

b) Fällung in der Hitze nach B. Schmitz: Man verdünnt die Lösung in einem 400 ccm-Becherglas mit Wasser auf etwa 100 ccm,

1) Die Reaktion ist umkehrbar, d. h. Siliziumfluorid wird mit Wasser wieder in Kieselsäure und Fluorwasserstoff gespalten. Die spaltende Wirkung des Wassers wird jedoch durch den Zusatz konzentrierter Schwefelsäure aufgehoben.

säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt einen großen Überschuß Magnesiamischung — im allgemeinen genügen 25 cem — hinzu und versetzt mit 10—20 cem einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Hierauf bedeckt man das Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglas und erhitzt auf dem Drahtnetz bis zum Sieden. Alsdann dreht man die Flamme ab, spült das Uhrglas mit heißem Wasser in das Becherglas ab und läßt in die heiße Lösung unter beständigem Umrühren mit einem abgerundeten Glasstabe $2\frac{1}{2}\%$ iges Ammoniak (spezifisches Gewicht = 0,989) langsam hinzufließen, bis der Niederschlag anfängt, sich auszuschcheiden. Danach wird die Ammoniakzugabe derart geregelt, daß in 1 Minute etwa 4 Tropfen fallen. Man bedient sich hierzu zweckmäßig eines mit einem Glashahn versehenen Tropftrichters. Der zuerst auffallende Niederschlag muß kristallinisch sein; entsteht eine milchartige Trübung, so muß diese in Salzsäure wieder aufgelöst und die Fällung von neuem vorgenommen werden. Wenn sich größere Mengen Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden haben, kann man den Ammoniakzufluß mehr und mehr beschleunigen. Man gibt so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Nun läßt man erkalten und fügt dann noch $\frac{1}{5}$ des Flüssigkeitsvolumens konzentriertes Ammoniak hinzu. Nach etwa 10 Minuten kann filtriert werden.

Die Filtration des nach a oder b erhaltenen Niederschlages erfolgt durch einen Porzellan- oder Platinfiltriertiegel. Man gießt zuerst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch den Tiegel, dekantiert den Niederschlag dreimal mit je 50 cem $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak und spült ihn dann mit der gleichen Ammoniakflüssigkeit in den Tiegel. Dann wäscht man noch einmal mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak aus und gibt zur Verdrängung des Wassers zweimal wenige Kubikzentimeter Alkohol durch den Tiegel. Hierauf trocknet man den Tiegel samt Niederschlag auf einer Asbestplatte, die durch eine kleine Flamme erwärmt wird. Schließlich wird der Niederschlag in dem inzwischen angeheizten elektrischen Ofen oder unter Benutzung eines Glühschälchens vor dem Gebläse etwa 5 Minuten lang geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Durch nochmaliges Glühen überzeugt man sich von der Gewichtskonstanz.

Der Filtriertiegel kann, ohne gereinigt zu werden, wiederholt zur Filtration des Magnesiumphosphatniederschlages benutzt werden.

Berechnung: Durch Multiplikation der gefundenen Niederschlagsmenge mit dem Faktor 0,6379 erhält man die in der angewandten Lösung enthaltene P_2O_5 -Menge.

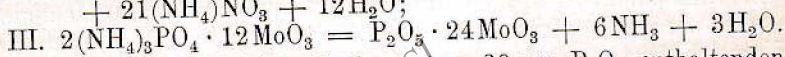
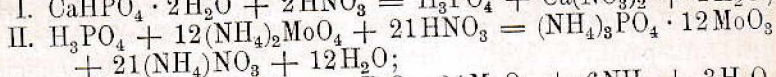
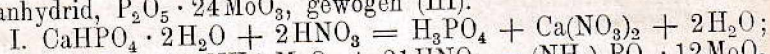
Herstellung der Magnesiamischung: a) Für die Fällung in der Kälte. In einem 200 cem-Meßkolben werden 11 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 14 g Ammoniumchlorid mit 50 cem Ammoniak

vom spezifischen Gewicht 0,96 versetzt und mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt. Danach wird die Lösung gut durchgeschüttelt.

b) Für die Fällung in der Hitze nach B. Schmitz. Man löst 11 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 21 g Ammoniumchlorid zu 200 ccm in Wasser, dem man ein wenig Salzsäure zufügt.

Bestimmung der Phosphorsäure in sekundärem Kalziumphosphat als Phosphormolybdänsäureanhydrid.

Verfahren: Das Salz, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird in Salpetersäure gelöst (I). Dann wird die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat als gelbes Ammoniumphosphormolybdat, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, gefällt (II). Nach schwachem Glühen wird der Niederschlag als Phosphormolybdänsäureanhydrid, $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$, gewogen (III).



Die Bestimmung wird mit einer etwa 30 mg P_2O_5 enthaltenden Substanzmenge ausgeführt.

Das Verfahren ist im Gegensatz zur vorhergehenden Methode auch bei Gegenwart beliebiger Metalle anwendbar.

Ausführung: Man wägt aus dem Wägegläschen eine etwa 0,2–0,3 g betragende Substanzmenge genau ab und überführt sie durch einen Trichter in einen 250 ccm-Meßkolben. Danach spült man den Trichter mit Wasser sorgfältig nach und bringt die im Kolben aufgeschwemmte Substanz mit wenig Salpetersäure in Lösung. Hierauf füllt man den Kolben mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt kräftig um.

Von der Lösung pipettiert man 50 ccm in ein 400 ccm-Becherglas und erhitzt auf dem Drahtnetz bis zum Auftreten der ersten Kochblasen. Dann nimmt man das Becherglas von der Flamme weg und schwenkt es etwa 1 Minute lang um; dadurch wird eine Überhitzung der Becherglaswände ausgeglichen. Hierauf fügt man unter beständigem Umschwenken 50 ccm Molybdänlösung hinzu, und zwar gießt man sie in die Mitte der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit, wodurch man ein Ausfallen von Molybdänsäure an den möglicherweise noch zu heißen Glaswänden oberhalb der Flüssigkeit vermeidet. Nach der Fällung setzt man das Umschwenken noch wenigstens 2 Minuten lang fort. Man läßt nun den gelben Niederschlag sich absetzen.

Nach frühestens 2 Stunden gießt man die überstehende Flüssigkeit durch einen gewogenen Porzellan- oder Platinfiltriertiegel und dekantiert den Niederschlag mehrmals mit 50 ccm einer Waschflüssigkeit, die

ungefähr 1% Salpetersäure und 5% Ammoniumnitrat enthält. Dann spült man den Niederschlag in den Tiegel und wäscht ihn mit der Waschflüssigkeit so lange aus, bis das Filtrat mit einer Lösung von Ferrozyankalium nicht mehr braun gefärbt wird. Ist nämlich der Niederschlag noch nicht genügend ausgewaschen, so ist noch Ammoniummolybdat vorhanden, das mit Ferrozyankalium eine rotbraune Fällung gibt. Zuletzt wäscht man noch zweimal mit wenigen Kubikzentimetern Alkohol nach.

Den Tiegel mit dem Niederschlag trocknet man auf einer Asbestplatte, die durch eine kleine Flamme erwärmt wird. Danach stellt man den Tiegel in den nur bis zur eben sichtbaren Rotglut erhitzten elektrischen Ofen. Steht ein elektrischer Ofen nicht zur Verfügung, so erhitzt man den Filtriertiegel unter Anwendung eines Glühstäbchens oder größeren Porzellantiegels zunächst bei kleiner, später bei voller Flamme des Bunsenbrenners. Während des Erhitzens wird der Tiegel bedeckt und der Deckel nur von Zeit zu Zeit gelüftet, um sich vom Glühzustand zu unterrichten. Beim Glühen färbt sich der gelbe Niederschlag zunächst orange, dann grünlich und schließlich blauschwarz. Hat der Niederschlag die blauschwarze Farbe angenommen, so beendet man das Glühen; längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Nun läßt man den Tiegel mit dem Glührückstand im Exsikkator erkalten und wägt.

Um ein gleichmäßiges Durchglühen des Niederschlags zu erreichen, darf die Niederschlagsmenge nicht allzugroß sein. Am besten beträgt der Glührückstand nicht mehr als etwa 0,8 g, was ungefähr 32 mg P_2O_5 entspricht.

Berechnung: Durch Multiplizieren der gefundenen Niederschlagsmenge mit dem Faktor 0,03946 erhält man die in 50 ccm Lösung enthaltene Menge an P_2O_5 , woraus sich der Prozentgehalt der Substanz an P_2O_5 berechnen läßt.

Herstellung der erforderlichen Lösungen: 1. Molybdänlösung. Man löst 15 g fein gepulvertes molybdänsaures Ammonium in 50 ccm heißem Wasser auf und gießt die Lösung in 100 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,19 (nicht umgekehrt!). Zum Flüssigkeitsgemisch fügt man dann 40 g festes Ammoniumnitrat hinzu und füllt das Ganze mit Wasser auf 200 ccm auf. Die so hergestellte Lösung wird nach 24-stündigem Stehen filtriert und im Dunkeln aufbewahrt.

2. Waschflüssigkeit. 20 g Ammoniumnitrat werden mit 12 ccm Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,19) und Wasser zu 400 ccm gelöst.

Bestimmung der Phosphorsäure in sekundärem Kalziumphosphat als Ammoniumphosphormolybdat nach N. v. Lorenz.

Die Schwierigkeit der vorher beschriebenen Methode besteht darin, den richtigen Zeitpunkt für die Dauer und Höhe des Erhitzens zu treffen. Die dadurch etwa entstehende Fehlerquelle wird in dem v. Lorenzschen Verfahren ausgeschaltet.

Verfahren: Die Phosphorsäure wird in einem aliquoten Teil der salpetersauren Lösung des Salzes mit Ammoniummolybdatlösung, welche Ammoniumsulfat enthält, als gelbes Ammoniumphosphormolybdat gefällt. Der Niederschlag wird mit Aceton ausgewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen.

Um einen Niederschlag von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, ist es notwendig, daß

1. die Phosphatlösung 50 ccm¹⁾ beträgt und diese
2. nicht mehr als 50 mg P_2O_5 ,
3. 0,8—1,5 ccm freie konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 und
4. 10—20 g freie Salpetersäure, entsprechend rund 25—50 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,20 enthält,
5. auf das gegebene Volumen (50 ccm) der heißen Phosphorsäurelösung ein gleiches Volumen Sulfat-Molybdänlösung (50 ccm) hinzugesetzt wird.

Das Verfahren von N. v. Lorenz ist für alle Lösungen der Phosphorsäure, sei es durch Wasser, Zitronensäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure gleich gut anwendbar.

Ausführung: Man wägt aus dem Wägegläschen eine etwa 0,4 bis 0,5 g betragende Substanzmenge genau ab, bringt sie verlustlos in einen 200 ccm-Meßkolben, löst mit wenig Salpetersäure, füllt den Kolben mit Wasser bis zur Marke auf und mischt gut durch.

Von der Lösung pipettiert man 20 ccm in ein etwa 250 ccm fassendes Becherglas und fügt 30 ccm schwefelsäurehaltige Salpetersäure hinzu, so daß die Lösung nunmehr ein Volumen von 50 ccm einnimmt und die erforderliche Menge an Schwefelsäure und Salpetersäure enthält.

Man erhitzt nun die Phosphorsäurelösung über einem Drahtnetz, bis die ersten Kochblasen erscheinen, entfernt vom Feuer, schwenkt einige Sekunden lang um, so daß die Wände des Gefäßes nicht mehr überhitzt sind, gießt sofort aus einem Meßzylinder 50 ccm Sulfat-Molybdänlösung von gewöhnlicher Temperatur in die Mitte der Lösung und stellt sie, mit einem Uhrglas bedeckt, hin. Sobald sich die Hauptmenge des Niederschlages zu Boden gesetzt hat, längstens aber nach fünf Minuten, schwenkt man noch eine halbe Minute lang tüchtig um.

1) Man kann, wenn es die Verhältnisse gestatten, auch ein kleineres Volumen, z. B. 25 bis 30 ccm verwenden und mit dem gleichen Volumen Molybdänreagens fällen, also auf diese Weise an diesem sparen. Wesentlich für die Richtigkeit der Ergebnisse ist nur, daß die Zusammensetzung der Flüssigkeit vor der Fällung, bezogen auf 50 ccm, den oben angegebenen Bedingungen entspricht und daß das gleiche Volumen Molybdänreagens hinzugesetzt wird.

Nach 2 bis 18 Stunden (wenn weniger als 3 mg P_2O_5 zu erwarten sind, nach 12 bis 18 Stunden) filtriert man durch einen Glas-, Porzellan- oder Platinfiltriertiegel, dekantiert den Niederschlag wenigstens viermal mit 2%iger Ammoniumnitratlösung und spült ihn zuletzt mit der genannten Waschflüssigkeit in den Tiegel. Man füllt nun sofort den Tiegel einmal voll und zweimal etwa halbvoll mit Aceton, indem man jedesmal absaugen läßt.

Man wischt nun den Tiegel außen sorgfältig ab und bringt ihn sofort in einen Vakuumexsikkator, der weder Chlorkalzium, noch irgend ein anderes Trockenmittel enthält, und den man mittels einer Wasserstrahlluftpumpe bis auf 150 mm Luftdruck leer saugt.

Nachdem der Tiegel 30 Minuten lang darin gestanden hat, läßt man durch allmähliches Öffnen des Glashahns langsam Luft in den Exsikkator eintreten und wägt den Tiegel entweder sofort oder stellt ihn bis unmittelbar vor der Wägung in einen Exsikkator, der mit einem Gemisch aus gleichen Volumteilen Wasser und konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist.

Als Vakuumexsikkator dient ein Exsikkator mit seitlich angebrachtem Tubus, in welchem ein durchbohrter Gummistopfen sitzt. Durch die Bohrung geht ein mit einem Glashahn versehenes kurzes Glasrohr, das mittels eines dickwandigen Gummischlauches (Druckschlauch) mit einem Manometer in Verbindung steht. Sehr geeignet ist hierfür ein mit einem Dreiweghahn versehenes Manometer (Abb. 32), sofern man nicht ein abgekürztes Manometer in den Exsikkator

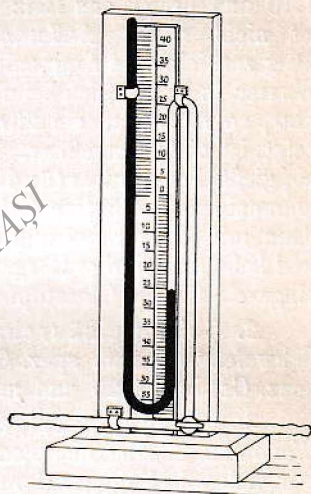


Abb. 32. Manometer.

selbst bringt (siehe S. 234). Der eine Schenkel des Manometers wird mit dem Exsikkator, der andere mit einer Sicherheitsflasche verbunden, um ein etwaiges Zurücksteigen des Pumpwassers unschädlich zu machen. Als Sicherheitsflasche wird eine kleine dickwandige Flasche mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen benutzt, dessen Bohrungen kurze rechtwinklig gebogene Glasröhren fassen. Von der Sicherheitsflasche aus führt ein dickwandiger Schlauch zur Wasserstrahlluftpumpe. Beim Evakuieren stellt man mit dem Dreiweghahn die Verbindung zwischen Luftpumpe, Manometer und Exsikkator her. Zeigt das Manometer den gewünschten Druck an, so verschließt man den Exsikkator mit dem Glashahn, unterbricht mit dem Dreiweghahn die Verbindung des Manometers mit der Pumpe, entfernt den vom Manometer zur Sicher-

heitsflasche führenden Schlauch und stellt jetzt erst die Wasserstrahl-
luftpumpe ab. Nun läßt man durch geeignetes Drehen des Dreiweg-
hahns langsam Luft in das Manometer eintreten, so daß das Quecksilber
ganz allmählich hochsteigt.

Berechnung: Die gewogene Niederschlagsmenge ist mit dem
Faktor 0,03295 (nach H. Neubauer 0,03270) zu multiplizieren, um
den Gehalt an P_2O_5 zu erhalten. Der Prozentgehalt des Salzes an P_2O_5
läßt sich dann in bekannter Weise berechnen.

Herstellung der erforderlichen Lösungen: 1. Sulfat-
Molybdänlösung. Man bringt in einen 200 ccm-Meßkolben 10 g
Ammoniumsulfat, übergießt mit 90 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht
1,40 und bringt das Salz möglichst in Lösung; vollständige Lösung
ist nicht nötig. Außerdem übergießt man in einer Porzellanschale
30 g zerkleinertes Ammoniummolybdat mit etwa 80 ccm siedend heißem
Wasser, in dem es sich beim Umrühren bald auflöst. Ist die Lösung nicht
klar, so muß man sie filtrieren. Ein Salz, das stärkere Abscheidung
zeigt, ist nicht brauchbar. Man kühlt die Lösung auf Zimmertemperatur
ab, gießt sie unter beständigem Umschwenken in dünnem Strahl in die
ammoniumsulfathaltige Salpetersäure, läßt die Lösung erkalten, füllt
dann mit Wasser auf 200 ccm auf, mischt, filtriert nach etwa 2 Tagen
und hebt das fertige Reagens in einer Flasche aus braunem Glase mit
eingeschliffenem Glasstopfen an einem dunkeln, kühlen Ort auf.

2. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure. Man gießt 3 ccm
Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 zu 100 ccm Salpetersäure vom
spez. Gewicht 1,20 und mischt.

3. 2%ige wässrige Lösung von reinem Ammoniumnitrat.
Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer reagiert, so ist sie ganz
schwach mit Salpetersäure anzusäuern.

4. Aceton. Man nehme Aceton purissimum des Handels. Das
Aceton ist in braunen Glasflaschen aufzubewahren. Für den vor-
liegenden Zweck brauchbares Aceton muß sich mit dem gleichen
Volumen Wasser klar mischen, neutral reagieren, keine über 60°
siedenden Anteile enthalten und frei von Wasser, Ammoniak und
Aldehyd sein.

Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure im Superphosphat.

Das Superphosphat wird durch Aufschließen von natürlich vor-
kommenden Rohphosphaten mit Schwefelsäure hergestellt. Es be-
steht aus einem Gemisch von wasserlöslichem Monokalziumphosphat,
 $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ und Gips, $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$; daneben enthält es geringe
Mengen an Eisen-, Aluminium- und Kieselsäureverbindungen.

Superphosphat wird nach seinem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure bewertet. Der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure schwankt im allgemeinen zwischen 16 und 20% und beträgt im Durchschnitt 18%.

Bei längerem Lagern des Superphosphates nimmt sein Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure ab, die Phosphorsäure „geht zurück“. Das ist hauptsächlich bei stark eisen- und aluminiumhaltigen Superphosphaten der Fall und beruht darauf, daß sich das wasserlösliche Monokalziumphosphat zu wasserunlöslichem Dikalziumphosphat und Eisen- bzw. Aluminiumphosphat umsetzt.

Verfahren: Zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure schüttelt man das Superphosphat mit Wasser aus, fällt im Filtrat die Phosphorsäure nach Zusatz von Ammoniumzitrat mit Magnesiamischung als Magnesiumammoniumphosphat und wägt sie nach dem Glühen als Magnesiumpyrophosphat.

Die Zugabe von Ammoniumzitrat hat den Zweck, die Kalzium- und die außerdem in der Lösung vorhandenen Eisen- und Aluminiumionen in komplexe Ionen überzuführen. Dadurch sind sie nicht mehr ausfällbar. Anderenfalls würden nach dem Versetzen des Filtrats mit ammoniakalischer Magnesiamischung Kalzium, Eisen und Aluminium mit ausfallen.

Ausführung: Es werden in einem Aluminiumschiffchen genau 20 g Superphosphat abgewogen und mit Hilfe eines kurz-, aber weithalsigen Trichters in eine trockene Stohmannsche Literflasche (Abb. 33) übergeführt. Die am Schiffchen und im Trichter haftenden letzten Reste werden mit einem feinen Haarpinsel in den Kolben gekehrt, wobei man zuletzt den Pinsel einige Male am inneren Trichter- rand schwach aufstößt, damit die zwischen den Haaren sitzenden Substanzteilchen herausfallen. Die Flasche wird unter häufigem Schwenken mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Sodann wird die Flasche in einen Rotierapparat (Abb. 34) eingespannt, der in der Minute 30 bis 40 Umdrehungen macht. Die Ausschüttelung erfolgt bei Zimmertemperatur genau $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Hierauf wird die Flüssigkeit sofort durch ein Faltenfilter in ein trockenes oder einige Male mit dem ersten Filtrat ausgespültes dickwandiges Glasgefäß (Filtrierstutzen) filtriert. Es ist nicht nötig, die ganze Flüssigkeit zu filtrieren.

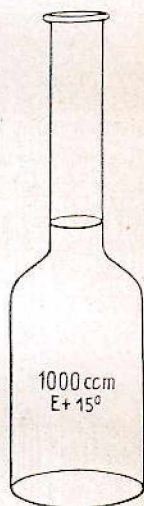


Abb. 33.

Stohmannscher Meßkolben.

Vom Filtrat werden mit einer trockenen oder vorher mit dem Filtrat einige Male ausgespülten Pipette 50 ccm, entsprechend 1 g Superphosphat, abgemessen und in ein 400 ccm fassendes dickwandiges Becherglas übergeführt. Dann werden mit einem Meßzylinder 50 ccm Ammoniumzitratlösung und 25 ccm Magnesiamischung hinzugefügt. Zur beschleunigten Ausfällung des Niederschlags wird nun mit einem Rührapparat (Abb. 35) 30 Minuten lang ausgerührt. Danach wird sofort oder innerhalb der nächsten zwei Stunden filtriert. Die Filtration und Auswaschung, sowie das Glühen des Niederschlages erfolgt in der auf Seite 37 angegebenen Weise.

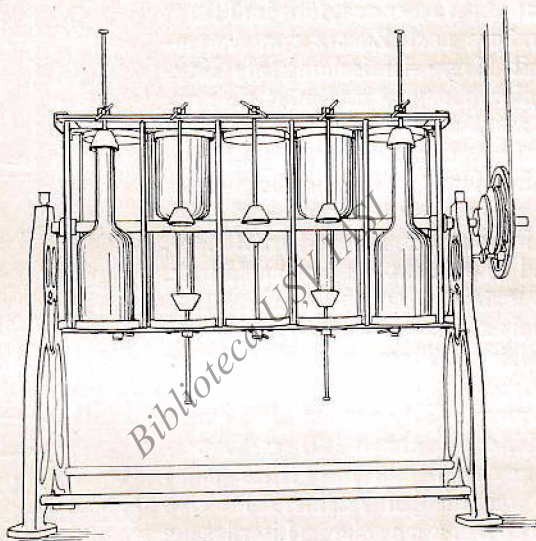


Abb. 34. Rotierapparat.

Berechnung: Durch Multiplizieren der gefundenen Menge Magnesiumpyrophosphat mit dem Faktor 0,6379 erhält man die in 50 ccm Lösung, entsprechend 1 g Superphosphat, enthaltene P_2O_5 -Menge. Der hundertfache Betrag gibt den Prozentgehalt des Superphosphats an wasserlöslicher Phosphorsäure an.

Herstellung der erforderlichen Lösungen: 1. Ammoniumzitratlösung. Man wägt 20 g chemisch reine, kristallisierte Zitronensäure auf einem Uhrglase oder in einer Porzellanschale ab. Die Zitronensäure muß unverwittert, d. h. die Kristalle müssen klar und durchsichtig und dürfen nicht mit einer grauen, matten Schicht überzogen sein. Die abgewogene Menge wird durch einen geeigneten

Trichter in einen 200 ccm-Meßkolben gebracht und in 100 ccm Wasser gelöst. Hierauf setzt man langsam unter fleißigem Umschütteln 70 ccm 25%ige Ammoniakflüssigkeit (spezifisches Gewicht 0,91) hinzu. Die Ammoniakzugabe hat langsam und unter Kühlung zu erfolgen, damit keine Ammoniakverluste infolge Erwärmung eintreten. Nach

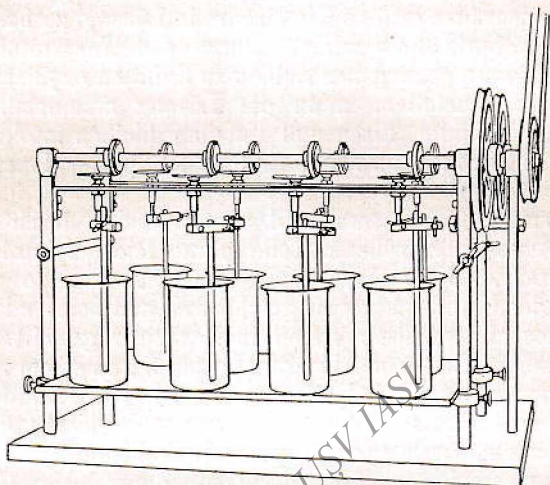


Abb. 35. Rührapparat.

dem Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur füllt man den Kolben mit Wasser auf 200 ccm auf, verschließt ihn, schüttelt gut durch und filtriert.

2. Die Zusammensetzung der Magnesiamischung ist auf Seite 37 unter a) angegeben.

Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl nach M. Popp.

Das Thomasmehl wird als Nebenprodukt bei der Stahlbereitung gewonnen. Es besteht in der Hauptsache aus Tetrakalziumphosphat, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ bzw. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaO}$; daneben enthält es Kalk, Eisen, Magnesium, Mangan, Aluminium, Kieselsäure, Sulfide und Sulfate. Thomasmehl ist im Wasser unlöslich. Es ist nicht seine gesamte Phosphorsäuremenge als Pflanzennährstoff anzusprechen, sondern nur jener Anteil, der sich in 2%iger Zitronensäure löst. Das Thomasmehl wird deshalb nach seinem Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure gehandelt.

Der Gehalt des Thomasmehls an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure schwankt zwischen 13 und 20 % und beträgt im allgemeinen 16–18 %.

Verfahren: Man schüttelt das Thomasmehl mit 2%iger Zitronensäure aus, versetzt das Filtrat mit ammoniakalischer Eisenzitratlösung und Wasserstoffsuperoxyd und fällt dann die Phosphorsäure mit Magnesiummischung als Magnesiumammoniumphosphat, das nach dem Glühen als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht wird.

Der Zusatz der ammoniakalischen Eisenzitratlösung hat den Zweck, die in der Zitronensäure gelöste Kieselsäure in Lösung zu halten, wobei das Eisen als Schutzkolloid wirkt. Durch das Wasserstoffsuperoxyd werden die in Lösung gegangenen Sulfide zu Sulfaten oxydiert; anderenfalls würden sie ausfallen, wenn die Lösung ammoniakalisch gemacht wird. Aluminium, Eisen und Kalzium bleiben infolge des Vorhandenseins von Zitronensäure und Bildung komplexer Ionen ebenfalls in Lösung.

Ausführung: Das Thomasmehl wird zunächst durch ein 2 mm-Sieb abgesiebt und die gröberen Teile durch leichtes Zerdrücken auf dem Sieb zerteilt. Bleibt dann noch ein Rückstand, so wird dieser gewogen, von der Untersuchung ausgeschlossen und bei der Feststellung des Ergebnisses als wertloser Anteil in Rechnung gestellt.

Vom gesiebten Thomasmehl werden genau 5 g in einem Aluminiumschiffchen abgewogen und mit Hilfe eines Pinsels und Einfülltrichters in eine 500 ccm fassende, trockene Stohmannsche Flasche übergeführt. Der Flaschenhals soll wenigstens 2 cm lichte Weite und über der Marke eine Länge von mindestens 8 cm besitzen, damit beim Umschütteln genügend Spielraum für die Flüssigkeit bleibt. Um ein Zusammenbacken des Thomasmehls zu vermeiden, kann man vorher 5 ccm Alkohol in die Flasche geben. Dann wird die Flasche unter beständigem Umschwenken mit 2%iger Zitronensäure von 17,5°C bis zur Marke aufgefüllt und mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Hierauf wird sie in den oben genannten Rotierapparat (s. Seite 44) eingespannt und genau $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. Dann wird sofort durch ein entsprechend großes Faltenfilter von etwa 24 cm Durchmesser in ein trockenes oder mit dem ersten Filtrat ausgespültes Glasgefäß filtriert. Die ersten Anteile des Filtrats sind gewöhnlich nicht vollkommen klar; man bringt sie deshalb wieder aufs Filter zurück. Eine lange Dauer des Filtrierens ist unzulässig. Aus diesem Grunde nimmt man große Filter, welche man vollgießt, ohne später nachzugießen. Denn während des Filtrierens wirkt die Zitronensäure noch weiter auf das Thomasmehl in der Flasche und kann eine weitere Lösung von Phosphorsäure herbeiführen.

Vom Filtrat werden nun mit einer trockenen oder vorher mit dem Filtrat ausgespülten Pipette 50 ccm abgemessen und in ein 400 ccm fassendes dickwandiges Becherglas übergeführt. Dann werden 25 ccm Eisenzitratlösung, 1 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd und 25 ccm

Magnesiamischung hinzugefügt und das Ganze in derselben Weise wie beim Superphosphat (s. Seite 44) $\frac{1}{2}$ Stunde lang ausgerührt.

Schließlich wird der Niederschlag sofort oder auch erst nach mehreren Stunden in der auf Seite 37 angegebenen Weise filtriert, ausgewaschen, gegläht und gewogen.

Berechnung: Zur Bestimmung werden 50 cem des Filtrats, entsprechend 0,5 g Thomasmehl, angewandt. Beträgt die gefundene Menge Magnesiumpyrophosphat b g, so ist der Prozentgehalt des Thomasmehls an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure (P_2O_5) $= b \cdot 0,6379 \cdot \frac{100}{0,5}$.

Herstellung der erforderlichen Lösungen: 1. 2%ige Zitronensäure. Unter 2%iger Zitronensäure ist hier eine wässrige Lösung zu verstehen, welche in 100 cem 2 g kristallisierte Zitronensäure enthält. Man wägt 40 g chemisch reine, kristallisierte, unverwitterte Zitronensäure ab und bringt die abgewogene Menge in einen 2 Liter-Meßkolben. Dann löst man die Zitronensäure unter häufigem Hin- und Herschwenken mit Wasser und füllt den Kolben bis zur Marke auf. Danach wird der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen und gut umgeschüttelt.

Will man 2%ige Zitronensäure auf Vorrat herstellen, so bereitet man eine in dem oben genannten Sinne 10%ige Lösung, indem man 1 kg Zitronensäure in 1 Liter Wasser löst und auf 10 Liter verdünnt. Damit sich in der Lösung keine Schimmelpilze ansiedeln, setzt man 5 g Salizylsäure hinzu. Durch Verdünnen von 1 Volumteil dieser Lösung mit 4 Volumteilen Wasser erhält man 2%ige Zitronensäurelösung.

2. Eisenzitratlösung. Man wägt 100 g Zitronensäure ab, bringt sie in einen 500 cem-Meßkolben und löst sie darin mit etwa 100 cem Wasser auf. Dann wägt man in einer kleinen Porzellanschale rasch 3 g unzersetztes, leicht und klar lösliches Eisenchlorid ab, das in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wird, und bringt sie unter schwachem Erwärmen in ungefähr 5 cem Wasser in Lösung. Die Eisenchloridlösung gießt man hierauf durch einen Trichter in die Zitronensäurelösung und spült die Schale einige Male mit wenig Wasser nach. Nun wird die Mischung mit 350 cem Ammoniakflüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,91 übergossen und zwar in folgender Weise: Man gibt zunächst etwa 10 cem hinzu, schwenkt hin und her und kühlt den erwärmten Kolben in einem mit Wasser gefüllten Becken; dann gießt man wieder ungefähr 10 cem hinzu, schwenkt wieder um und kühlt; so fährt man fort, bis etwa 100 cem der Ammoniakflüssigkeit verbraucht sind. Die weiteren 250 cem kann man schneller hinzugeben. Schließlich wird der Kolben

nach dem Abkühlen bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, mit einem Gummistopfen verschlossen und gut durchgeschüttelt. Vor dem Gebrauch ist die Lösung zu filtrieren.

3. Wasserstoffsuperoxyd. 10 ccm des käuflichen 30 %igen Perhydrols-Merck werden in einem Meßkolben mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die Haltbarkeit der Lösung wird durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ ccm Alkohol verbessert.

4. Die Magnesiamischung hat die auf Seite 37 unter a) angegebene Zusammensetzung.

Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Thomasmehl.

Der Gehalt des Thomasmehls an Gesamtphosphorsäure schwankt zwischen 11 und 23%. Von der Gesamtphosphorsäure sind etwa 75—90% in 2%iger Zitronensäure löslich.

Verfahren: Das Thomasmehl wird mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Im Aufschluß wird dann die Phosphorsäure nach Zusatz von Ammoniumzitrat mit Magnesiamischung als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und nach dem Glühen als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Ausführung: Man wägt 10 g Substanz ab und bringt sie in einen 500 ccm-Meßkolben aus Jenaer Glas. Hierauf feuchtet man mit etwa 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (2 Teile Wasser + 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure) an und gibt nun mit einem Meßzylinder 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Durch das vorausgehende Anfeuchten mit verdünnter Schwefelsäure vermeidet man ein Hartwerden der Thomasmehlmasse. Der Kolben wird unter häufigem Umschwenken auf dem Drahtnetz über der Flamme eines Pilzbrenners so lange erhitzt, bis dicke weiße Dämpfe entweichen, was meist nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde eintritt. Bei vollständigem Aufschluß hinterbleibt ein dünner, meist grünlichgelb gefärbter Brei. Man fügt vor dem noch nicht völligem Erkalten vorsichtig Wasser hinzu und schwenkt die heiße Flüssigkeit zwecks Zerteilung etwa noch vorhandener Krusten gehörig um. Hierauf läßt man abkühlen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, verschließt den Kolben mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig um. Mit dem Auffüllen zur Marke und dem Mischen der Flüssigkeit darf man nicht unnötig lange warten, weil es sonst Schwierigkeiten machen kann, die von dem Niederschlag eingehüllte konzentrierte Lösung gleichmäßig zu verteilen.

Man filtriert durch ein Faltenfilter in ein trockenes oder mit dem ersten Filtrat ausgespültes Glasgefäß und pipettiert vom Filtrat 50 ccm in ein 400 ccm-Becherglas. Dann versetzt man die Lösung mit 100 ccm Ammoniumzitratlösung und 25 ccm Magnesiamischung, rührt $\frac{1}{2}$ Stunde

lang mit dem Rührapparat aus, filtriert, glüht und wägt, wie früher angegeben.

Berechnung: Ist b die gefundene Menge Magnesumpyrophosphat, so beträgt der Prozentgehalt des Thomasmehls an Gesamtphosphorsäure (P_2O_5) = $b \cdot 0,6379 \cdot 100$.

Herstellung der erforderlichen Lösungen: Über die Herstellung der Ammoniumzitratlösung und Magnesiamischung siehe Seite 44 bzw. 37.

Bestimmung der Kohlensäure im kohlensauren Kalk.

Der kohlensaure Kalk wird neben dem Ätzkalk (siehe Seite 97) als Düngemittel angewandt. Im reinen Zustand enthält der kohlensaure Kalk 56% Kalziumoxyd (CaO) und 44% Kohlensäure. In dieser Reinheit kommt er aber für gewöhnlich in der Natur nicht vor; er besteht höchstens zu 95—98 Prozent aus kohlensaurem Kalk, der Rest sind Silikate.

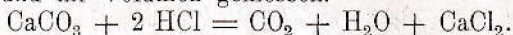
Enthält der Kalk kohlensaures Magnesium und daneben noch Ton und Sand, so bezeichnet man ihn als Mergel. Je nachdem im Mergel der eine oder andere Bestandteil vorwiegt, unterscheidet man Kalk-, Ton- und Sandmergel. Mergel, welche reich an kohlensaurem Magnesium sind, werden Dolomitmergel genannt.

Die bei der Analyse gefundene Menge Kohlensäure wird beim Düngealk auf kohlensauren Kalk umgerechnet, sofern nicht mehr als 5% Magnesia (MgO) vorhanden sind. Ist der Magnesiagehalt höher, so muß er besonders angegeben werden. Über die Bestimmung der Magnesia im Mergel siehe Seite 62.

Die Bestimmung der Kohlensäure im kohlensauren Kalk und Mergel kann auf gasvolumetrischem und auf gewichtsanalytischem Wege erfolgen.

1. Gasvolumetrische Bestimmung der Kohlensäure nach C. Scheibler.

Verfahren: Die Kohlensäure wird durch Salzsäure aus dem Kalk ausgetrieben und ihr Volumen gemessen.



Beschreibung des Scheiblerschen Apparates: Der Scheiblersche Apparat (Abb. 36) besteht aus zwei Glasrohren von 28 mm-Durchmesser, welche in senkrechter Stellung an einem Holzstativ befestigt sind. Das rechte Rohr ist in ganze und halbe Kubikzentimeter eingeteilt und faßt ein Volumen von etwa 300 ccm. Die beiden Glasrohre sind unten durch eine halbkreisförmig gebogene Glasröhre miteinander verbunden. Das linke Rohr ist oben offen und wird zum Schutze vor Staub mit einem Wattestopfen verschlossen. Von diesem

Rohr geht unten eine Glasröhre ab, welche nach aufwärts gebogen ist und durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch mit einer offenen Flasche, die unten mit einer Öffnung versehen ist, in Verbindung steht. Der Schlauch muß so lang sein, daß man die Flasche bequem auf das über dem Stativ befindliche Brettchen stellen kann. Das rechte graduierte Glasrohr ist oben zu einer Röhre ausgezogen, welche nach unten umbiegt. An dieser Glasröhre ist seitlich eine mit einem Glashahn versehene Ansatzröhre angebracht; an

seinem unteren Teil schließt sich ein spindelförmig erweitertes Rohr an, das durch einen Gummischlauch mit dem Kohlensäureentwicklungsgefäß verbunden ist. Das Entwicklungsgefäß ist eine einfache Glasflasche mit weitem Halse, in welchem ein mit Rohr versehener Gummistopfen genau hineinpaßt.

Ausführung: Man füllt die linke offene Glasflasche mit Wasser, stellt sie auf das Brett über dem Stativ, öffnet den Glashahn der Ansatzröhre und läßt nach Öffnen des Quetschhahns die beiden Röhre bis über die Teilung hinaus voll laufen. Darauf schließt man den Quetschhahn und setzt die Flasche herunter. Dann öffnet man behutsam den Quetschhahn und läßt allmählich so viel Wasser ablaufen, bis im graduierten Rohre der untere Meniskus des Wassers genau auf dem Nullpunkt steht. Nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren stellt sich der Wasserspiegel im linken Rohr auf gleiche Höhe ein. Hierauf bringt man in das Entwicklungsgefäß mit Hilfe einer Pipette 20 cem verdünnte Salzsäure

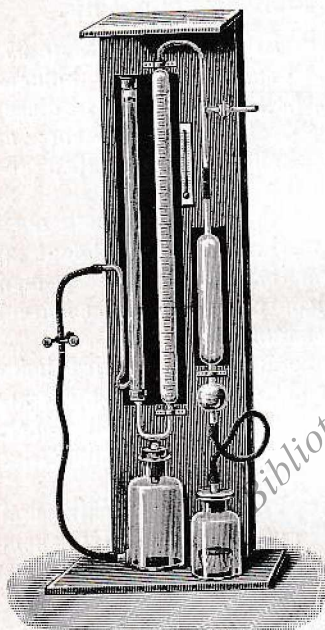


Abb. 36. Scheiblerscher Apparat zur Kohlensäurebestimmung.

(1 Teil konzentrierte Salzsäure + 3 Teile Wasser). Inzwischen hat man in einem Porzellantiegel 1–4 g des zu untersuchenden Kalks, je nach seinem vermutlichen Gehalt an Kohlensäure, auf der analytischen Wage genau abgewogen¹⁾. Der Tiegel mit Inhalt wird mit Hilfe einer Tiegelzange in die im Entwicklungsgefäß vorhandene Salzsäure gesetzt. Hierauf

1) Bei der Wahl der anzuwendenden Kalkmenge läßt man sich von folgender Überlegung leiten: 1 g reiner kohlensaurer Kalk enthält 0,44 g Kohlensäure. Nun nehmen aber 1,872 g Kohlensäure bei 15° C und 760 mm Barometerstand ein Volumen von 1 Liter = 1000 cem ein; folglich beträgt

verschließt man das Gefäß mit dem Gummistopfen, ohne die Flasche mit der Hand zu erwärmen. Jetzt schließt man den Glashahn der Ansatzröhre und läßt aus dem Glasrohr etwa 20 ccm Wasser durch Öffnen des Quetschhahns abfließen. Das macht man deshalb, weil zu Beginn eine so starke Kohlensäureentwicklung eintreten kann, so daß das Wasser im linken Rohre oben hinausgeschleudert werden würde. Nach dem Ablassen der 20 ccm Wasser wird das Niveau im rechten Rohre etwas sinken, sich aber trotz des geöffneten Quetschhahnes bei einem Punkte infolge des entstehenden Vakuums ganz gleichbleibend einstellen. Sollte dies nicht der Fall sein, so wäre der Apparat an einer Stelle undicht. Schließt der Apparat dicht, so ergreift man mit der linken Hand den Quetschhahn und faßt mit der rechten Hand das Entwicklungsgefäß derartig, daß man den Daumen gegen den Hals links, den Zeigefinger oben auf den Gummistopfen und den Mittelfinger gegen den Hals rechts legt. Auf diese Weise kann man das Gefäß festhalten und vermeidet eine Erwärmung durch die Hand. Man neigt nun die Flasche, bis der Porzellantiegel umfällt und setzt sie dann in eine kreisförmige, schüttelnde Bewegung. Während der nun eintretenden Kohlensäureentwicklung läßt man durch Öffnen des Quetschhahns im linken Rohr immer so viel Wasser abfließen als das Niveau im rechten Rohre sinkt. Darauf läßt man den Apparat 10 Minuten lang ruhig stehen, schüttelt nochmals und stellt das Wasser in beiden Rohren wieder auf gleiches Niveau ein. Das wiederholt man so lange, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, das Niveau nach dem Schütteln also gleich bleibt. Hierauf liest man am rechten Rohr die Anzahl Kubikzentimeter der entwickelten Kohlensäure ab.

Kohlensaure Magnesia entbindet ihre Kohlensäure viel schwerer und langsamer als kohlensaurer Kalk. Findet also eine allmähliche Vermehrung der Gasmenge statt, so deutet dies auf einen größeren Gehalt an Magnesia hin, der dann durch die Analyse (siehe Seite 62) festzustellen ist.

Berechnung: Das abgelesene Kohlensäurevolumen ist auf 0° C und 760 mm Barometerstand umzurechnen. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß das Gas im feuchten Zustand gemessen ist, und daß ein Teil der Kohlensäure im Entwicklungsgefäß von der wässerigen Salzsäurelösung absorbiert wird und sich der Messung entzieht. Diese Umstände hat R. Finkener bei der folgenden, von ihm

das Volumen von 0,44 g Kohlensäure $\frac{1000 \cdot 0,44}{1,872} = 235$ ccm. Somit entsteht aus 1 g reinem kohlensauren Kalk bei 15° C und 760 mm eine Kohlensäuremenge von 235 ccm. Man wende von dem zu untersuchenden Kalk zweckmäßig nicht mehr an, als 1 g reinem kohlensauren Kalk entspricht.

Berechnung der mit dem Scheiblerschen Apparat gefundenen cem Kohlensäure
auf mg Kohlensäure.

Die Zahlen geben das Gewicht von 1 cem Kohlensäure in Milligramm an.

Barometer-stand in mm		742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
Temperatur in Grad Celsius	28	1,778	1,784	1,791	1,797	1,804	1,810	1,817	1,823	1,828	1,833	1,837	1,842	1,847	1,852	1,856
	27	1,784	1,790	1,797	1,803	1,810	1,816	1,823	1,829	1,834	1,839	1,843	1,848	1,853	1,858	1,863
	26	1,791	1,797	1,803	1,809	1,816	1,822	1,829	1,835	1,840	1,845	1,849	1,854	1,859	1,864	1,869
	25	1,797	1,803	1,810	1,816	1,823	1,829	1,836	1,842	1,847	1,852	1,856	1,861	1,866	1,871	1,876
	24	1,803	1,809	1,816	1,822	1,829	1,835	1,842	1,848	1,853	1,858	1,862	1,867	1,872	1,877	1,882
	23	1,809	1,815	1,822	1,828	1,835	1,841	1,848	1,854	1,859	1,864	1,868	1,873	1,878	1,883	1,888
	22	1,815	1,821	1,828	1,834	1,841	1,847	1,854	1,860	1,865	1,870	1,875	1,880	1,885	1,890	1,895
	21	1,822	1,828	1,835	1,841	1,848	1,854	1,861	1,867	1,872	1,877	1,882	1,887	1,892	1,897	1,902
	20	1,828	1,834	1,841	1,847	1,854	1,860	1,867	1,873	1,878	1,883	1,888	1,893	1,898	1,903	1,908
	19	1,834	1,840	1,847	1,853	1,860	1,866	1,873	1,879	1,884	1,889	1,894	1,899	1,904	1,909	1,914
	18	1,840	1,846	1,853	1,859	1,866	1,872	1,879	1,885	1,890	1,895	1,900	1,905	1,910	1,915	1,920
	17	1,846	1,853	1,860	1,866	1,873	1,879	1,886	1,892	1,897	1,902	1,907	1,912	1,917	1,922	1,927
	16	1,853	1,860	1,866	1,873	1,879	1,886	1,892	1,898	1,903	1,908	1,913	1,918	1,923	1,928	1,933
	15	1,859	1,866	1,872	1,879	1,886	1,892	1,899	1,905	1,910	1,915	1,920	1,925	1,930	1,935	1,940
	14	1,865	1,872	1,878	1,885	1,892	1,899	1,906	1,912	1,917	1,922	1,927	1,932	1,937	1,942	1,947
	13	1,872	1,878	1,885	1,892	1,899	1,906	1,913	1,919	1,924	1,929	1,934	1,939	1,944	1,949	1,954
	12	1,878	1,885	1,892	1,899	1,906	1,912	1,919	1,925	1,930	1,935	1,940	1,945	1,950	1,955	1,960
	11	1,885	1,892	1,899	1,906	1,913	1,919	1,926	1,932	1,937	1,942	1,947	1,952	1,957	1,962	1,967
	10	1,892	1,899	1,906	1,913	1,920	1,926	1,933	1,939	1,944	1,949	1,954	1,959	1,964	1,969	1,974

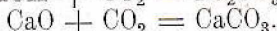
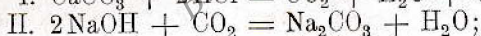
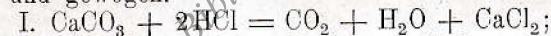
berechneten Tabelle berücksichtigt. Er gibt für verschiedene Temperaturen und Barometerstände das Gewicht eines Kubikzentimeters Kohlensäure in Milligramm an. Man braucht also nur die Anzahl der abgelesenen Kubikzentimeter mit dem entsprechenden, in der Tabelle angegebenen Gewicht multiplizieren, um das Gewicht der in der angewandten Substanzmenge enthaltenen Kohlensäure zu erhalten.

Hat man z. B. 225,5 cem Kohlensäure abgelesen bei einer Temperatur von 18°C und einem Barometerstand von 751 mm, so entspricht das einer Kohlensäuremenge von $225,5 \cdot 1,866 = 420,8 \text{ mg} = 0,4208 \text{ g}$. Da in 100 Teilen kohlensaurem Kalk 44 Teile Kohlensäure enthalten sind, so entsprechen die gefundenen 0,4208 g Kohlensäure $\frac{100}{44} \cdot 0,4208 = 2,273 \cdot 0,4208 = 0,9565 \text{ g}$ kohlensaurem Kalk. Sind z. B. 1,5 g Substanz angewandt worden, so enthält diese $\frac{0,9565 \cdot 100}{1,5} = 63,77\%$ kohlensauren Kalk.

Mit dem Verfahren von Scheibler sind nur Annäherungswerte zu erzielen. Dagegen erhält man genaue Ergebnisse nach der folgenden Methode.

2. Gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure nach Fresenius-Classen.

Verfahren: Die Kohlensäure wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure aus dem Kalk ausgetrieben (I), mittels konzentrierter Schwefelsäure und Chlorkalzium getrocknet, schließlich an Natronkalk¹⁾ gebunden (II) und gewogen.



Beschreibung der Apparatur: Zur Zersetzung des Kalkes dient ein etwa 350–400 cem großer Kolben (Abb. 37, A), der auf einem Dreifuß über einem Drahtnetz steht. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschließbar. Die eine Durchbohrung enthält ein durch einen Glashahn abschließbares Trichterrohr (T), das nahezu bis auf den Boden des Kolbens reicht. Durch die zweite Öffnung des Stopfens wird dem Kolben ein Kühler (K) aufgesetzt. In die zylinderförmige Erweiterung des Trichters paßt luftdicht ein einmal durchbohrter Gummistopfen (G); durch dessen Durchbohrung führt eine Glasröhre, welche vermittle eines Gummischlauches mit

1) Natronkalk ist ein mechanisches Gemenge von gebranntem Kalk (CaO) und Natriumhydroxyd (NaOH); es wird hergestellt, indem man gebrannten Kalk mit Natronlauge löscht und den entstandenen Brei trocknet und zerkleinert. Natronkalk kommt in Form kleiner Körner in den Handel.

zwei bis etwa zu einem Drittel ihrer Höhe mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge beschickten Waschflaschen (W) verbunden ist. Bei der Schaltung der Waschflaschen ist darauf zu achten, daß das kurze Rohr der ersten Waschflasche mit dem langen, bis nahezu auf den Boden reichenden Rohr der folgenden Waschflasche verbunden wird. Der Kühler (K) steht mit einer u-förmig gebogenen Röhre mit Ansatzröhrchen, kurz U-Röhre genannt, in Verbindung, die mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthält (a). Darauf folgen zwei mit Chlorkalzium gefüllte U-Röhren (b und c); an diese schließen sich zwei mit Natronkalk gefüllte und gewogene U-Röhren (d und e) an. Den Schluß der Apparatur bildet eine U-Röhre (f), deren linker Schenkel mit Chlorkalzium und deren rechter mit Natronkalk gefüllt ist. Die U-Röhren werden mit Haken an einem wagerechten Glas- oder Metall-

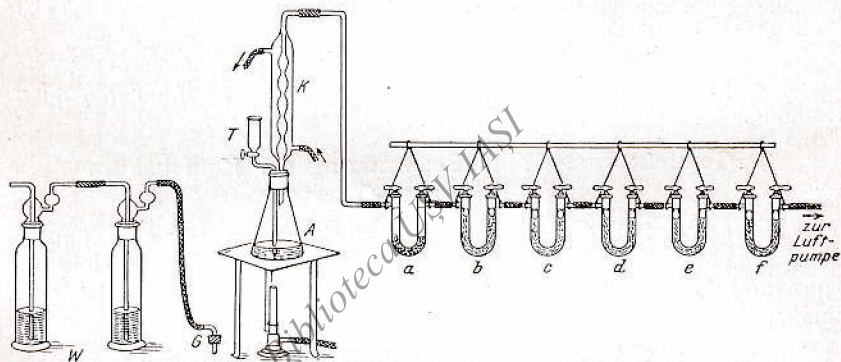


Abb. 37. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure nach Fresenius-Classen.

stab aufgehängt und mit eng anliegenden trockenen Gummischläuchen miteinander so verbunden, daß Ansatzröhrchen an Ansatzröhrchen stößt. Die Verbindungsschläuche der U-Röhren dürfen nicht feucht sein und beim Anbringen nicht mit dem Munde angehaucht werden.

Bevor wir zur Ausführung der Kohlensäurebestimmung schreiten, sei einiges über die Füllung der U-Röhren gesagt. Die U-Röhren müssen vor ihrer Füllung peinlich sauber und trocken sein. Die erste U-Röhre (Abb. 38, a) wird mit soviel Glasperlen beschickt, daß unten die Biegung damit ausgefüllt ist. Dann setzt man auf einen der beiden Schenkel einen Trichter auf und läßt konzentrierte Schwefelsäure hinzufließen, so daß die Glasperlen in Schwefelsäure eingebettet liegen.

Zum Füllen der U-Röhren b und c dient gekörntes Chlorkalzium. Um während des Füllens ein Hineinstäuben in die seitlichen Ansatzröhrchen zu vermeiden, werden mittels eines Drahtes von außen her

kleine Wattebüschchen bis an die Ansatzstellen vorgeschoben. Sodann füllt man unter Zuhilfenahme eines kurz-, aber weithalsigen Trichters beide Schenkel der U-Röhren bis etwa 1 cm unterhalb des Stopfens. Hierauf stößt man das am Ende der Ansatzröhrchen befindliche Wattepföpfchen mit dem Drahte hindurch und nimmt es mit einer Pinzette heraus. Mit einem frischen Wattepföpfchen werden die Ansatzröhrchen nochmals gereinigt. Alsdann bedeckt man das Chlorkalzium in den beiden Schenkeln mit Wattebüschchen, säubert oberhalb derselben die Röhren und verschließt sie. Zuletzt reinigt man die U-Röhren außen mit einem faserlosen Tuch.

Da das käufliche Chlorkalzium stets etwas Ätzkalk enthält, so würde es außer Wasser auch Kohlensäure binden. Das muß aber vermieden werden, da man sonst in den Natronkalkröhren zu wenig Kohlensäure feststellen würde. Man verwandelt deshalb vor dem

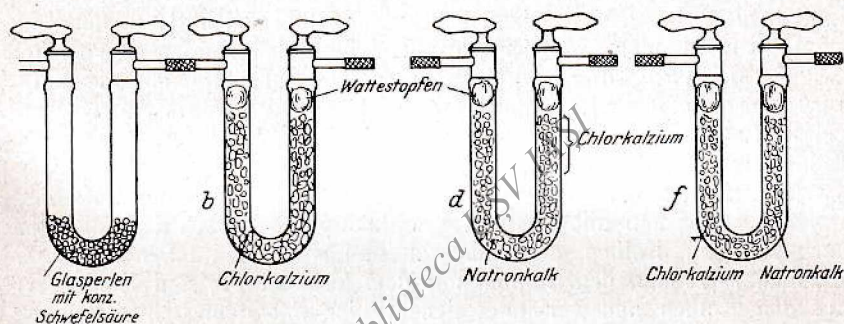


Abb. 38. U-Röhren zur Bestimmung der Kohlensäure.

Gebrauch der Chlorkalziumröhren den vorhandenen Ätzkalk (CaO) in kohlensauren Kalk (CaCO_3), indem man Kohlensäure hindurchleitet. Die Kohlensäure wird in einem Kippschen Apparat aus Marmor mit verdünnter Salzsäure entwickelt und zur Trocknung durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen geschickt. Nachdem der Kohlensäurestrom $\frac{1}{2}$ Stunde lang durch die Chlorkalziumröhren geleitet worden ist, vertreibt man die nicht gebundene Kohlensäure aus den Röhren, indem man mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen langsamen Luftstrom hindurchsaugt. Die Luft muß kohlensäurefrei und trocken sein. Zu diesem Zweck läßt man sie zuerst durch zwei mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge und dann durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche streichen. Außerdem wird zwischen Pumpe und Chlorkalziumrohr eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche eingeschaltet, um das Chlorkalziumrohr von der Pumpe her vor Feuchtigkeit zu schützen.

Die Füllung der U-Röhren mit Natronkalk geschieht in ähnlicher Weise wie die mit Chlorkalzium. Da bei der Bindung der Kohlensäure durch Natronkalk Wasser frei wird, so muß, um ein Entweichen desselben aus der gewogenen Röhre zu verhindern, der eine Schenkel im oberen Drittel mit Chlorkalzium gefüllt werden. Die Schaltung der U-Röhren erfolgt derart, daß der Chlorkalzium enthaltende Schenkel an der Austrittsstelle des Gasstroms liegt.

Die Verschließung der U-Röhren erfolgt mit Gummistopfen oder eingeschliffenen Glasstopfen, die seitlich durchbohrt sind. Um einen dichten Verschuß zu erzielen, reibt man die Glasstöpsel vorher mit etwas Vaseline oder wasserfreiem Lanolin ein. Nach dem Einsetzen des eingefetteten Stopfens dürfen sich an den Schliffflächen keine trüben Stellen oder Schlieren zeigen; das Ganze muß vielmehr aussehen wie eine einheitliche Glasmasse; erst dann ist ein dichter Verschuß vorhanden. Man streiche jedoch nicht soviel Vaseline oder Lanolin auf, daß beim Drehen des Stopfens die seitliche Durchbohrung verstopft wird oder das Dichtungsmittel über den Stopfen heraustritt.

Ausführung der Bestimmung: Der zu untersuchende Kalk wird zuerst in einer Reibschale fein zerrieben und in ein Wägegläschen gebracht. Dann wägt man je nach dem mutmaßlichen Gehalt an Kohlensäure 1—4 g aus dem Wägegläschen unter Zuhilfenahme eines Trichters in den Zersetzungskolben (A). Den Trichter und Hals des Kolbens spült man mit wenig Wasser nach; dadurch wird gleichzeitig der Kalk im Kolben durchfeuchtet und vor Verstäuben bewahrt. Alsdann setzt man den Stopfen mit dem Trichter (T) und Kühler (K) auf den Kolben und verbindet den Kühler mit dem Schwefelsäureröhrchen (a) und den beiden Chlorkalziumröhren (b und c). Das zweite Chlorkalziumrohr wird mit einer mit Schwefelsäure beschiedenen Waschflasche und letztere vermittels eines dickwandigen Schlauchs mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden. Nachdem man den Trichter (T) durch Aufsetzen des Stopfens (G) mit den beiden mit Lauge gefüllten Waschflaschen (W) in Verbindung gesetzt hat, saugt man langsam, etwa 20 Minuten lang kohlendioxydfreie Luft durch den Apparat und verdrängt auf diese Weise etwa vorhandenes Kohlendioxyd aus dem Zersetzungskolben und den drei Trockenröhren. Der Luftstrom sei derart, daß höchstens 3—4 Blasen in der Sekunde durch das Schwefelsäureröhr (a) gehen. Inzwischen wägt man die beiden Natronkalkröhren. Dann unterbricht man den Luftstrom, verbindet die Natronkalkröhren (d und e) einerseits mit dem zweiten Chlorkalziumrohr (c) und andererseits mit dem Schutzrohr (f).

Nun läßt man durch das Trichterrohr (T) nach vorheriger Entfernung des Gummistopfens verdünnte Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure + 3 Teile Wasser) zur Substanz fließen. Es setzt darauf

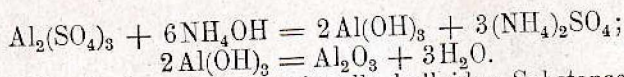
sofort Kohlendioxydentwicklung ein. Den Zufluß der Salzsäure regelt man wieder so, daß in der Sekunde höchstens 3—4 Blasen durch das Schwefelsäurerohr (a) streichen. Man gibt so lange verdünnte Salzsäure hinzu, bis auch bei vorsichtigem Hin- und Herschwenken des Kolbens keine Kohlensäureentwicklung mehr zu bemerken ist. Hierauf setzt man den Kühler (K) in Tätigkeit, indem man unten in die Kühlröhre Wasser aus der Wasserleitung eintreten und oben wieder abfließen läßt. Ein langsamer Wasserstrom genügt, um den beim Kochen des Kolbeninhalts entstehenden Wasserdampf zu kondensieren. Dann erhitzt man den Inhalt des Kolbens mit kleiner Flamme langsam zum Sieden. Während des Erhitzens saugt man wie oben kohlendioxydfreie Luft durch den Apparat, indem man einerseits das Trichterrohr (T) durch Aufsetzen des Gummistopfens (G) mit den beiden Waschflaschen (W) und andererseits das Schutzrohr (f) mit der Wasserstrahlluftpumpe verbindet. Nachdem der Kolbeninhalt schwach aufgeköcht hat, dreht man die Flamme aus, leitet noch etwa 20 Minuten lang mit etwas größerer Geschwindigkeit kohlendioxydfreie Luft hindurch und unterbricht in der Zwischenzeit die Wasserzufuhr des Kühlers. Hierauf löst man den Druckschlauch von der Schutzröhre (f), dreht dann erst die die Luftpumpe speisende Wasserleitung ab, verschließt die beiden Natronkalkröhren und nimmt sie vorsichtig ab. Man läßt sie nun etwa 1 Stunde lang neben der Waage stehen und wägt sie alsdann zurück. Die Gewichtszunahme der beiden Röhren gibt das Gewicht der in der angewandten Kalkmenge vorhandenen Kohlensäure an.

Die beiden Natronkalkröhren können wiederholt benutzt werden; dabei ist es vorteilhaft, sie immer in gleicher Reihenfolge hintereinander zu schalten. Bei den ersten Bestimmungen wird die Kohlensäure fast ausschließlich von der ersten Natronkalkröhre festgehalten. Das Gewicht des zweiten Rohrs nimmt, solange das erste nicht mit Kohlensäure gesättigt ist, nur wenig zu. Beträgt die Gewichtszunahme des zweiten U-Rohrs mehrere Milligramme, so ist das erste Rohr erschöpft und muß erneuert werden. Läßt sich der Natronkalk nur schlecht aus dem Rohr entfernen, so legt man es, nachdem Hähne und Vaseline entfernt worden sind, über Nacht in eine geräumige, mit salzsäurehaltigem Wasser gefüllte Porzellanschale; der entstandene Schlamm läßt sich dann leicht beseitigen.

Bestimmung des Aluminiums in einer Lösung von Aluminiumsulfat.

a) Fällung mit Ammoniak.

Verfahren: Das Aluminium wird mit Ammoniak als Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, gefällt und nach dem Glühen als Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , gewogen.



Aluminiumhydroxyd tritt wie alle kolloiden Substanzen sowohl in einer unlöslichen, als auch in einer löslichen Form auf. Die erste Form bezeichnet man allgemein als Hydrogel, die zweite als Hydrosol. Bei der quantitativen Ausfällung handelt es sich darum, das Hydrosol in Hydrogel zu verwandeln. Das wird durch Kochen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen, insbesondere von Ammoniumchlorid, erreicht.

Ausführung: Man verdünnt die Lösung in einem 400 ccm-Becherglas mit Wasser auf etwa 100 ccm, versetzt mit einer starken Ammoniumchloridlösung und erhitzt auf dem Drahtnetz bis zum Sieden. Dann fügt man Ammoniak in geringem Überschuß hinzu, d. h. so viel, bis die Lösung gerade deutlich danach riecht.

Nun läßt man den Niederschlag sich absetzen und filtriert die noch heiße Flüssigkeit durch ein 11 cm-Filter. Hierauf dekantiert man den Niederschlag dreimal mit heißem Wasser, dem man einen Tropfen Ammoniak und etwas Ammoniumnitrat zugefügt hat und bringt ihn schließlich aufs Filter. Dann wäscht man das Filter mit der gleichen heißen Waschflüssigkeit so lange aus, bis das Filtrat mit salpetersaurer Silbernitratlösung keine Chlorfällung mehr zeigt.

Das Filter verbrennt man noch feucht in einem gewogenen Porzellan- oder Platintiegel; den zurückbleibenden Niederschlag glüht man etwa 10 Minuten lang im bedeckten Tiegel über dem Gebläse und überzeugt sich durch nochmaliges Glühen von der Gewichtskonstanz.

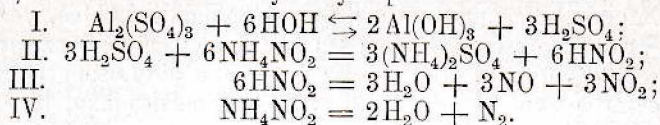
Berechnung: Es seien b g Aluminiumoxyd (Al_2O_3) gefunden worden; infolgedessen enthält die angewandte Lösungsmenge $b \cdot 0,5303$ g Aluminium (Al).

b) Fällung mit Ammoniumnitrit.

Verfahren: Die neutrale Aluminiumlösung wird mit einem Überschuß von Ammoniumnitrit erhitzt, bis keine Stickoxyde mehr entweichen; es fällt dann Aluminiumhydroxyd aus und zwar in besser filtrierbarer Form als nach dem unter a angeführten Verfahren.

Die Erklärung für den Fällungsvorgang ist folgende: Das Aluminiumsalz ist in wässriger Lösung zum Teil hydrolytisch gespalten, d. h. unter Wasseraufnahme in Aluminiumhydroxyd und freie Säure zerlegt (I). Die entstehende freie Säure vereinigt sich mit dem hinzugefügten Nitrit unter Freiwerden von salpetriger Säure (II). Durch Erhitzen wird die salpetrige Säure (III) und zugleich das überschüssige Ammoniumnitrit (IV) zerstört. So wird also durch den Zusatz des Nitrits die durch Hydrolyse entstehende freie Säure beseitigt und

dadurch die vollständige hydrolytische Spaltung des Aluminiumsalzes bewirkt, so daß Aluminiumhydroxyd quantitativ ausfällt.



Ausführung: Man verdünnt die Lösung in einem 500 ccm-Becherglas auf rund 250 ccm, setzt in der Kälte verdünntes Ammoniak hinzu, bis der Niederschlag anfängt auszufallen, und löst den letzteren wieder auf durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure. Nun fügt man einen Überschuß (etwa 30 ccm) einer 6%igen Ammoniumnitritlösung¹⁾ hinzu und kocht unter Auflegen eines durchbohrten Uhrglases, bis keine Stickoxyde mehr entweichen, was ungefähr 20 Minuten dauert. Hierauf fügt man tropfenweise unter Umschwenken des Becherglases verdünntes Ammoniak hinzu, bis die Lösung schwach danach riecht. Durch den Zusatz des Ammoniaks bewirkt man die Abstumpfung der beim Kochen aus dem in der Lösung vorhandenen Ammoniumsalz entstehenden freien Säure.

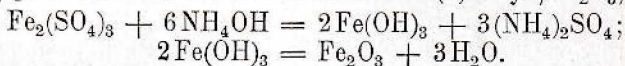
Man läßt den Niederschlag auf dem heißen Wasserbade sich absetzen, filtriert, dekantiert und wäscht mehrmals mit heißem Wasser und glüht, wie unter a angegeben.

Bestimmung des Eisens in einer wässrigen Lösung von Eisen(2)-ammoniumsulfat.

Eisen(2)-ammoniumsulfat, auch Mohrsches Salz genannt, ist ein Doppelsalz von Eisen(2)-sulfat und Ammoniumsulfat und hat die Formel $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

a) Fällung mit Ammoniak.

Verfahren: Das Eisen(2)-sulfat, FeSO_4 , des gelösten Doppelsalzes wird zunächst mit Salpetersäure zu Eisen(3)-sulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, oxydiert. Dann wird das Eisen mit Ammoniak als Eisen(3)-hydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, gefällt und nach dem Glühen als Eisen(3)-oxyd, Fe_2O_3 , gewogen.



Die Fällung wird aus dem gleichen Grunde wie beim Aluminium in der Hitze bei Gegenwart von viel Ammoniumchlorid vorgenommen.

1) Das käufliche Ammoniumnitrit enthält meist etwas Bariumnitrit; man befreit es davon, indem man die Lösung in der Kälte mit etwas Ammoniumsulfatlösung versetzt und nach 12 Stunden das etwa ausgefallene Bariumsulfat abfiltriert. Von C. A. F. Kahlbaum kann „barytfreie“ Ammoniumnitritlösung bezogen werden, welche sofort verwendbar ist.

Ausführung: Die Lösung wird in einem bedeckten 400 ccm-Becherglas mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und auf dem Drahtnetz zum Kochen erhitzt. Alsdann läßt man abkühlen, verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ccm und versetzt mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung. Hierauf erwärmt man die Lösung auf einem heißen Wasserbad auf 70–80° und setzt Ammoniak hinzu, bis gerade deutlicher Geruch danach auftritt.

Man läßt den Niederschlag auf dem heißen Wasserbade sich absetzen, gießt die heiße Flüssigkeit durch ein 11 cm-Filter, dekantiert den Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser und bringt ihn schließlich aufs Filter. Danach wäscht man mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, verbrennt das Filter feucht in einem gewogenen Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt den bedeckten Tiegel mit kleiner Flamme bis zur vollständigen Trockene des Niederschlages und dann im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz. Steht ein elektrischer Ofen nicht zur Verfügung, so erhitzt man den halb bedeckten Tiegel mit dem Teclu- oder Allihn-Brenner. Es ist darauf zu achten, daß die reduzierenden Flammengase nicht in den Tiegel gelangen, da sonst ein Teil des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 reduziert wird. Man richte deshalb die Flamme nur gegen den Boden des schräg im Tondreieck liegenden Tiegels.

Berechnung: Sind b g Eisen(3)-oxyd (Fe_2O_3) gefunden worden, so entsprechen diese $b \cdot 0,6994$ g Eisen (Fe).

b) Fällung mit Ammoniumnitrit.

Die Abscheidung des Eisen(3)-hydroxyds mit Ammoniumnitrit erfolgt in gleicher Weise wie die Fällung des Aluminiums (s. Seite 58).

Eine vorherige Oxydation des Eisen(2)-salzes ist in diesem Falle nicht nötig, da diese durch die Erhitzung der Flüssigkeit mit Ammoniumnitrit bewirkt wird.

Bestimmung von Eisen und Aluminium in einer wässrigen Lösung von Eisen(2)-ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat.

Verfahren: Man bestimmt in einem Teile der Lösung die Summe der beiden Metalle in Form ihrer Oxyde; in einem zweiten Teile der Lösung wird der Gehalt an Eisen auf maßanalytischem Wege ermittelt.

Ausführung: a) Bestimmung der Summe von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Man verdünnt die Lösung in einem Meßkolben mit Wasser auf 100 ccm, schüttelt gut durch und fällt in 25 ccm der Lösung die Hydroxyde des Eisens und Aluminiums entweder mit Ammoniak oder Ammoniumnitrit gemeinsam aus. Über den Gang der Fällung und die weitere Behandlung des Niederschlages sind in den beiden vorhergehenden Aufgaben nähere Angaben gemacht.

Das in zweiwertiger Form vorhandene Eisen braucht bei der Fällung mit Ammoniumnitrit vorher nicht oxydiert zu werden (siehe vorige Seite).

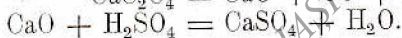
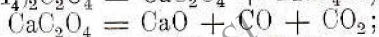
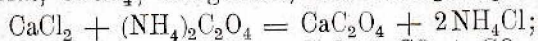
Der über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglühte Niederschlag besteht aus $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

b) Bestimmung des Eisens. 25 ccm der Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt titriert (s. Seite 120).

Aus der Differenz von a) und b) kann man den Gehalt an Aluminium berechnen.

Bestimmung des Kalziums in einer Lösung von Kalziumchlorid.

Verfahren: Kalzium wird mit Ammoniumoxalat, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, als Kalziumoxalat, CaC_2O_4 , abgeschieden und durch Glühen in Kalziumoxyd, CaO , verwandelt. Da Kalziumoxyd sehr schnell Feuchtigkeit anzieht und deshalb schlecht wägbar ist, wird es mit Schwefelsäure in Kalziumsulfat, CaSO_4 , übergeführt, das dann gewogen wird.



Ausführung: Die Lösung wird in einem 400 ccm-Becherglas auf etwa 100 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen Ammoniak und mit Ammoniumchlorid versetzt. Danach erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz zum Sieden und fügt ebenfalls siedende, etwa 5%ige Ammoniumoxalatlösung hinzu. Es fällt nun Kalziumoxalat aus, das sich nach einigem Stehen absetzt. Alsdann überzeugt man sich durch abermaligen Zusatz siedender Ammoniumoxalatlösung von der Vollständigkeit der Fällung.

Nach 4—6 Stunden gießt man die klare Flüssigkeit durch ein 9 cm-Filter, dekantiert den Niederschlag dreimal mit warmer 1%iger Ammoniumoxalatlösung, bringt ihn aufs Filter und wäscht mit der gleichen Lösung so lange aus, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt.

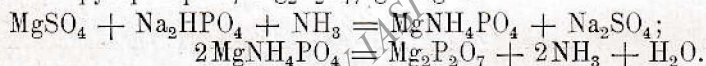
Darauf verbrennt man das Filter feucht im Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt mit einer kleinen Bunsenflamme. Die Erhitzung ist sehr vorsichtig auszuführen, damit infolge der starken Entwicklung von Kohlen(2)-oxyd und Kohlen(4)-oxyd keine Niederschlagsteilchen herausgeschleudert werden. Allmählich steigert man die Temperatur und glüht den Tiegel einige Minuten lang über dem Gebläse. Nach dem Erkalten des Tiegels befeuchtet man den Rückstand mit 5 ccm Wasser und gibt dann vorsichtig tropfenweise $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Nun dampft man den Tiegelinhalt auf dem Wasserbade soweit als möglich ein. Hierauf raucht man die über-

schüssige Schwefelsäure vorsichtig ab, indem man den Tiegel schräg auf ein Tondreieck legt und vom Rande her mit kleiner Flamme erhitzt. Entweichen keine Schwefelsäuredämpfe mehr, so bringt man den Tiegelinhalt kurze Zeit auf ganz schwache Rotglut, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Starkes Glühen ist zu vermeiden, weil sonst das Kalziumsulfat SO_3 verliert. Nach nochmaligem Glühen überzeugt man sich von der Gewichtskonstanz.

Berechnung: Angenommen, es seien b g Kalziumsulfat gefunden worden; das entspricht $b \cdot 0,2944$ g Ca bzw. $b \cdot 0,4119$ g CaO. Daraus läßt sich ohne weiteres der Gehalt der Lösung an Ca bzw. CaO berechnen.

Bestimmung des Magnesiums in einer wässerigen Lösung von Magnesiumsulfat nach B. Schmitz.

Verfahren: Das Magnesium wird mit Kalium- oder Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumchlorid als Magnesiumammoniumphosphat, MgNH_4PO_4 , gefällt und nach dem Glühen als Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, gewogen.



Ausführung: Die Lösung wird in einem 400 ccm-Becherglas mit Wasser auf ungefähr 100 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit etwa 20 ccm einer 25%igen Natrium- oder Kaliumphosphatlösung und mit 10–20 ccm einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Alsdann bedeckt man das Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglas, erhitzt auf dem Drahtnetz bis zum Sieden, fügt einige Tropfen alkoholische Phenolphthaleinlösung hinzu und versetzt die heiße Lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Rotfärbung mit 10%igem Ammoniak (spezifisches Gewicht 0,959). Hierauf gibt man noch $\frac{1}{5}$ des vorhandenen Flüssigkeitsvolumens 10%iges Ammoniak hinzu, läßt erkalten, filtriert nach einigen Stunden, glüht und wägt (s. Seite 37).

Berechnung: Sind b g Magnesiumpyrophosphat gefunden worden, so enthält die angewandte Flüssigkeitsmenge $b \cdot 0,2184$ g Mg oder $b \cdot 0,3621$ g MgO.

Trennung von Kalzium und Magnesium im Mergel, unter gleichzeitiger Bestimmung des unlöslichen Rückstandes, sowie des Eisens und Aluminiums.

Verfahren: Der Mergel wird in Salzsäure gelöst. Der ungelöste Rückstand wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Im Filtrate werden Eisen und Aluminium mit Ammoniak als Hydroxyde gefällt und nach

dem Glühen als Oxyde zur Wägung gebracht. Nachdem Eisen und Aluminium aus der Lösung entfernt sind, wird Kalzium als Kalziumoxalat abgeschieden, durch Glühen in Kalziumoxyd und dieses mit Schwefelsäure in Kalziumsulfat übergeführt und als solches gewogen. In dem von Kalzium befreiten Filtrat wird Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat verwandelt.

Ausführung: a) Auflösung und Bestimmung des unlöslichen Rückstandes. Der Mergel wird im Achatmörser aufs feinste gepulvert. Dann werden genau 5 g abgewogen und in eine 300 ccm-Porzellanschale übergeführt. Hierauf feuchtet man den Mergel vom Schalenrande her mit Wasser an. Nachdem er sich mit Wasser vollgesaugt hat, rührt man ihn unter weiterer Zugabe von etwa 25 ccm Wasser mit Hilfe eines Glasstabes zu einem Brei an. Alsdann lehnt man den Glasstab in die Ausgußstelle der Schale, bedeckt diese mit einem durchbohrten Uhrglas und gibt tropfenweise konzentrierte Salzsäure durch die Bohrung des Uhrglases, wobei man die Schale etwas hin und her neigt. Mit dem Nachlassen der Kohlensäureentwicklung kann man den Zufluß der Salzsäure beschleunigen; entwickelt sich keine Kohlensäure mehr, so gibt man noch einige Kubikzentimeter Salzsäure als Überschuß hinzu; insgesamt betrage die Salzsäuremenge etwa 25 ccm. Nun spült man das Uhrglas ab und dampft den Schaleninhalt unter häufigem Umrühren auf dem kochenden Wasserbade bis zur vollständigen Trockene ein. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand unter Umrühren mit dem Glasstabe mit heißem salzsäurehaltigen Wasser auf und filtriert durch ein 9 cm-Filter. Das Filtrat wird in einem 500 ccm-Meßkolben aufgefangen. Das Filter mit dem unlöslichen Rückstand wird mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen, bis zuletzt einige Tropfen des Filtrats mit Silbernitratlösung keine Fällung mehr geben; dann wird es in einem gewogenen Platintigel verbrannt und über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Gewichtszunahme des Tiegels gibt die Menge des in 5 g Mergel enthaltenen unlöslichen Rückstandes an.

b) Eisen- und Aluminiumbestimmung. Nach dem Abkühlen wird der Meßkolben, welcher das Filtrat enthält, mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Alsdann pipettiert man 50 ccm in ein 400 ccm-Becherglas und verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ccm. Zur Überführung des zweiwertigen Eisens in das dreiwertige wird die Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt und auf dem Drahtnetz zum Kochen erhitzt. Hierauf gibt man Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht; es fallen Eisen- und Alu-

miniumhydroxyd aus. Das Ammoniak muß karbonatfrei sein¹⁾, damit nicht Kalzium mit ausfällt. Man läßt den Niederschlag auf dem heißen Wasserbade sich absetzen, filtriert und wäscht mehrmals mit heißem Wasser aus. Das Filter wird in einem vorher gewogenen Platin- oder Porzellantiegel feucht verascht und der Rückstand über dem Teclu- oder Allihn-Brenner bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Man erhält auf diese Weise die Summe $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

c) Kalziumbestimmung. Das Filtrat und Waschwasser des Aluminium- und Eisenniederschlags werden in einem 500 ccm-Becherglas aufgefangen und auf etwa 200 ccm verdünnt. Das Kalzium wird nun als Oxalat gefällt. Um zu vermeiden, daß auch Magnesiumoxalat mit ausfällt, verfährt man nach Th. W. Richards wie folgt: Man erhitzt die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz zum Sieden, färbt sie mit einigen Tropfen Methylorangelösung (siehe Seite 78) und gibt so viel Salzsäure hinzu, bis deutliche Rotfärbung eintritt. Hierauf versetzt man mit einer heißen Lösung von 0,5 g Oxalsäure in 10 ccm 10%iger Salzsäure (spezifisches Gewicht = 1,05). Nun neutralisiert man unter andauerndem Kochen und Umrühren mit 1%igem Ammoniak. Die Neutralisation hat ganz allmählich zu erfolgen; man gibt immer nur geringe Mengen Ammoniak hinzu, so daß das Ende der Neutralisation erst nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erreicht ist. Die Neutralisation erkennt man am Farbumschlag von Rot in Gelb. Da Methylorange beim Kochen der sauren Flüssigkeit leicht zerstört wird, so setzt man während der Neutralisation von Zeit zu Zeit einen Tropfen Methylorangelösung frisch hinzu. Als dann fügt man 50 ccm heiße 5%ige Ammoniumoxalatlösung hinzu, entfernt die Flamme und läßt 4 Stunden stehen. Nach Ablauf dieser Zeit filtriert man den Kalziumoxalatniederschlag auf ein 9 cm-Filter, dekantiert ihn vorher dreimal mit

1) Das karbonatfreie Ammoniak stellt man folgendermaßen her: Man versetzt etwa 500 ccm konzentriertes Ammoniak in einem Literkolben mit ungefähr 10 g frisch gelöschtem Kalk, verschließt den Kolben mittels eines durchbohrten Korkes, in dessen Bohrung ein Kühler sitzt, der oben durch ein Natronkalkrohr verschlossen ist. Nachdem man unter häufigem Umschwenken etwa einen Tag stehen ließ, stellt man den Kolben auf ein kochendes Wasserbad, destilliert das Ammoniak ab und fängt es in einem mit etwa 300 ccm ausgekochtem Wasser gefüllten Kolben auf. Das Wasser wird vorher in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Korkstopfen ausgekocht, indem man gleichzeitig durch die eine Bohrung des Korkes mit Hilfe eines bis beinahe auf den Boden des Kolbens reichenden Glasrohres reine, durch konzentrierte Kalilauge und einen mit Natronkalk gefüllten Trockenturm von Kohlendioxyd befreite Luft leitet, die durch ein kurzes, in der zweiten Bohrung des Korkes angebrachtes Glasrohr entweichen kann. Man läßt das Wasser in diesem Luftstrome erkalten und verbindet dann das Einleitungsrohr mit dem Kühler, so daß das beim Kochen entweichende Ammoniak von dem ausgekochten Wasser absorbiert wird.

warmer 1%iger Ammoniumoxalatlösung und wäscht ihn dann mit derselben Lösung bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Filtrat und Waschwasser werden in einem 500 ccm-Becherglas aufgefangen. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellan- oder Platintiegel feucht verascht; hierauf wird der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht, bis zur schwachen Rotglut erhitzt und als Kalziumsulfat gewogen (s. Seite 61).

Der Glührückstand, mit dem Faktor 0,4119 multipliziert, gibt die in 0,5 g Mergel enthaltene Kalziumoxydmenge an.

d) Magnesiumbestimmung. Das Filtrat des Kalziumoxalatniederschlages wird auf dem Wasserbade auf etwa 100 ccm eingedampft, mit Salzsäure schwach angesäuert und nach Seite 62 gefällt, gegläht und gewogen. Das Magnesium wird als Magnesiumoxyd in Prozenten des Mergels angegeben.

Bestimmung des Kaliums in kalihaltigen Düngemitteln.

Als Kalidünger kommen die in der Gegend von Staßfurt auftretenden Kalisalze in Betracht. Man unterscheidet:

1. Rohsalze, das sind die Salze, wie sie in der Natur vorkommen; zu ihnen zählen Kainit, Karnallit, Sylvinit;

2. konzentrierte Kalisalze; diese werden aus den Rohsalzen hergestellt. Die wichtigsten sind Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, schwefelsaure Kalimagnesia und die verschiedenen (20%-, 30%- und 40%igen) Kalisalze.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Kalisalze ist aus der Tabelle auf Seite 66 zu ersehen.

I. Bestimmung des Kaliums als Kaliumhexachloroplateat (Kaliumplatinchlorid).

Verfahren: Das Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß Kaliumhexachloroplateat (Kaliumchloroplatinat, Kaliumplatinchlorid) zwar in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich ist, während das entsprechende Natrium-, Magnesium- und Kalziumsalz sich auch in Alkohol lösen. Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumhexachloroplateat ist es nötig, alle anderen in den Kalidüngesalzen vorkommenden und in Alkohol schwer löslichen Stoffe vorher zu entfernen. Dazu gehören vor allem die Sulfate.

Man verfährt demgemäß folgendermaßen: Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst. In der Lösung fällt man die Schwefelsäure mit ganz geringem Überschuß von Bariumchlorid. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird das Kalium unter Eindampfen mit Wasserstoffplatinchlorid (Hexachloroplate-säure), $H_2[PtCl_6]$, in Kaliumhexachloro-

Durchschnittliche Zusammensetzung der Kalisalze nach W. Schneidewind.

Benennung der Salze															
In 100 Teilen sind enthalten		K_2SO_4	KCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	$CaSO_4$	Unlöslich in Wasser		H_2O	K_2O	K_2O	Cl	Auf 100 Teile Kali (K_2O) sind vorhanden Teile Chlornatrium (NaCl)	Auf 100 Teile Kali (K_2O) sind vorhanden Teile Chlor (Cl)
A. Rohsalze (Natürliche Bergprodukte)															
Karnallit	—	15,5	12,1	21,5	22,4	1,9	0,5	26,1	9,8	9,0	37,1	228,6	378,6		
Kainit	—	20,5	36,4	—	24,1	1,7	0,8	16,5	13,0	12,0	23,3	185,4	179,3		
Sylvinit	—	27,6	3,4	1,8	56,7	2,8	3,2	4,5	17,4	12,0	48,9	325,9	281,0		
Hartsalz	—	20,5	20,8	2,3	46,3	1,8	2,6	5,7	13,0	12,0	38,7	355,8	297,7		
B. Konzentrierte Salze (Fabrikate)															
Schwefelsaures Kali 96%	97,2	0,3	0,7	0,4	0,2	0,3	0,2	0,7	52,7	52,0	0,6	0,4	1,1		
" " 90%	90,6	1,6	2,7	1,0	1,2	0,4	0,3	2,2	49,9	48,0	2,2	2,4	4,4		
Schwefelsaure Kalimagnesia	50,4	—	28,0	—	3,5	3,4	7,6	7,1	27,2	26,0	2,1	12,9	7,7		
Chlorkalium 90—95%	—	91,7	0,2	0,2	7,1	—	0,2	0,6	57,8	57,0	48,1	12,3	83,0		
" 80—85%	—	83,5	0,4	0,3	14,5	—	0,2	1,1	52,6	50,0	48,5	27,6	92,1		
Kalidüngesalz, mindest. 20% Kali	—	33,3	12,0	4,2	40,2	2,1	4,0	4,2	20,9	20,0	40,3	192,3	192,9		
" " 30% "	—	48,6	10,2	4,2	26,2	2,2	3,5	5,1	30,7	30,0	42,1	85,3	137,2		
" " 40% "	—	64,1	5,5	1,1	21,2	2,4	3,1	2,6	40,4	40,0	44,0	41,7	108,9		

plateat, $K_2[PtCl_6]$, übergeführt, mit Alkohol aufgenommen, filtriert und nach dem Trocknen bei 130° gewogen.



Ein Überschuß von Bariumchlorid zur Fällung der Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst Bariumhexachloroplateat entsteht, das durch Alkohol unter Bildung von alkohol-unlöslichem Bariumchlorid zersetzt wird.

Ausführung: Man wägt 10 g der in einer Reibschale fein zerriebenen und durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Substanz in einen 500 ccm-Meßkolben. Schwer zu zerkleinernde Stücke dürfen nicht zurückgelassen werden. Dann setzt man etwa 400 ccm Wasser hinzu und erhitzt auf dem Drahtnetz unter mehrmaligem Umschwenken $\frac{1}{4}$ Stunde lang zum Kochen. Nach dem Abkühlen füllt man bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert durch ein Faltenfilter in einen Filtrierstutzen. Vom Filtrat mißt man mit einem Meßkolben 250 ccm ab, entsprechend 5 g ursprünglicher Substanz, gießt sie verlustlos in einen 500 ccm-Meßkolben und spült den 250 ccm-Kolben zuletzt noch einige Male mit Wasser aus.

Alsdann fügt man zur Lösung einige Kubikzentimeter Salzsäure hinzu, erhitzt auf dem Drahtnetz zum Sieden und gibt tropfenweise 10%ige Bariumchloridlösung so lange hinzu, bis eben kein Niederschlag mehr ausfällt. Um Siedepunktverzögerungen zu vermeiden, schwenkt man den Kolben während des Erhitzens mehrmals um. Hierauf läßt man den Niederschlag auf dem kochenden Wasserbade sich absetzen und prüft mit einem Tröpfchen Bariumchloridlösung auf die Vollständigkeit der Fällung. Man läßt man erkalten, füllt bis zur Marke auf, durchmischt gut und filtriert durch ein Faltenfilter in einen Filtrierstutzen.

Vom Filtrat pipettiert man 25 ccm, entsprechend 0,25 g ursprünglicher Substanz, in eine 200 ccm-Porzellanschale, dampft auf etwa 20 ccm ein und fügt unter Hin- und Herneigen der Schale etwa 5 ccm Wasserstoffplatinchloridlösung hinzu, welche in 10 ccm 1 g Platin enthält (spez. Gewicht 1,18). Danach dampft man auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene zu einem Kristallbrei ein.

Die erkaltete Masse wird unter Verreiben mit einem am unteren Ende breitgedrückten Glasstabe oder Pistill nach und nach, im ganzen mit etwa 25 ccm 80%igem Alkohol versetzt und unter häufigem Umrühren mindestens 10 Minuten lang stehen gelassen. Durch das Zerreiben werden die Kristalle von der von ihnen eingeschlossenen Mutterlauge befreit, welche beim Trocknen des Niederschlages nur schwer entweichen würde; das Umrühren beschleunigt den Lösungsprozeß der löslichen Plateate.

Sodann gießt man die Flüssigkeit durch einen bei 130° getrockneten Filtriertiegel, dekantiert den Niederschlag unter Verreiben mit 80 %igem Alkohol so oft, bis die zuletzt abgegossene Flüssigkeit farblos ist. Hierauf spült man das Kaliumsalz mit 80 %igem Alkohol in den Tiegel, wäscht mit Alkohol aus und trocknet bei 130° bis zur Gewichtskonstanz, wozu in der Regel $\frac{1}{2}$ Stunde genügt.

Der Niederschlag von Kaliumhexachloroplateat enthält mitunter geringe Mengen von Verunreinigungen, welche das Ergebnis zu hoch ausfallen lassen. Man löst deshalb das Kaliumsalz auf, indem man mehrmals heißes Wasser durch den Tiegel schickt. Hierauf trocknet man den Tiegel wie oben bei 130° und bestimmt nunmehr wieder sein Gewicht. Die Menge des $K_2[PtCl_6]$ ergibt sich aus der Gewichts-differenz der beiden Wägungen.

Berechnung: Es seien b g $K_2[PtCl_6]$ gefunden worden; das entspricht einem K_2O -Gehalt von $b \cdot 0,1931$ g. Diese Menge ist in 0,25 g Kalisalz enthalten; also ist der Prozentgehalt desselben an $K_2O = 400 \cdot b \cdot 0,1931$.

II. Bestimmung des Kaliums als Kaliumperchlorat.

Verfahren: Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Kaliumperchlorat in Alkohol unlöslich, die entsprechenden Salze von Natrium, Magnesium, Kalzium und Barium hingegen in Alkohol löslich sind. Wegen der Unlöslichkeit der Sulfate in Alkohol muß die Schwefelsäure vorher mit Hilfe von Bariumchlorid beseitigt werden. Ein kleiner Überschuß von Bariumchlorid schadet im Gegensatz zur Platinmethode nicht, da Bariumperchlorat ohne Zersetzung in Alkohol löslich ist.

Man verfährt demgemäß wie folgt: Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst. In der Lösung fällt man die Schwefelsäure mit Bariumchlorid. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird das Kalium unter Eindampfen mit Perchlor- oder Überchlorsäure, $HClO_4$, in Kaliumperchlorat, $KClO_4$, übergeführt. Erforderlich ist die $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ fache Menge der zur Umsetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, filtriert und nach dem Trocknen bei 130° gewogen.



Ausführung: Es wird genau wie bei dem Platinchloridverfahren eine wässrige Lösung des Kalisalzes hergestellt und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid entfernt.

Von dem schwefelsäurefreien Filtrat werden, je nachdem es sich um Rohsalze (Kainit, Karnallit usw.) oder um konzentrierte Salze (schwefelsaures Kali, schwefelsaure Kalimagnesia, Chlorkali usw.) handelt, 50 ccm = 0,5 g, bzw. 25 ccm = 0,25 g Substanz abgemessen und in eine innen schwarz glasierte Porzellanschale oder in eine Glas-

schale pipettiert. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade auf etwa 20 ccm eingedampft und dann mit 5—8 ccm 20%iger Überchlorsäure tropfenweise versetzt. Sodann wird die Mischung auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis weiße Nebel von Überchlorsäure entweichen und kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrzunehmen ist.

Der Abdampfückstand wird nach dem Erkalten mit 15 ccm 96%igem Alkohol übergossen und mit einem unten breitgedrückten Glasstabe oder Pistill fein zerrieben. Das Zerreiben hat den Zweck, die Kristalle von der von ihnen etwa eingeschlossenen Mutterlange zu befreien, die sonst beim Trocknen des Kaliumperchlorats nur langsam und unvollständig entweichen würde.

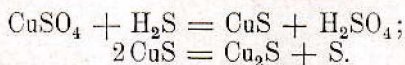
Nach dem Absetzen des Kaliumperchlorats wird die darüber stehende Flüssigkeit durch einen vorher bei 130° getrockneten und gewogenen Filtriertiegel filtriert. Der Rückstand wird noch zweimal mit 96%igem Alkohol, der in 100 Teilen 0,2 Teile Überchlorsäure enthält, zerrieben. Dann wird der Niederschlag mit dem in eine kleine Spritzflasche gebrachten überchlorsäurehaltigen Alkohol in den Tiegel übergeführt und im Tiegel mit der gleichen Waschlüssigkeit noch einmal ausgewaschen. Zuletzt wäscht man zur Verdrängung der Überchlorsäure mit einigen Kubikzentimetern 96%igem Alkohol nach. Das gesamte Filtrat soll etwa 75 ccm betragen; größere Mengen Washalkohol sind zu vermeiden, da sich sonst geringe Mengen Kaliumperchlorat wieder lösen. Schließlich trocknet man den Tiegel mit Inhalt im Trockenschrank bei 130° bis zur Gewichtskonstanz, wozu in der Regel $1\frac{1}{2}$ Stunde genügt.

Berechnung: Durch Multiplizieren der gefundenen Niederschlagsmenge b mit dem Faktor 0,3399 ergibt sich die in 0,5 g bzw. 0,25 g Substanz enthaltene K_2O -Menge. Der Prozentgehalt des untersuchten Kalisalzes an K_2O ist demnach $= 200 \cdot b \cdot 0,3399$ bzw. $400 \cdot b \cdot 0,3399$.

Bestimmung des Kupfers in einer Lösung von Kupfersulfat.

Kupfersulfat wird häufig als Bekämpfungsmittel gegen Pflanzenkrankheiten angewandt. Es findet teils allein, teils unter Zusatz von Kalk, Soda oder Ammoniak als Kupfervitriol, bzw. als Kupferkalk-, Kupfersoda- oder Kupferammoniakbrühe Verwendung.

Verfahren: Kupfer wird in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als Kupfer(2)-sulfid, CuS , gefällt, welches durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Kupfer(1)-sulfid, Cu_2S , verwandelt wird.



Ausführung: Man säuert die Lösung in einem 400 ccm-Becherglas mit ungefähr 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12

an und verdünnt mit Wasser auf etwa 150 ccm. Dann bedeckt man das Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglas und erhitzt die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz zum Sieden. Alsdann beendet man das Erhitzen und leitet bis zum Erkalten (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang) Schwefelwasserstoff ein, so daß in der Sekunde etwa zwei Blasen in die Flüssigkeit gelangen. Es scheidet sich Kupfer(2)-sulfid als schwarzer Niederschlag ab. Der Schwefelwasserstoff wird in einem Kippschen Apparat durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Schwefeleisen hergestellt und zum Waschen durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet. Das Gaseinleitungsrohr wird durch die Bohrung des

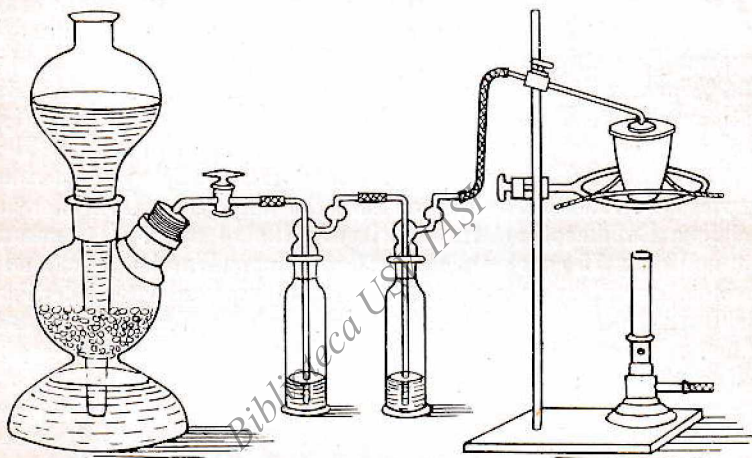


Abb. 39.

Erhitzen von Kupfer(2)-sulfid mit Schwefel im Wasserstoffstrom.

Uhrglases gesteckt und erst nach dem Anstellen des Schwefelwasserstoffstroms in die Flüssigkeit getaucht; am Schlusse wird der Schwefelwasserstoffstrom erst unterbrochen, nachdem man das Gaseinleitungsrohr aus der Flüssigkeit entfernt hat; dadurch wird vermieden, daß Niederschlag ins Innere des Rohres gelangt. Nach Beendigung des Einleitens spritzt man das Rohr mit Schwefelwasserstoffwasser in die Flüssigkeit ab und entfernt etwa festhaftende Niederschlagsteilchen mit der Gummi- oder Federfahne. Das Schwefelwasserstoffwasser bereitet man sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, dem man einige Tropfen Essigsäure oder Salzsäure zugesetzt hat.

Man läßt den Niederschlag kurze Zeit sich absetzen und gießt die über ihm stehende Flüssigkeit durch ein 9 cm-Filter. Hierauf dekantiert man den Niederschlag noch 2—3 mal mit Schwefelwasser-

stoffwasser und bringt ihn schließlich selbst aufs Filter. Dann wäscht man mit Schwefelwasserstoffwasser aus und sorgt dafür, daß das Filter immer mit dem Waschwasser gefüllt bleibt, da sonst das Kupfer(2)-sulfid an der Luft sich zu Kupfersulfat oxydiert, welches nach dem Aufgießen von Schwefelwasserstoffwasser kolloides Kupfer(2)-sulfid bildet und als solches durch das Filter geht. Die Auswaschung erfolgt so lange, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt. Man fängt zu diesem Zweck 1 bis 2 ccm des Filtrats in einem Reagenzglase auf, vertreibt den Schwefelwasserstoff durch Kochen (warum?) und versetzt dann mit Silbernitratlösung. Fällt kein Silberchlorid mehr aus, so ist die Auswaschung beendet.

Man läßt nun die Waschflüssigkeit abtropfen und trocknet das Filter mit dem Niederschlag im Trockenschrank bei 100°. Dann bringt man durch vorsichtiges Drücken des Filters so viel wie möglich von dem Niederschlag auf ein helles Glanzpapier und bedeckt ihn zum Schutze mit einem Uhrglase oder Trichter. Das Filter selbst bringt man in einen gewogenen Rosetiegel (Abb. 39), d. i. ein hoher Tiegel von nicht glasiertem Porzellan, dessen Deckel eine Öffnung hat, in welche ein Porzellanrohr eingeführt wird. Das Filter wird verascht, indem man es im offenen Tiegel anzündet und abbrennen läßt. Alsdann bedeckt man den Tiegel mit dem Deckel und erhitzt ihn mit einem Bunsenbrenner zum Glühen. Es ist darauf zu achten, daß keine Filterkohle zurückbleibt; andernfalls erhitzt man den Tiegel über dem Teclu- oder Allihn-Brenner oder dem Gebläse.

Nach dem Erkalten des Tiegels bringt man den Niederschlag vom Glanzpapier mit Hilfe eines feinen Haarpinsels verlustlos in den Tiegel und bestreut das Sulfid mit der gleichen Menge reinem, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem Schwefel, von dem man sich an einer Probe überzeugt hat, daß er ohne Rückstand verbrennt. Dann setzt man den durchlochten Deckel auf den Tiegel und leitet durch das Porzellanrohr reinen Wasserstoff ein mit einer Geschwindigkeit von 4 Blasen in der Sekunde. Der Wasserstoff wird in einem Kippischen Apparat aus Zink und verdünnter Salzsäure hergestellt. Zum Waschen und Trocknen leitet man ihn nacheinander durch eine mit Wasser und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Der Wasserstoff muß vor dem Einleiten erst auf Knallgas geprüft werden¹⁾. Hat

1) Man füllt zu diesem Zwecke ein Reagenzglas mit Wasser, verschließt es mit dem Daumen und bringt es, mit der Öffnung nach unten, in ein mit Wasser gefülltes Gefäß. Alsdann entfernt man den Daumen von der Öffnung des Reagenzglases und füllt es mit Wasserstoff aus dem Kippischen Apparat. Hierauf verschließt man es wieder unter Wasser mit dem Daumen, hebt es aus dem Gefäß heraus und entzündet den Wasserstoff an der offenen Flamme. Ist der Wasserstoff sauerstofffrei, so verbrennt er ruhig unter ganz schwacher Verpuffung. Verbrennt er hingegen unter Knallen, so ist die Apparatur noch nicht frei von Sauerstoff. In diesem Falle läßt man noch eine Zeitlang Wasserstoff entwickeln und prüft dann wieder auf Knallgas.

man sich von dessen Abwesenheit überzeugt, so entzündet man das Gas am Ende des Porzellanrohres, führt es durch die Öffnung des Deckels in den Tiegel ein und erhitzt den Tiegel mit dem Bunsenbrenner allmählich auf dunkle Rotglut. Sobald die aus dem Tiegel herausbrennende, anfangs blau gefärbte Flamme farblos geworden und der Geruch nach Schwefel(4)-oxyd (SO_2) verschwunden ist, entfernt man den Bunsenbrenner, verstärkt den Wasserstoffstrom (8 Blasen je Sekunde) und läßt, ohne diesen zu unterbrechen, den Tiegel erkalten. Die Wasserstoffflamme bläst man vorsichtig aus, sobald der Tiegel nicht mehr zu heiß ist. Man stellt den Tiegel noch $\frac{1}{4}$ Stunde in den Exsikkator, wägt ihn und wiederholt die Erhitzung mit Schwefel im Wasserstoffstrome, bis Gewichtskonstanz eintritt.

Der Tiegelinhalt muß aus blauschwarzen Kristallen bestehen und darf keine rotbraunen, von Kupfer(1)-oxyd oder metallischem Kupfer herrührenden Stellen aufweisen. Ist dies der Fall, so war die Erhitzung zu lang und zu stark oder der Wasserstoffstrom während des Erkaltes zu schwach. Man wiederholt dann noch einmal die Behandlung des Niederschlags mit Schwefel im Wasserstoffstrome.

Berechnung: Multipliziert man die gefundene Cu_2S -Menge mit dem Faktor 0,7986, so erhält man die dem Cu_2S entsprechende Cu-Menge.

Biblioteca USV

Maßanalytische Bestimmungen unter besonderer Berücksichtigung der Düngemittel.

Bei der Maßanalyse handelt es sich um die Bestimmung eines Stoffes mit Hilfe einer geeigneten Reagenslösung von bekanntem Gehalt, welche sich mit dem zu bestimmenden Stoff umsetzt. Aus dem Volumen der zur vollständigen Umsetzung verbrauchten Reagenslösung wird die Menge des Stoffes berechnet. Die Lösungen von bekanntem Gehalt bezeichnet man als Maß- oder Titerflüssigkeiten. Den Gehalt eines Kubikzentimeters der Maßflüssigkeit an wirksamer Substanz nennt man ihren Titer. Die maßanalytische Operation selbst wird Titration genannt.

Meßgefäße.

Zur Ausführung einer Titration bedürfen wir in erster Linie genau geeichter Meßgefäße. Die meisten derselben sind uns bereits bekannt (s. Seite 8 ff.). Außer diesen haben wir noch Büretten nötig. Das sind zylindrische Glasröhren, welche in ganze und zehntel Kubikzentimeter eingeteilt sind. Meistens umfassen sie ein Volumen von 50 ccm. Der Nullpunkt der Teilung liegt etwas vom oberen Ende entfernt, der Endpunkt etwas über dem unteren Ende. Die Büretten besitzen eine enge Ausflußöffnung, die entweder durch einen eingeschlifenen Glashahn oder durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn (Abb. 40 und 41) abgeschlossen werden kann.

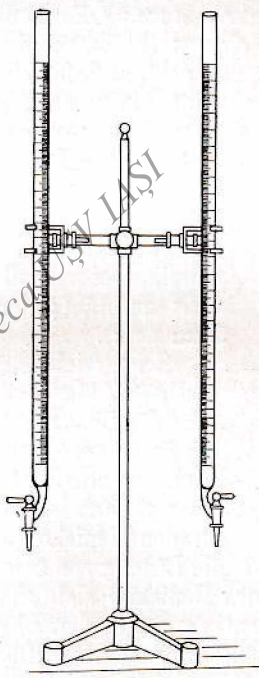


Abb. 40.

Büretten mit Glashahn-
verschluß.



Abb. 41.

Bürette mit
Quetschhahn-
verschluß.

Die Flüssigkeit muß aus den Büretten restlos ablaufen; es dürfen keine Tropfen an den Wandungen hängen bleiben. Anderenfalls müssen die Büretten, wie auf Seite 11 angegeben ist, mit einem warmen Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat gereinigt werden.

Vor der Benutzung müssen die Büretten vollkommen trocken sein. Statt sie zu trocknen, ist es einfacher, sie mit der Flüssigkeit auszuspülen, welche sie aufnehmen sollen.

Um die Büretten bei Nichtgebrauch vor Staub zu schützen, stülpt man über das obere Ende ein weites Reagenzglas.

Zur Füllung der Büretten setzt man einen kleinen, trockenen Trichter auf und läßt die Flüssigkeit, um Schaumbildung zu vermeiden, langsam an der Wandung herabfließen. Man füllt die Büretten bis etwas über den Nullpunkt, entfernt dann den Trichter und läßt nun die Flüssigkeit durch Öffnen des Hahns ausfließen, bis sie auf den Nullpunkt eingestellt ist. Beim Füllen der Büretten ist darauf zu achten, daß sich im Gummischlauch oder Glashahn keine Luftblase festhält. Anderenfalls läßt man so lange Flüssigkeit ausfließen, bis die Luftblase ausgetrieben ist. Ist dadurch die Flüssigkeit unter den Nullpunkt gesunken, so fülle man wieder auf und stelle auf den Nullpunkt ein. Der Gummischlauch darf innen nicht zusammenkleben und muß so dickwandig sein, daß er bei gefüllter Bürette sich nicht aufbläht; der Schlauch soll nicht länger als 5 cm sein.

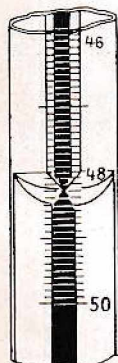


Abb. 42.
Schellbachsche
Bürette.

Sehr wichtig für ein genaues Arbeiten ist ein richtiges Ablesen. Zu diesem Zweck muß sich das Auge des Beobachters in gleicher Höhe mit der Flüssigkeit befinden. Man lese immer den tiefsten Punkt des Meniskus ab. Bei stark gefärbten, undurchsichtigen Flüssigkeiten lese man die Stellung des oberen geraden Meniskusrandes ab. Vor der Ablesung warte

man so lange, bis die Lösung von den Wandungen zusammengeflossen ist und die Lage des Meniskus sich nicht mehr ändert. Die ganzen und zehntel Kubikzentimeter werden abgelesen, die hundertstel geschätzt.

Zur Erleichterung eines richtigen Ablesens sind besonders die von Schellbach konstruierten Büretten zu empfehlen. Bei diesen besteht die Rückwand aus Milchglas, auf dem ein etwa 1 mm breiter blauer Streifen der Länge nach verläuft. Oberhalb der Flüssigkeit erscheint der blaue Streifen schmal, unterhalb derselben breit, an der Grenze ist der Streifen durch einen Punkt verbunden (Abb. 42). Diesen Punkt benutzt man zur Ablesung des Flüssigkeitsstandes.

Maß- oder Titerflüssigkeiten.

Man verwendet in der Maßanalyse entweder $\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{4}$ -, $\frac{1}{5}$ -, $\frac{1}{10}$ - usw. Normallösungen und sogenannte empirische Lösungen.

Unter Normallösung versteht man eine Lösung, die im Liter ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes enthält, d. h. jene Menge, die 1,008 g Wasserstoff entspricht. Eine $\frac{1}{5}$ Normal- $\left(\frac{n}{5}\right)$ -Lösung enthält im Liter den fünften Teil, eine $\frac{1}{10}$ Normal- $\left(\frac{n}{10}\right)$ -Lösung den zehnten Teil des Grammäquivalents des gelösten Stoffes usw.

Es sei für einige Stoffe der Gehalt ihrer Normallösung angegeben.

Eine normale Säurelösung enthält im Liter 1,008 g Säurewasserstoff.

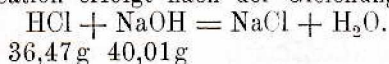
1,008 g Wasserstoff ist bei Salzsäure in einem Grammolekül, also in 36,47 g HCl enthalten. Grammolekül und Grammäquivalent sind bei Salzsäure einander gleich. Normalsalzsäure enthält demnach im Liter 36,47 g HCl.

Bei Salpetersäure ist ebenfalls das Grammäquivalent gleich seinem Grammolekül. Eine normale Salpetersäure enthält also im Liter 63,016 g HNO₃.

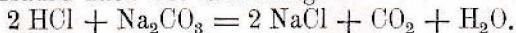
Das Grammolekül Schwefelsäure besitzt $2 \times 1,008$ g Wasserstoff. Folglich ist im Liter einer normalen Schwefelsäure nur die Hälfte seines Grammoleküls, also $\frac{98,086}{2} = 49,04$ g H₂SO₄ enthalten.

Eine normale Basenlösung muß das gleiche Volumen einer normalen Säure genau neutralisieren.

Demnach enthält eine normale Natronlauge 40,01 g NaOH im Liter; denn die Neutralisation erfolgt nach der Gleichung:



1 Grammolekül Soda benötigt zur Neutralisation 2 Grammoleküle Salzsäure nach der Gleichung:



Folglich entspricht einem Grammolekül Salzsäure nur ein halbes Grammolekül Soda, also $\frac{106,0}{2} = 53,0$ g Na₂CO₃. Das Grammäquivalent von Soda ist demnach 53,0 g. Eine normale Sodalösung enthält also im Liter 53,0 g Na₂CO₃.

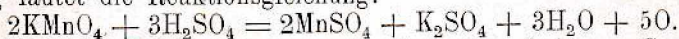
Durch ähnliche Überlegungen kann man das Äquivalentgewicht anderer Stoffe feststellen.

Das Grammäquivalent von Silbernitrat z. B. ist gleich seinem Grammolekül, denn es ist:



Eine normale Silbernitratlösung enthält also im Liter 169,89 g AgNO_3 .

Für die Berechnung des Grammäquivalents von Kaliumpermanganat ist die Zahl der oxydierenden Sauerstoffatome maßgebend. In saurer Lösung lautet die Reaktionsgleichung:



2 Moleküle Kaliumpermanganat geben also 5 Atome Sauerstoff ab. 5 Atome Sauerstoff vermögen aber 10 Atome Wasserstoff zu Wasser zu oxydieren. Folglich können 2 Moleküle Kaliumpermanganat 10 Wasserstoffatome und 1 Molekül Kaliumpermanganat 5 Wasserstoffatome oxydieren. Einem Grammatom oder Grammäquivalent Wasserstoff entspricht demnach der fünfte Teil eines Grammoleküls Kaliumpermanganat. Das Äquivalentgewicht von Kaliumpermanganat ist demnach $\frac{158,03}{5} = 31,606$ g. Eine normale Kaliumpermanganatlösung enthält also im Liter 31,606 g KMnO_4 .

Unter einer empirischen Lösung versteht man eine Lösung, welche den gelösten Stoff in einer beliebigen, das Äquivalentgewicht nicht berücksichtigenden, aber genau bekannten Menge enthält.

Urtitersubstanz.

Die Herstellung der Titerlösungen¹⁾ geschieht unter Benutzung sog. Urtitersubstanzen. Man versteht darunter Stoffe von genau bekannter Zusammensetzung, welche man leicht in vollkommen reinem Zustand herstellen kann und sich zum Abwägen eignen. Als Urtitersubstanzen kommen u. a. in Betracht: Natriumkarbonat, Oxalsäure, Ammoniumchlorid, Natriumchlorid. Von der Urtitersubstanz benutzt man eine Lösung von bestimmtem Gehalt, auf welche man die gewünschte Normallösung einstellt.

Einteilung der Maßanalyse.

Die maßanalytischen Verfahren teilt man in 3 Gruppen ein:

- A. Azidimetrie und Alkalimetrie oder Neutralisationsmethoden;
- B. Oxydations- und Reduktionsmethoden;
- C. Fällungsmethoden.

¹⁾ Die Firma E. de Haën A. G. in Seelze bei Hannover bringt unter dem Namen „Fixanal“ abgewogene oder abgemessene Mengen von Substanzen in den Handel, die zu 1-Liter gelöst, $\frac{1}{10}$ - bzw. $\frac{1}{1}$ - Normallösungen liefern. Aus den letzteren lassen sich ohne weiteres durch entsprechende Verdünnungen $\frac{1}{4}$ - und $\frac{1}{2}$ - Normallösungen herstellen.

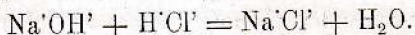
A. Azidimetrie und Alkalimetrie.

Neutralisationsmethoden.

Diese Methoden dienen zur Bestimmung von Säuren und Basen. Den Gehalt eines Stoffes an einer Base bestimmt man mit Hilfe einer Säure von bekanntem Gehalt und die Messung einer Säure führt man mit Hilfe einer Base von bekanntem Wirkungswerte aus. In beiden Fällen handelt es sich um folgende Ionenreaktion:



Handelt es sich z. B. um Natronlauge und Salzsäure, so ist die Reaktion folgende:



Der Endpunkt der Reaktion wird durch einen Indikator angezeigt. Aus der Zahl der bis zum Eintritt der Endreaktion verbrauchten Kubikzentimeter Säure und der Zahl, welche angibt, wieviel Gramm Base durch 1 ccm Säure neutralisiert werden, kann man den Gehalt der Lösung an Base berechnen. Umgekehrt läßt sich aus dem Verbrauch einer Base von bekanntem Wirkungswert der Gehalt einer Lösung an Säure ausrechnen.

Indikatoren.

Die bei den Neutralisationsmethoden angewandten Indikatoren sind natürliche oder künstlich hergestellte Farbstoffe, welche eine verschiedene Farbe zeigen, bzw. ganz entfärbt werden, je nachdem die Flüssigkeit, in der sie sich befinden, freie Säure oder freie Base, oder im Sinne der Ionentheorie gesprochen, überschüssige Wasserstoffionen (H') oder Hydroxylionen (OH') enthalten.

Die Indikatoren sind selbst schwache Säuren oder Basen, deren nichtdissoziiertes Molekül eine andere Farbe besitzt als das dissoziierte. Ist der Farbstoff z.B. eine Säure, so dissoziiert er im Sinne der Gleichung:



wenn HR die Farbstoffsäure und R den Säurerest darstellt. Hierbei hat die undissoziierte Farbsäure HR eine andere Farbe als das Ion R' .

Durch Zusatz einer freien Säure wird in der Gleichung das Gleichgewicht nach links verschoben, so daß die Farbe des nichtdissoziierten Indikators in Erscheinung tritt. In basisch reagierenden Flüssigkeiten hingegen findet eine Verschiebung nach rechts statt, so daß die Farbe des Ions R' allein wirkt.

In analoger Weise findet der Farbenumschlag bei Indikatoren statt, welche den Charakter einer schwachen Base haben.

Die bei der Maßanalyse gebräuchlichen Farbstoffindikatoren sind folgende:

1. Methylorange. (Natriumsalz der Dimethyl-amido-azobenzol-sulfosäure). Man stellt eine 0,1%ige wässrige Lösung her und verwendet auf 100 ccm Flüssigkeit 1—3 Tropfen, nicht mehr, weil sonst der Farbenumschlag nicht scharf erfolgt. Die MethylorangeLösung wird durch Säuren rot, durch Basen gelb gefärbt. Man führt die Titration derart aus, daß man die Säure zur Base fließen läßt, der Farbenumschlag also von gelb nach rot stattfindet. Der Neutralisationspunkt ist erreicht, wenn der hellgelbe Farbenton in Rosa umschlägt. Bei umgekehrter Ausführung der Titration ist die Farbenänderung schwerer zu beobachten. Um den Neutralisationspunkt genau zu finden, bereitet man sich Vergleichsflüssigkeiten (s. Seite 83). Die Titration darf nur bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, weil in heißer Lösung Mischfarben auftreten. Methylorange eignet sich zur Titration starker und schwacher Basen, sowie starker Säuren; es ist aber nicht geeignet für schwache Säuren, wie Kohlensäure, Borsäure und organische Säuren. Da Kohlensäure nicht auf das Methylorange wirkt, so kann es zur Titration von Karbonaten benutzt werden. Das Umschlagsgebiet rot $\rightarrow$ orangegelb liegt zwischen p_H ¹⁾ 3,1—4,4.

2. Methylorange-Indigo. Da bei Methylorange der Farbenübergang besonders bei stark verdünnten Lösungen sehr allmählich ist, so kann man über den Endpunkt der Titration leicht in Unsicherheit kommen. Hier leistet Methylorange-Indigo gute Dienste, d. i. ein Gemisch von Methylorange und Indigo. Man stellt diesen Indikator her durch Vermischen von 1 Teil 0,1%iger MethylorangeLösung mit 5 Teilen einer 0,1%igen Lösung von indigochwefelsaurem Natrium. Von dieser Lösung verwendet man zur Titration 20—30 Tropfen auf ungefähr 100 ccm Flüssigkeit. Der Indikator durchläuft von der alkalischen nach der sauren Reaktion hin folgende Farbenskala: gelb, grün, farblos (grau), violett. Man titriert immer auf farblos oder neutralgrau. Auch Karbonate, die sich bei Zusatz des Indikators grün färben, werden mit Säuren auf Farblosigkeit (Graufärbung) titriert.

3. Kongorot. Man löst 0,1 Teil Kongorot in 100 Teilen 50%igem Alkohol oder in 100 Teilen Wasser auf. Die rote Lösung des Indikators wird durch Säuren blau, durch Basen wieder rot gefärbt. Man verwendet auf 100 ccm Flüssigkeit 10—20 Tropfen. Kongorot läßt sich in heißen Lösungen nicht verwenden. Man kann nur saure Lösungen titrieren, da der Übergang aus rot in blau nicht so scharf ist als umgekehrt. Will man alkalische Lösungen unter Verwendung von Kongorot titrieren, so gibt man einen Überschuß an Säure hinzu und titriert den Überschuß der Säure mit Alkali zurück. Kohlensäure färbt Kongorot blauviolett. Kongorot ist ein sehr wenig empfindlicher Indikator. Sein Umschlagsgebiet blau $\rightarrow$ rot liegt zwischen p_H 3,0—5,2.

1) Über die Bedeutung von p_H siehe Seite 270.

4. Methylrot (p-Dimethylamido-azobenzol-o-karbonsäure). Man löst 0,2 Teile Methylrot in 100 Teilen 50%igem Alkohol und verwendet auf 100 ccm Flüssigkeit etwa 5 Tropfen. Die alkoholische Lösung von Methylrot wird auf Zusatz von Basen gelb und bei Zugabe von Säuren rot. Das Umschlagsgebiet rot $\rightarrow$ gelb liegt zwischen p_H 4,2—6,3. Der Indikator eignet sich besonders zur Titration von starken und schwachen Basen, wie Ammoniak, sowie starken Säuren. Gegen freie Kohlensäure ist der Indikator nicht unempfindlich.

5. p-Nitrophenol. Man löst 0,1 Teil p-Nitrophenol in 100 Teilen Wasser und verwendet auf 100 ccm Flüssigkeit 2 Tropfen. Die Lösung wird durch Basen gelb, durch Säuren farblos. Das Umschlagsgebiet farblos $\rightarrow$ gelb liegt zwischen p_H 5,0—7,0. Freie Kohlensäure ist nicht ohne Einfluß auf den Indikator.

6. Lackmus, d. i. ein aus Flechten (*Rocella tinctoria* u. a. m.) hergestellter Farbstoff, der durch Basen blau, durch Säuren rot gefärbt wird. Man verwendet zu einer Titration etwa 10—20 Tropfen der im Handel zu bekommenden wässerigen Lösung (Lackmustinktur). Lackmus ist nicht besonders empfindlich, d. h. es ist ein nicht geringer Überschuß an Säure bzw. Base erforderlich, bis der Farbumschlag deutlich erkennbar wird. Durch Kohlensäure wird Lackmus weinrot gefärbt, er kann deshalb zur Titration von Karbonaten nur benutzt werden, wenn die Flüssigkeit während der Bestimmung gekocht und dadurch die Kohlensäure ausgetrieben wird. Das Umschlagsgebiet von rot $\rightarrow$ blau liegt zwischen p_H 5,0—8,0.

7. Phenolphthalein (p-Dioxy-diphenyl-phtalid). Man löst 1 Teil Phenolphthalein in 100 Teilen Alkohol auf. Die Lösung ist farblos. Man verwendet auf 100 ccm der zu titrierenden Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen dieser Lösung. Durch Alkalien wird die Lösung intensiv rot gefärbt, durch Zusatz von Säuren, selbst der schwächsten Säuren, wie Kohlensäure usw., wird die rote Lösung farblos. Phenolphthalein eignet sich zur Titration aller Säuren und der starken Basen, nicht des Ammoniaks. Wegen seiner großen Empfindlichkeit Säuren gegenüber kann Phenolphthalein zur Titration von Karbonaten nur angewandt werden, wenn die Kohlensäure durch Kochen aus der Flüssigkeit entfernt wird. Das Umschlagsgebiet farblos $\rightarrow$ rot liegt zwischen p_H 8,2—10,0.

Da der Indikator selbst eine Säure oder Base ist, so muß er mittitriert werden. Man wende deshalb von einem Indikator keine größere Menge an, als zur Erkennung des Farbumschlags nötig ist.

Infolge des Umschlags der einzelnen Indikatoren bei verschiedenem p_H ist derjenige Indikator bei der Titration anzuwenden, den man bei der Einstellung der Titerflüssigkeit

gebraucht hat. Es wäre z. B. falsch, wenn man bei der Einstellung der Säure als Indikator Phenolphthalein gebraucht, also die Titration bei p_H 8 beendet und bei der Verwendung der so eingestellten Säure mit Methylorange titriert und bei etwa p_H 4 haltmacht.

Darstellung von chemisch reinem Natriumkarbonat als Urtitersubstanz.

Das Natriumkarbonat muß sich in Wasser vollkommen klar lösen und darf weder Chloride noch Sulfate enthalten. Auf Chloride prüft man, indem man die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure ansäuert und mit wässriger Silbernitratlösung versetzt. Sind Chloride vorhanden, so entsteht eine Trübung von Silberchlorid. Die Prüfung auf Sulfate geschieht mit Bariumchlorid. Man versetzt die wässrige Lösung des Natriumkarbonats mit einigen Tropfen Salzsäure und setzt eine wässrige Lösung von Chlorbarium hinzu. Ein ausfallender Niederschlag von Bariumsulfat zeigt die Gegenwart von Sulfaten an.

Meistens ist das käufliche Natriumkarbonat nicht rein. Man muß es deshalb einer Reinigung unterwerfen, indem man es in Wasser löst, unter Einleiten von Kohlensäure in Natriumbikarbonat verwandelt und dieses durch Erhitzen in wasserfreies Natriumkarbonat überführt. Man verfährt wie folgt:

Man löst 50 g der käuflichen, möglichst reinen Soda in 50 ccm lauwarmem Wasser auf. Dann filtriert man diese Lösung durch ein Faltenfilter in einen 200 ccm-Erlenmeyerkolben. Der Glaskolben wird durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Die eine Bohrung enthält ein kurzes Glasrohr mit einem durch einen Quetschhahn abschließbaren Gummischlauch. Durch die andere Bohrung reicht bis nahezu auf den Boden des Kolbens ein oben rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches zur Einleitung der Kohlensäure dient. Die Kohlensäure wird in einem Kippschen Apparat aus Marmor und verdünnter Salzsäure hergestellt und in einer mit verdünnter Soda-lösung gefüllten Waschflasche gewaschen. Man leitet nun langsam Kohlensäure in die Sodaauslösung ein. Ist die Luft aus dem Glaskolben durch die Kohlensäure verdrängt, so schließt man das kurze Rohr mit dem Quetschhahn, ohne die Einleitung der Kohlensäure zu unterbrechen. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bringt man den Kolben zur beschleunigten Ausfällung des Natriumbikarbonats in ein mit Eis gefülltes Gefäß, ohne die Kohlensäureeinleitung zu unterbrechen. Um eine möglichst weitgehende Absorption der Kohlensäure zu erreichen, schwenkt man den Glaskolben häufig um. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden wird keine Kohlensäure mehr aufgenommen; das gesamte Natriumkarbonat ist in Natriumbikarbonat verwandelt und hat sich

als solches abgeschieden. Man stellt nun den Kippschen Apparat ab, öffnet den Kolben und filtriert den Kristallbrei ab. Man bedient sich zu diesem Zweck eines mit einem Platinkonus (siehe Seite 20) versehenen Trichters oder einer Porzellannutsche (Abb. 43). Den Trichter bzw. die Nutsche setzt man mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens auf eine Saugflasche. Die Filterplatte der Nutsche bedeckt man mit einer Scheibe Filtrierpapier, welche so groß ist, daß sie der Seitenwand der Nutsche ringsherum anliegt. Den Kristallbrei saugt man scharf ab und wäscht ihn mehrmals mit einigen Kubikzentimetern eiskaltem und mit Kohlensäure gesättigtem Wasser aus.

Man prüft dann das Natriumkarbonat auf Reinheit, indem man eine geringe Menge der Kristalle in Wasser löst und wie oben die Chlor- und Schwefelsäurereaktion ausführt. Enthält das Salz noch Chlor- oder Sulfation, so löst man die gesamte Menge in einer Platinschale mit 50 ccm kochendem Wasser auf, wobei das Bikarbonat wieder in Karbonat verwandelt wird. Die Lösung füllt man im lauwarmen Zustand — heiße Sodalösung greift Glas an — in einen Erlenmeyerkolben und scheidet noch einmal Bikarbonat ab.

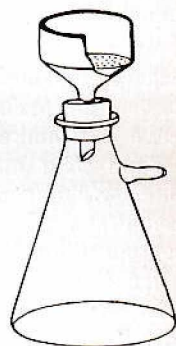


Abb. 43.
Saugflasche mit
Porzellannutsche.

Läßt eine Probe des Bikarbonates keine Reaktion auf Chlor- und Sulfation mehr erkennen, so nimmt man die Gesamtmenge vom Platinkonus bzw. vom Filter vorsichtig ab, bringt sie in eine Platinschale und erhitzt sie unter mehrmaligem Umrühren mit einem Glasstabe etwa 1 Stunde lang im Trockenschrank bei 100°. Dabei wird der größte Teil des Salzes in Natriumkarbonat verwandelt. Man bewahrt nun das so gewonnene Material in einer gut schließenden Stöpselflasche auf, um es gelegentlich in vollständig wasserfreies Natriumkarbonat zu verwandeln.

Herstellung einer $n/2$ -Schwefelsäure.

Man bringt etwa 5 g der in vorhergehender Weise gewonnenen Soda in einen Platintiegel und stellt denselben in ein Sandbad, d. i. eine mit Seesand gefüllte Schale aus Eisenblech. Der Sand soll den Tiegel außen so hoch umgeben, wie die Soda innen reicht. Man Sorge jedoch dafür, daß der Tiegel nicht etwa direkt auf dem Boden der Eisenschale steht, sondern auf einer etwa $1/2$ —1 cm hohen Sandschicht ruht. Neben den Platintiegel steckt man ein Thermometer in den Sand und zwar so, daß die Quecksilberkugel in gleicher Höhe

mit dem Tiegelboden steht. Nun erhitzt man das Sandbad mit einem Pilzbrenner $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf $270-300^{\circ}$ und rührt den Inhalt des Tiegels häufig mit einem Platinspatel um. Nach halbstündigem Erhitzen ist alles Wasser ausgetrieben und das Pulver besitzt genau die Formel Na_2CO_3 . Man schüttet nun das noch heiße Pulver in ein angewärmtes Wägegläschen, verschließt dasselbe sofort, stellt es in einen Exsikkator und läßt im Wägezimmer erkalten. Nach etwa einer Stunde nimmt man das Wägegläschen aus dem Exsikkator, lüftet einen Augenblick den Stopfen und stellt sein Gewicht fest.

Inzwischen hat man zwei gereinigte, etwa 300 ccm fassende Bechergläser bereitgestellt. Man schüttet nun in das eine Becherglas aus dem gewogenen Wägegläschen eine zwischen 0,6 und 0,8 g liegende Menge Natriumkarbonat und bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas. Alsdann wägt man das Wägegläschen zurück; aus der Differenz der beiden Wägungen ergibt sich dann das Gewicht der in das Becherglas geschütteten Natriumkarbonatmenge. In das zweite Becherglas wägt man ungefähr die gleiche Sodamenge ein. Dann löst man das Salz in den Bechergläsern unter vorsichtigem Abspritzen der Seitenwände in 50—100 ccm Wasser auf. Die beiden Lösungen benutzt man zum Einstellen der Schwefelsäure.

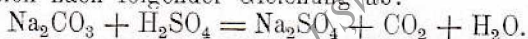
Eine $\frac{n}{1}$ -Schwefelsäure enthält im Liter 49,04 g H_2SO_4 ; demnach enthält eine $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure $\frac{49,04}{2} = 24,52$ g H_2SO_4 . Man stellt nun 1 Liter einer etwas stärkeren Säure her. Zu diesem Zweck geht man von reiner Schwefelsäure aus, mißt mit einem Meßzylinder 50 ccm ab, gibt diese Menge in ein mit 100 ccm Wasser gefülltes Becherglas, mischt durch Umschwenken und läßt erkalten. Dann bestimmt man mit dem Aräometer das spezifische Gewicht dieser verdünnten Schwefelsäure; es sei 1,350. Nach der Tabelle IV ist die Säure 44,82%ig, d. h. in 100 g Säure sind 44,82 g H_2SO_4 enthalten. Zur Herstellung eines Liters $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure benötigt man 24,52 g H_2SO_4 . Diese Menge ist in $\frac{100 \cdot 24,52}{44,82} = 54,71$ g

der verdünnten Säure enthalten. Man wägt nun auf einer gewöhnlichen Wage in einem vorher tarierten Becherglas ungefähr 56 g der verdünnten Schwefelsäure, also mehr wie erforderlich, ab und spült diese abgewogene Menge durch einen Glastrichter in einen Liter-Meßkolben. Alsdann gibt man unter Hin- und Herschwenken nach und nach steigende Mengen Wasser hinzu, bis die Lösung etwa 900 ccm beträgt. Nun läßt man die Lösung auf die Temperatur abkühlen,

für welche der Kolben geeicht ist, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, verschließt den Meßkolben und schüttelt kräftig um.

Die nächste Aufgabe ist, den Gehalt der Lösung durch Titration mit der vorher bereiteten Sodalösung zu ermitteln. Zu diesem Zweck entnimmt man aus dem Meßkolben mit Hilfe einer trockenen Pipette 100 ccm der Schwefelsäure und bringt sie in ein gereinigtes und trockenes Bechergläschen. In dem Meßkolben sind dann noch 900 ccm Schwefelsäure enthalten. Nun gießt man die Schwefelsäure aus dem Bechergläschen in eine Bürette und läßt so lange abfließen, bis die Luft aus dem Hahn und der Ablaufspitze derselben verdrängt ist und stellt zuletzt die Flüssigkeit mit ihrem unteren Meniskus auf die Nullmarke ein.

Hierauf fügt man zu den beiden in Bechergläsern befindlichen Sodalösungen je 1—3 Tropfen Methylorangelösung oder 15—20 Tropfen Methylorange-Indigolösung hinzu, stellt das eine der beiden Gefäße auf eine weiße Unterlage aus Filtrierpapier oder Milchglas und läßt unter leichtem, aber beständigem Umschwenken des Becherglases aus der Bürette so lange Schwefelsäure hinzufließen, bis die gelbe Farbe eben in Rosa umschlägt bzw. bei Anwendung von Methylorange-Indigo Farblosigkeit (Graufärbung) eintritt. Der Neutralisationsvorgang spielt sich nach folgender Gleichung ab:



Nach dem Farbenumschlag stellt man den Verbrauch an Schwefelsäure genau fest, d. h. man liest die ganzen und zehntel Kubikzentimeter genau und die hundertstel Kubikzentimeter schätzungsweise ab. Ist die Ablesung erfolgt, so gibt man noch einen Tropfen Schwefelsäure hinzu; war der Neutralisationspunkt vorher wirklich erreicht, so muß jetzt bei Methylorange die Färbung in deutliches Rot umschlagen bzw. bei Methylorange-Indigo ein violetter Farbenton entstehen. Nun füllt man die Bürette von neuem mit Schwefelsäure wieder auf, stellt die Flüssigkeit auf die Nullmarke ein und führt die Titration der Sodalösung im zweiten Becherglase in gleicher Weise aus.

Bei Verwendung von Methylorange stellt man sich zur richtigen Beurteilung des Neutralisationspunktes Vergleichsflüssigkeiten her. Man füllt zwei Bechergläser von gleicher Größe wie die zur Titration benutzten mit so viel Wasser, wie das zu titrierende Flüssigkeitsvolumen beträgt und färbt mit je 1—3 Tropfen Methylorangelösung. Den Inhalt des einen Becherglases versetzt man mit ganz wenig stark verdünnter Schwefelsäure bis eben Rosafärbung eintritt. Zum Inhalt des zweiten Becherglases fügt man 1 Tropfen der verdünnten Schwefelsäure mehr hinzu, wodurch deutlich Rotfärbung eintritt. Mit Hilfe dieser beiden Vergleichsflüssigkeiten ist es leicht, den durch die Rosa-

färbung gekennzeichneten Neutralisationspunkt zu erhalten und ein Zugeben von zuviel Säure („Übertitrieren“) zu vermeiden.

Aus der Menge des abgewogenen Natriumkarbonats und der zur Neutralisation verbrauchten Schwefelsäure läßt sich berechnen, wie stark die Schwefelsäurelösung verdünnt werden muß, damit sie $\frac{1}{2}$ -normal wird. Die Berechnung soll an einem Beispiel gezeigt werden.

Beispiel: Erster Versuch.

Abgewogen: 0,7235 g Natriumkarbonat.

Eine $\frac{n}{2}$ -Natriumkarbonatlösung enthält im Liter 26,50 g Na_2CO_3 .

Die abgewogenen 0,7235 g Natriumkarbonat sind infolgedessen gleichwertig mit $\frac{1000 \cdot 0,7235}{26,50} = 27,30$ ccm einer $\frac{n}{2}$ -Natriumkarbonatlösung.

Die hergestellte Schwefelsäurelösung würde demnach $\frac{1}{2}$ -normal sein, wenn zur Neutralisation 27,30 ccm verbraucht worden wären.

In Wirklichkeit aber wurden benötigt 26,67 ccm, also 27,30 ccm — 26,67 ccm = 0,63 ccm weniger.

Daraus folgt, daß je 26,67 ccm der Schwefelsäure mit 0,63 ccm Wasser verdünnt werden müssen, um ein $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zu erhalten.

Im Meßkolben sind noch enthalten 900 ccm Schwefelsäure; diese 900 ccm müssen infolgedessen mit $\frac{0,63 \cdot 900}{26,67} = 21,26$ ccm Wasser verdünnt werden.

Zweiter Versuch.

Abgewogen: 0,6327 g Natriumkarbonat.

Diese Menge ist gleichwertig mit $\frac{1000 \cdot 0,6327}{26,50} = 23,88$ ccm einer $\frac{n}{2}$ -Natriumkarbonatlösung.

Die hergestellte Schwefelsäurelösung würde demnach $\frac{1}{2}$ -normal sein, wenn zur Neutralisation der abgewogenen 0,6327 g Natriumkarbonat 23,88 ccm Schwefelsäure verbraucht worden wären.

Tatsächlich wurden aber benötigt 23,31 ccm¹⁾, demnach 23,88 ccm — 23,31 ccm = 0,57 ccm weniger.

1) Die Ergebnisse der Doppelbestimmung (Versuch 1 und Versuch 2) stimmen befriedigend überein. Denn im ersten Versuch sind zur Neutralisation von 0,7235 g Natriumkarbonat 26,67 ccm Schwefelsäure verbraucht worden; auf die Sodamenge des zweiten Versuchs, also auf 0,6327 g Natriumkarbonat

Folglich müssen je 23,31 ccm der Schwefelsäure mit 0,57 ccm Wasser verdünnt werden, damit die Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ -normal wird.

Die noch vorhandenen 900 ccm Schwefelsäure müssen demnach mit $\frac{0,57 \cdot 900}{23,31} = 22,01$ ccm verdünnt werden.

Im Mittel beider Versuche müssen demnach die 900 ccm Schwefelsäure verdünnt werden mit $\frac{21,26 + 22,01}{2} = 21,64$ ccm Wasser.

Man gibt nun aus einer Bürette 21,64 ccm Wasser zu den 900 ccm Schwefelsäure, verschließt den Kolben und schüttelt kräftig um.

Nun überzeugt man sich von der Richtigkeit der Schwefelsäurelösung, indem man wieder zwei Proben Soda abwägt und die gleichen Ausführungen vornimmt wie oben. Ist die Lösung wirklich $\frac{1}{2}$ -normal, so müssen zur Neutralisation genau so viel Kubikzentimeter Schwefelsäure verbraucht werden, wie die Berechnung aus den abgewogenen Sodamengen ergibt. Angenommen, man hätte wie oben wieder 0,7235 g und 0,6327 g Natriumkarbonat abgewogen, so müßten also im ersten Versuch 27,30 ccm und im zweiten Versuch 23,88 ccm Schwefelsäure verbraucht werden.

Die hergestellte $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure wird in einer vorher sorgfältig gesäuberten und vollkommen trockenen Literflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt und durch Aufschrift gekennzeichnet.

Vor jedem Gebrauch ist die Lösung gut durchzumischen.

Der Gehalt lang aufbewahrter Lösungen ist von Zeit zu Zeit nachzuprüfen.

Bereitung und Titerstellung einer empirischen,

ungefähr $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäurelösung.

Eine empirische Lösung enthält im Liter, wie schon oben erwähnt, vom gelösten Stoff nicht streng das Äquivalentgewicht oder deren Hälfte, deren vierten, zehnten usw. Teil, sondern eine beliebige andere, aber genau bekannte Menge.

Will man sich eine Schwefelsäurelösung herstellen, deren Gehalt an H_2SO_4 ungefähr so groß ist wie der einer $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure, so

ungerechnet, ergibt $\frac{26,67 \cdot 0,6327}{0,7235} = 23,32$ ccm Schwefelsäure. Hätte man also in beiden Versuchen die gleiche Sodamenge (0,6327 g) angewandt, so würde der Unterschied zwischen den beiden Titrationen $23,32 \text{ ccm} - 23,31 \text{ ccm} = 0,01 \text{ ccm}$ betragen. Man kann aber noch eine Differenz von 0,05 ccm gelten lassen.

verfährt man zunächst wie bei der Herstellung derselben. Man füllt eine etwa 25 g H_2SO_4 enthaltende verdünnte Schwefelsäure auf 1 Liter auf und mischt gut durch.

Benutzt man zur Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure mit Soda als Indikator Kongorot, das in agrikulturchemischen Laboratorien häufig angewandt wird, oder einen anderen gegen Kohlensäure empfindlichen Indikator, so kann die Soda nicht direkt mit der Schwefelsäurelösung titriert werden. Man verfährt dann folgendermaßen:

Zunächst stellt man eine NatronlaugeLösung her, so daß 1 ccm der Lauge von 1 ccm der Schwefelsäure neutralisiert wird (s. S. 92). Alsdann wägt man eine bestimmte Sodamenge (0,6—0,8 g) aus einem Wägegläschen in einen 300 cm-Erlenmeyerkolben, wobei man sich zum Einfüllen der Soda in den Kolben eines kleinen Trichters bedient. Danach spült man die im Trichter verbleibende Sodamenge mit Wasser in den Kolben, spült den Trichter ab, so daß die Wassermenge im Kolben etwa 50 ccm beträgt. Hierauf läßt man aus der Bürette 40 ccm der Schwefelsäurelösung hinzufließen, setzt wieder einen kleinen Trichter auf den Kolben und erhitzt nun die Lösung vorsichtig auf einem Drahtnetz zum Sieden. Nach etwa 2—3 Minuten langem, ruhigem Kochen nimmt man den Kolben von der Flamme weg, spült den Trichter in den Kolben ab und läßt erkalten. Alsdann setzt man bis zur deutlichen Blaufärbung Kongorotlösung hinzu und titriert den Überschuß der Säure mit der auf die Säure eingestellten Lauge zurück, bis Rotfärbung eintritt. Aus der abgewogenen Soda- und der verbrauchten Schwefelsäuremenge kann man den Titer der Schwefelsäure berechnen.

Beispiel: Abgewogen: 0,7732 g Na_2CO_3 .

Vorgelegt: 40 ccm Schwefelsäure.

Zurücktitriert: 11,50 ccm Natronlauge.

Also verbraucht: 28,50 ccm Schwefelsäure.

Somit werden von 28,50 ccm Schwefelsäure 0,7732 g Na_2CO_3 neutralisiert.

Folglich entspricht 1 ccm Schwefelsäure 0,02713 g Na_2CO_3 .

Nun enthält aber 1 ccm $\frac{n}{2}$ -Natriumkarbonatlösung 0,02650 g Na_2CO_3 .

Also entsprechen 0,02713 g Na_2CO_3 $\frac{0,02713}{0,02650} = 1,0238$ ccm $\frac{n}{2}$ -Natriumkarbonatlösung bzw. 1,0238 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Der Faktor, mit dem jedes verbrauchte Kubikzentimeter der empirischen Schwefelsäurelösung zu multiplizieren ist, um als ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure in Rechnung gesetzt werden zu können, ist 1,0238.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure.

Die Herstellung dieser Maßflüssigkeit geschieht in analoger Weise wie die der $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Man bestimmt zunächst mittels des Aräometers das spezifische Gewicht der zur Verfügung stehenden verdünnten Schwefelsäure; es sei 1,415. 100 g dieser Säure enthalten somit nach der Tabelle IV 51,66 g H_2SO_4 .

$\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure enthält im Liter 4,904 g H_2SO_4 . Diese 4,904 g H_2SO_4 sind in $\frac{100 \cdot 4,904}{51,66} = 9,49$ g der zur Verfügung stehenden Schwefelsäure enthalten.

Man stellt nun eine etwas stärkere als $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure her. Zu diesem Zweck wägt man auf einer gewöhnlichen Wage 10 g der Säure in einem Bechergläschen ab, spült sie in einen Liter-Meßkolben über und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

Statt die Schwefelsäure abzuwägen, kann man sie auch abmessen. Da ihr spezifisches Gewicht 1,415 ist, so nehmen 9,49 g ein Volumen von $\frac{9,49}{1,415} = 6,71$ ccm ein. Man mißt 7,0 ccm der Schwefelsäure ab, bringt sie in einen Liter-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

Dann stellt man die gut durchgemischte Schwefelsäure mit Natriumkarbonat ein. $\frac{n}{10}$ -Natriumkarbonatlösung enthält im Liter $\frac{1}{10} \cdot \frac{106,0}{2} = 5,300$ g Na_2CO_3 . Man wägt nun aus einem mit wasserfreiem reinen Natriumkarbonat gefüllten Wägegläschen in zwei bereitgestellte Bechergläser so viel Natriumkarbonat ab, daß zur Neutralisation der abgewogenen Menge etwa 25—35 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure nötig sind, d. i. eine Sodamenge von etwa 0,13—0,17 g.

Beispiel: Erster Versuch.

Abgewogen: 0,1456 g Natriumkarbonat.

Eine $\frac{n}{10}$ -Natriumkarbonatlösung enthält im Liter 5,300 g Na_2CO_3 .

Die abgewogene Menge von 0,1456 g entspricht demnach $\frac{1000 \cdot 0,1456}{5,300} = 27,47$ ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumkarbonatlösung.

Die Schwefelsäurelösung würde $\frac{1}{10}$ -normal sein, wenn zur Neutralisation der abgewogenen 0,1456 g Soda 27,47 ccm nötig gewesen wären.

In Wirklichkeit waren erforderlich 25,88 ccm Schwefelsäure, also $27,47 \text{ ccm} - 25,88 \text{ ccm} = 1,59 \text{ ccm}$ weniger.

Folglich müssen je 25,88 ccm der Schwefelsäure mit 1,59 ccm Wasser verdünnt werden, um eine $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure zu erhalten.

Sind aus dem Meßkolben 150 ccm Schwefelsäure herausgenommen worden, also noch 850 ccm vorhanden, so müssen diese 850 ccm mit $\frac{1,59 \cdot 850}{25,88} = 52,22 \text{ ccm}$ Wasser verdünnt werden.

Zweiter Versuch.

Abgewogen: 0,1625 g Natriumkarbonat.

Diese abgewogene Menge ist in $\frac{1000 \cdot 0,1625}{5,300} = 30,66 \text{ ccm}$ $\frac{n}{10}$ -Natriumkarbonatlösung enthalten. Also sind 0,1625 g Natriumkarbonat gleichwertig mit 30,66 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumkarbonatlösung.

Die Schwefelsäurelösung würde $\frac{1}{10}$ -normal sein, wenn zur Neutralisation der abgewogenen 0,1625 g Soda 30,66 ccm verbraucht worden wären.

Tatsächlich wurden verbraucht 28,85 ccm Schwefelsäure, also $30,66 \text{ ccm} - 28,85 \text{ ccm} = 1,81 \text{ ccm}$ weniger.

Also müssen je 28,85 ccm Schwefelsäure mit 1,81 ccm Wasser, und 850 ccm Schwefelsäure mit $\frac{1,81 \cdot 850}{28,85} = 53,33 \text{ ccm}$ Wasser verdünnt werden.

Eine Berechnung zeigt, daß die Ergebnisse der doppelten Bestimmung befriedigend übereinstimmen. Beim ersten Versuch waren zur Neutralisation von 0,1456 g Natriumkarbonat 25,88 ccm Schwefelsäure erforderlich. Beim zweiten Versuch wurden zur Neutralisation von 0,1625 g Natriumkarbonat 28,85 ccm Schwefelsäure benötigt, was auf 0,1456 g Natriumkarbonat umgerechnet, 25,85 ccm Schwefelsäure entspricht.

Im Mittel beider Versuche sind demnach die verbliebenen 850 ccm Schwefelsäure mit $\frac{52,22 + 53,33}{2} = 52,78 \text{ ccm}$ Wasser aufzufüllen, damit die Schwefelsäure $\frac{1}{10}$ -normal wird.

Man läßt aus einer Bürette 52,78 ccm Wasser in den mit der Schwefelsäure gefüllten Kolben fließen und schüttelt kräftig um.

Um sich von der richtigen Einstellung der Schwefelsäure zu überzeugen, führt man mit zwei weiteren Proben abgewogener Soda Titrationen aus.

Herstellung einer $\frac{n}{2}$ -Salzsäure.

Die Herstellung dieser Maßflüssigkeit erfolgt in analoger Weise wie die der $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Beispiel: Das spezifische Gewicht der Salzsäure sei = 1,120.

Die Säure ist nach der Tabelle II 23,82%ig, d. h. 100 g Säure enthalten 23,82 g HCl.

$\frac{n}{2}$ -Salzsäure enthält im Liter $\frac{36,47}{2} = 18,235$ g HCl.

Diese 18,235 g HCl sind in $\frac{100 \cdot 18,235}{23,82} = 76,55$ g oder in $\frac{76,55}{1,12} = 68,35$ ccm der zur Verfügung stehenden Salzsäure enthalten.

Man wägt 80 g oder mißt 70 ccm Salzsäure ab, bringt sie in einen Liter-Meßkolben und verdünnt mit Wasser bis zur Marke.

Die Ermittlung des genauen Gehalts erfolgt mit Soda. Angenommen, es seien 0,6325 g (zwischen 0,6 und 0,8 g) Na_2CO_3 abgewogen worden.

$\frac{n}{2}$ -Natriumkarbonatlösung enthält im Liter 26,50 g Na_2CO_3 .

Die abgewogenen 0,6325 g Na_2CO_3 entsprechen demnach $\frac{1000 \cdot 0,6325}{26,50} = 23,87$ ccm einer $\frac{n}{2}$ -Natriumkarbonatlösung.

Die Säure würde also $\frac{n}{2}$ -Salzsäure darstellen, wenn von ihr 23,87 ccm zur Neutralisation der abgewogenen 0,6325 g Na_2CO_3 verbraucht worden wären.

Tatsächlich sind verbraucht worden 23,38 ccm Salzsäure. In 23,38 ccm der Salzsäure sind also ebensoviel g HCl enthalten wie in 23,87 ccm $\frac{n}{2}$ -Salzsäure.

Folglich muß man je 23,38 ccm Salzsäure mit 0,49 ccm Wasser auf 23,87 ccm verdünnen, um eine $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zu erhalten.

Sind nach der Titration im Kolben noch 800 ccm der Salzsäure enthalten, so müssen diese mit $\frac{0,49 \cdot 800}{23,38} = 16,77$ ccm Wasser verdünnt werden.

Man wägt eine zweite Probe Natriumkarbonat ab und bestimmt wieder die für 800 ccm Salzsäure notwendige Verdünnung. Stimmen die beiden Bestimmungen befriedigend überein (s. Seite 84), so nimmt man das Mittel. Nach der Verdünnung überzeugt man sich durch die Titration neu abgewogener Sodamengen, daß die Salzsäure wirklich $\frac{1}{2}$ -normal ist.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Salzsäure.

Die Bereitung dieser Titerflüssigkeit geschieht in ähnlicher Weise wie die der $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure.

Beispiel: Das spezifische Gewicht der Salzsäure sei = 1,120.

Die Säure ist nach der Tabelle II 23,82% ig, d. h. 100 g Säure enthalten 23,82 g HCl.

$\frac{n}{10}$ -Salzsäure enthält im Liter 3,647 g HCl.

Diese 3,647 g HCl sind in $\frac{100 \cdot 3,647}{23,82} = 15,31$ g oder in $\frac{15,31}{1,12} = 13,67$ ccm der 23,82% igen Salzsäure enthalten.

Man wägt etwa 16,0 g oder mißt 14,5 ccm der Säure ab, bringt sie in einen Liter-Meßkolben und verdünnt mit Wasser, bis der untere Meniskus der Flüssigkeit mit der Nullmarke zusammenfällt.

Nachdem die Flüssigkeit gut durchgemischt ist, stellt man mit Soda ihren Gehalt genau fest. Man wägt zu diesem Zweck etwa 0,13—0,17 g Soda ab.

Angenommen, es seien 0,1573 g Natriumkarbonat abgewogen worden.

$\frac{n}{10}$ -Natriumkarbonatlösung enthält im Liter 5,300 g Na_2CO_3 .

Die abgewogenen 0,1573 g Natriumkarbonat enthalten demnach ebensoviel Na_2CO_3 wie $\frac{1000 \cdot 0,1573}{5,3} = 29,68$ ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumkarbonatlösung.

Die Salzsäure würde $\frac{1}{10}$ -normal sein, wenn von ihr 29,68 ccm zur Neutralisation der abgewogenen 0,1573 g Soda benötigt worden wären.

In Wirklichkeit sind verbraucht worden 27,70 ccm Säure. Die Säure ist also stärker als $\frac{1}{10}$ -normal; denn es waren anstatt 29,68 ccm

nur 27,70 ccm, also 1,98 ccm weniger erforderlich. Man muß also je 27,70 ccm Säure mit 1,98 ccm Wasser auf 29,68 ccm auffüllen.

Sind im Kolben noch 900 ccm Säure enthalten, so beträgt die Verdünnung $\frac{1,98 \cdot 900}{27,70} = 64,33$ ccm.

Man läßt zu den verbliebenen 900 ccm Säure aus einer Bürette 64,33 ccm Wasser hinzufließen; damit wird die Salzsäure $\frac{1}{10}$ -normal.

Vorher wägt man noch einmal eine Probe Natriumkarbonat ab und bestimmt ebenfalls die für 900 ccm Säure notwendige Verdünnung. Aus den beiden Bestimmungen nimmt man das Mittel, nachdem man sich vergewissert hat, daß die beiden Bestimmungen genügend übereinstimmen.

Nachdem die Verdünnung vorgenommen und die Flüssigkeit kräftig durchgemischt worden ist, prüft man ihre Richtigkeit, indem man wieder zweimal eine bestimmte Sodamenge abwägt und titriert.

Herstellung einer $\frac{n}{2}$ -Natronlauge.

$\frac{n}{2}$ -Natronlauge enthält im Liter $\frac{40,01 \text{ g}}{2} = 20,005 \text{ g NaOH}$. Man bereitet sich eine etwas stärkere Lösung, ermittelt ihren Gehalt mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure oder $\frac{n}{2}$ -Salzsäure und verdünnt mit so viel Wasser, bis sie $\frac{1}{2}$ -normal ist.

Man wägt 22,0 bis 23,0 g reinstes Natriumhydroxyd („mit Alkohol gereinigt“) in einer Porzellanschale auf einer gewöhnlichen Wage ab, löst es in Wasser auf und spült die Lösung durch einen Trichter an einem Glasstabe entlang in einen Liter-Meßkolben. Dann fügt man unter Umschwenken noch so viel Wasser hinzu, daß die Flüssigkeitsmenge etwa 800 ccm beträgt, und läßt die erwärmte Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen, was mindestens eine Stunde dauert. Schließlich füllt man den Meßkolben mit Wasser bis zur Marke auf und mischt gut durch.

Nun entnimmt man der Lösung mit der Pipette 150 ccm, läßt sie in ein trockenes Becherglas fließen und füllt eine Bürette damit. Hierauf mißt man in einen reinen Erlenmeyerkolben oder in ein reines Becherglas genau 25,00 ccm ab, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ccm und setzt 1—3 Tropfen Methylorangelösung bzw. 15 Tropfen Methylorange-Indigolösung hinzu.

Eine zweite Bürette wird mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure oder $\frac{n}{2}$ -Salzsäure gefüllt. Nachdem man die Flüssigkeit auf die Nullmarke eingestellt

hat, läßt man von ihr so viel in das Gefäß mit der Natronlauge fließen, bis die Gelbfärbung gerade in Rosa umschlägt bzw. bis Farblosigkeit (Graufärbung) entsteht.

Verwendet man als Indikator Kongorot, so läßt man die Lauge zur Säure fließen.

Man führt drei Titrationen aus und errechnet aus dem Mittel der drei Bestimmungen die Menge Wasser, mit welcher die Natronlauge verdünnt werden muß. Die Titrationen dürfen sich höchstens um 0,05 cem unterscheiden.

Beispiel: Es seien zur Neutralisation von je 25 cem Natronlauge 25,85 cem, 25,81 cem und 25,83 cem, im Mittel 25,83 cem $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure bzw. $\frac{n}{2}$ -Salzsäure nötig gewesen.

Je 25 cem der Lauge müssen demnach mit 0,83 cem Wasser verdünnt werden, damit die Lauge $\frac{1}{2}$ -normal wird.

Im Meßkolben sind noch 850 cem Lauge enthalten; diese sind mit $\frac{0,83 \cdot 850}{25} = 28,22$ cem Wasser zu verdünnen.

Nach der Verdünnung wird der Kolbeninhalt gut durchgeschüttelt und die Lösung noch einmal titriert, nachdem man vorher die mit Lauge gefüllte Bürette mit Wasser gereinigt und getrocknet oder statt dessen einige Male mit kleinen Mengen der verdünnten Lauge ausgespült hat. Es müssen jetzt 25,00 cem der Lauge genau 25,00 cem der $\frac{n}{2}$ -Schwefel- bzw. Salzsäure entsprechen.

Herstellung einer empirischen, ungefähr $\frac{n}{2}$ -Natronlauge.

Man wägt 22—23 g reinstes Natriumhydroxyd („mit Alkohol gereinigt“) in einer Porzellanschale ab, löst es in Wasser auf, spült die Lösung in einen Liter-Meßkolben und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Hierauf stellt man die Lauge gegen eine Schwefel- oder Salzsäurelösung von bekanntem Gehalt in der in der vorhergehenden Aufgabe angegebenen Weise ein.

Beispiel: Es stehe zur Titration eine empirische Schwefelsäurelösung zur Verfügung, deren Faktor = 1,0238 (siehe Seite 86).

Zur Neutralisation von 25,0 cem der hergestellten Natronlauge seien im Mittel von drei Titrationen 25,80 cem der empirischen Schwefelsäurelösung nötig gewesen.

Folglich sind je 25,0 ccm der Natronlauge mit 0,80 ccm Wasser zu verdünnen, damit 1 ccm der Schwefelsäure 1 ccm der Lauge entspricht.

Sind im Kolben noch 900 ccm Natronlauge enthalten, so sind diese mit $\frac{0,80 \cdot 900}{25} = 28,80$ ccm Wasser zu verdünnen.

Der Faktor der Schwefelsäure = 1,0238.

Somit ist auch der Faktor der Natronlauge = 1,0238.

Man muß also jedes verbrauchte Kubikzentimeter der Lauge mit 1,0238 multiplizieren, um die Laugemenge in ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge zu erhalten.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

$\frac{n}{10}$ -Natronlauge enthält im Liter 4,001 g NaOH. Man stellt sich eine etwas stärkere Lösung her, indem man 4,3—4,5 g reines Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser löst.

Die Einstellung der Lauge erfolgt mit $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure oder $\frac{n}{10}$ -Salzsäure in entsprechender Weise wie bei der $\frac{n}{2}$ -Natronlauge.

Gehaltsbestimmung von Salpetersäure.

Lösungen, welche zu untersuchen sind, werden den zur Verfügung stehenden Titerflüssigkeiten ungefähr äquivalent gemacht. Steht eine $\frac{n}{2}$ -Lauge zur Verfügung, so mache man die zu prüfende Säure ungefähr $\frac{1}{2}$ -normal; verfügt man über eine $\frac{n}{10}$ -Lauge, so verdünne man die zu untersuchende Säure mit Wasser, bis sie etwa $\frac{1}{10}$ -normal ist.

Beispiel: Zur Verfügung stehe eine $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Das spezifische Gewicht der Salpetersäure sei 1,125.

Demnach ist die Säure nach der Tabelle III 21,00%ig, d. h. in 100 g Säure sind 21,00 g HNO_3 enthalten.

Man stellt zunächst aus dieser Säure eine ungefähr $\frac{1}{10}$ -normale Lösung her.

$\frac{n}{10}$ -Salpetersäure enthält im Liter 6,3016 g HNO_3 .

Diese 6,3016 g HNO_3 sind in $\frac{100 \cdot 6,3016}{21,00} = 30,008$ g oder in $\frac{30,008}{1,125} = 26,67$ ccm der zu prüfenden Salpetersäure enthalten.

Man mißt genau 27,0 ccm der Säure in einen Liter-Meßkolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt kräftig durch. Die Lösung ist nun ungefähr $\frac{1}{10}$ -normal.

Dann titriert man 25 ccm der $\frac{n}{10}$ -Lauge unter Anwendung von Methylorange mit der verdünnten Säure.

Angenommen, es seien im Mittel mehrerer Titrationsen 25,20 ccm der verdünnten Salpetersäure bis zur Neutralisation verbraucht worden.

Nun entsprechen aber 25,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge 25,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Salpetersäure, also $\frac{6,3016 \cdot 25,0}{1000} = 0,15754$ g HNO_3 .

Die verbrauchten 25,20 ccm der verdünnten Säure enthalten also 0,15754 g HNO_3 .

Somit enthalten 1000 ccm der verdünnten Säure $\frac{0,15754 \cdot 1000}{25,20} = 6,2516$ g HNO_3 .

In 1000 ccm der verdünnten Säure sind aber 27,0 ccm der zu untersuchenden Säure enthalten.

Somit sind in 27,0 ccm der zu prüfenden Säure 6,2516 g HNO_3 enthalten.

100 ccm der gegebenen Säure enthalten demnach $\frac{6,2516 \cdot 100}{27} = 23,15$ g HNO_3 .

Da das spezifische Gewicht der Säure = 1,125 ist, so haben 100 ccm ein Gewicht von $100 \cdot 1,125$ g.

In $100 \cdot 1,125$ g Säure sind also 23,15 g HNO_3 und in 100 g Säure $\frac{23,15 \cdot 100}{1,125 \cdot 100} = 20,577$ g HNO_3 enthalten.

Die untersuchte Salpetersäure ist somit 20,58%ig.

Bestimmung des Kaliumhydroxydgehaltes einer wässerigen Kalilauge.

Beispiel: Zur Verfügung stehe eine $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Das spezifische Gewicht der Lauge sei = 1,180.

Demnach ist die Lauge nach der Tabelle V 20,5 %ig, d. h. in 100 g Lauge sind 20,5 g KOH enthalten.

Man stellt zunächst aus dieser Lauge eine ungefähr $\frac{1}{2}$ -normale Lösung her.

$\frac{n}{2}$ -Kalilauge enthält im Liter $\frac{56,11}{2} = 28,055$ g KOH.

Diese 28,055 g KOH sind in $\frac{100 \cdot 28,055}{20,5} = 136,85$ g oder in $\frac{136,85}{1,18} = 115,97$ ccm der zu untersuchenden Lauge enthalten.

Man mißt genau 115 ccm in einen Literkolben, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und schüttelt kräftig durch. Die Lösung ist nun ungefähr $\frac{1}{2}$ -normal.

Dann titriert man 25 ccm der verdünnten Lauge unter Anwendung von Methylorange oder Methylorange-Indigo mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure (oder $\frac{n}{2}$ -Salzsäure).

Angenommen, es seien im Mittel mehrerer Titrationen 24,25 ccm $\frac{n}{2}$ -Säure bis zur Neutralisation verbraucht worden.

24,25 ccm $\frac{n}{2}$ -Säure entsprechen $24,25 \text{ ccm } \frac{n}{2}$ -Kalilauge, also $\frac{28,055 \cdot 24,25}{1000} = 0,6803$ g KOH.

25 ccm der verdünnten Lauge enthalten also 0,6803 g KOH.

1000 ccm der verdünnten Lauge enthalten dann 27,212 g KOH.

In 1000 ccm der verdünnten Lauge sind aber 115 ccm der ursprünglichen Lauge enthalten.

Somit enthalten 115 ccm der zu untersuchenden Lauge 27,212 g KOH und 100 ccm 23,66 g KOH.

Da das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Lauge = 1,18, so haben 100 ccm ein Gewicht von $100 \cdot 1,18$ g.

Demnach sind in $100 \cdot 1,18$ g Lauge 23,66 g KOH, also in 100 g Lauge $\frac{23,66 \cdot 100}{1,18 \cdot 100} = 20,05$ g KOH enthalten.

Die untersuchte Lauge ist somit 20,05%ig.

Bestimmung der basisch wirkenden Stoffe im Düngekalk nach O. Foerster.

Nach dem Beschluß des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche ist als wertbestimmend für die Kalkdüngemittel nur deren Gehalt an Kalk und Magnesia in basisch wirkender Form zu verstehen.

Verfahren: Der Düngekalk wird mit $\frac{n}{1}$ -Salzsäure erhitzt und die überschüssige Salzsäure mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an Salzsäure läßt sich die Menge der basisch wirkenden Stoffe berechnen.

Ausführung: Die Probe wird möglichst rasch so weit zerkleinert, daß sie durch ein 2 mm-Sieb geht, und gut gemischt.

Dann werden bei Ätzkalken 5 g, bei kohlensauen Kalken 10 g in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt gewogen, mit 250 ccm $\frac{n}{1}$ -Salzsäure versetzt und unter häufigem Umschwenken $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem kochenden Wasserbad (oder mehrere Stunden lang kalt) stehen gelassen.

Nach dem Erkalten wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung hat nunmehr einen halbnormalen Säuregehalt. Als dann wird durch ein Faltenfilter filtriert.

Von der filtrierten Lösung werden 100 ccm, entsprechend 100 ccm $\frac{n}{2}$ -Salzsäure und 1 g Ätzkalk bzw. 2 g kohlensaurem Kalk, in einen Jenaer Meßkolben von 200 ccm Inhalt pipettiert. Die Lösung wird nach Zusatz von 1—2 Tropfen Phenolphthalein mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge bis zum Eintritt der Rotfärbung titriert. Der Verbrauch an $\frac{n}{2}$ -Natronlauge sei a ccm. Hierauf gibt man 1—2 ccm (c ccm) $\frac{n}{2}$ -Salzsäure hinzu, so daß wieder Farblosigkeit eintritt, erhitzt und läßt einige Minuten lang kochen, bis die kleinen aufsteigenden Kohlensäureblasen verschwunden und durch die größeren Wasserdampfblasen verdrängt sind.

Die Titerlauge enthält für gewöhnlich etwas Kohlensäure, welche auf Phenolphthalein nicht ohne Einfluß ist. Man erhitzt deshalb erst nach der Zugabe von Natronlauge bei einem geringen Überschuß von 1—2 ccm Säure und erreicht dadurch die Austreibung der Kohlensäure aus der nahezu gesamten erforderlichen Menge Natronlauge.

Ist der Kalk stark eisenhaltig, so fällt bei der Titration mit Natronlauge braunes Eisenhydroxyd aus. Die Rotfärbung des Phenolphthaleins und somit die genaue Endtitration wird dadurch schwer erkennbar. Man füllt deshalb nach dem Erkalten den Kolben mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser auf 200 ccm auf, mischt, filtriert, pipettiert 100 ccm des Filtrats in einen Erlenmeyerkolben und titriert dann den Säureüberschuß mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge

zurück. Infolge des geringen Überschusses an Salzsäure bleibt der größte Teil Eisen abgeschieden und wird durch die darauffolgende Filtration unschädlich gemacht, so daß im Filtrat bei der Rücktitration der Farbumschlag in keiner Weise beeinträchtigt wird.

Der Verbrauch an $\frac{n}{2}$ -Natronlauge sei für die 100 ccm = d, folglich für die 200 ccm = $2 \cdot d = b$ ccm.

Bei reinen Kalken entsteht keine oder nur eine geringe Ausscheidung von Eisenhydroxyd. In diesem Falle kann man die heiße Lösung, ohne aufzufüllen und zu filtrieren, direkt mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge zurücktitrieren; Verbrauch = b ccm.

Berechnung: Die basisch wirkenden Stoffe des Kalks werden als CaO angegeben.

Das Molekulargewicht des CaO ist 56,07, das Äquivalentgewicht die Hälfte davon = 28,04 g und das halbe Äquivalentgewicht = 14,02 g.

1 ccm $\frac{n}{2}$ -Salzsäure entspricht infolgedessen $\frac{1}{1000} \cdot 14,02$ g CaO = 0,01402 g CaO.

Zur Titration wurden angewandt 100 ccm Lösung, entsprechend 1 bzw. 2 g Substanz.

Die insgesamt angewandte Salzsäuremenge beträgt $(100 + c)$ ccm $\frac{n}{2}$ -HCl.

Zur Rücktitration wurden verbraucht $(a + b)$ ccm $\frac{n}{2}$ -NaOH.

Also wurden zur Neutralisation der basischen Stoffe verbraucht $(100 + c) - (a + b)$ ccm $\frac{n}{2}$ -HCl = m ccm $\frac{n}{2}$ -HCl.

Da 1 ccm $\frac{n}{2}$ -HCl 0,01402 g CaO entspricht, so entsprechen m ccm $\frac{n}{2}$ -HCl $m \cdot 0,01402$ g CaO.

In 1 bzw. 2 g Substanz sind also $m \cdot 0,01402$ g basische Stoffe, in CaO ausgedrückt, vorhanden.

Die Substanz enthält demnach $100 \cdot m \cdot 0,01402\%$ bzw. $50 \cdot m \cdot 0,01402\%$ basische Stoffe, ausgedrückt in CaO.

Bestimmung von Kalziumoxyd bzw. -hydroxyd in einem Kalkdüngemittel.

Verfahren: Man behandelt den Kalk mit Wasser und titriert das Kalziumhydroxyd mit Salzsäure oder Oxalsäure von bekanntem Titer unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Ausführung: Man wägt 25 g einer gut gezogenen Durchschnittsprobe des Kalkes rasch in eine Porzellanschale, löscht sorgfältig mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser, spült den abgekühlten Brei ebenfalls mit kohlensäurefreiem Wasser in einen Halbliter-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. Hierauf mischt man gehörig, pipettiert unter beständigem Umschwenken 100 ccm der trüben Flüssigkeit abermals in einen Halbliter-Meßkolben und füllt mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke auf. Nun entnimmt man vom gut gemischten Inhalt 100 ccm = 1 g Kalk, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{n}{1}$ -Salzsäure bis zur Farblosigkeit, die eintritt, wenn aller freier Kalk gesättigt, aber kohlensaurer Kalk noch nicht angegriffen ist. Es ist dabei unbedingt erforderlich, daß die Salzsäure recht langsam hinzutropft und die Flüssigkeit ständig umgeschwenkt wird. Andernfalls würde durch die Salzsäure Kalziumkarbonat gelöst werden und das Ergebnis zu hoch ausfallen.

Beispiel: Zur Titration angewandt: 1 g Substanz.

Verbraucht: 25,50 ccm $\frac{n}{1}$ -HCl.

1 ccm $\frac{n}{1}$ -HCl entspricht 0,02804 g CaO.

Folglich entsprechen 25,50 ccm $\frac{n}{1}$ -HCl 0,7150 g CaO.

Somit enthält der Kalk 71,50% CaO in Form von Ätzkalk bzw. gelöschtem Kalk.

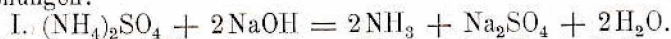
An Stelle von Salzsäure kann man zur Titration auch Oxalsäure benutzen und verfährt im übrigen genau wie oben. Steht z. B. eine $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure zur Verfügung (siehe Seite 114), so bereitet man sich eine entsprechend verdünnte Aufschlammung des Kalks, indem man etwa 25 g in einem Liter Wasser aufschwemmt, davon 50 ccm = 1,25 g in einen 500 ccm-Kolben bringt und von dieser Verdünnung 50 ccm = 0,125 g Substanz zur Titration mit $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure anwendet. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure entspricht 0,002804 g CaO.

Bestimmung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak nach der Destillationsmethode.

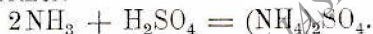
Das schwefelsaure Ammoniak, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wird teils als Nebenprodukt bei der Gasfabrikation gewonnen, teils nach dem Verfahren von Haber-Bosch auf synthetischem Wege aus dem Stickstoff der Luft und Wasserstoff hergestellt. Es enthält durchschnittlich 20—21% Stickstoff.

Verfahren: Man treibt das Ammoniak aus dem Ammoniumsalz durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge (I) oder gebrannter Magnesia (Magnesia usta) (II) aus und fängt es in einer Vorlage auf, welche zur Bindung des Ammoniaks eine mehr als hinreichende Menge $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure enthält. Nach der Destillation besteht die Flüssigkeit in der Vorlage aus Ammoniumsulfat und überschüssiger $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure. Man ermittelt nun die Menge der nicht gebundenen Säure durch Titration mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge und berechnet daraus die Menge der gebundenen Säure und damit die Menge des überdestillierten Ammoniaks.

Die Austreibung des Ammoniaks geschieht nach folgenden Gleichungen:



Die Bindung des abdestillierten Ammoniaks durch vorgelegte Säure erfolgt nach der Formel:



Beschreibung des Destillationsapparates: Ein 500 ccm- oder Liter-Kolben aus Jenaer Glas ist durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschließbar (Abb. 44). Durch die eine Bohrung geht ein mit einem Glashahn versehener Tropftrichter, dessen Rohr bis nahezu auf den Boden des Kolbens reicht. In die zweite Bohrung ist ein sogenannter Destillationsaufsatz eingesetzt, welcher verhindert, daß beim Kochen Tröpfchen der alkalischen Flüssigkeit in den Kühler und von da in die mit Säure gefüllte Vorlage gelangen. Der Destillationsaufsatz ist mit dem Kühlrohr eines schräg geneigten Liebigschen Kühlers verbunden. Dem unteren Ende des Kühlrohrs ist mittels eines durchbohrten Gummistopfens ein sogenannter Vorstoß aufgesetzt, d. i. eine gebogene, nach unten konisch verlaufende Glasröhre. Der Vorstoß taucht in die mit Säure gefüllte Vorlage ein. Als solche dient ein Erlenmeyer- oder ähnlicher Stehkolben.

Ausführung: Man wägt auf der Machschen Wage in einem tarierten Schiffchen 10 g der gut gemischten Substanz ab, bringt dieselbe mit Hilfe eines Pinsels in einen Liter-Meßkolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, verschließt den Kolben mit einem Gummistopfen und löst das Salz durch Umschütteln auf.

Von dieser Lösung werden 100 ccm, entsprechend 1 g Substanz, in den Destillierkolben pipettiert und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Dann gibt man zur Herbeiführung gleichmäßigen Siedens eine Messerspitze voll Zinkkörnchen in den Kolben. Zink entwickelt mit Natron-

lauge Wasserstoff; infolge der Gasentwicklung werden Siedepunktverzögerungen verhindert. Hierauf verbindet man den Kolben mit dem Kühler.

Vorher hat man 40 cem $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure in die Vorlage gemessen und unter Abspülen der Innenwand mit so viel Wasser verdünnt, daß der Vorstoß in die Flüssigkeit taucht.

Man läßt nun durch den Tropftrichter ungefähr 5 cem einer 30%igen Natronlauge in den Destillierkolben fließen, spült mit etwas Wasser nach und verschließt den Trichter. Hierauf mischt man den Kolbeninhalt durch vorsichtiges Schütteln, ohne den Gummistopfen

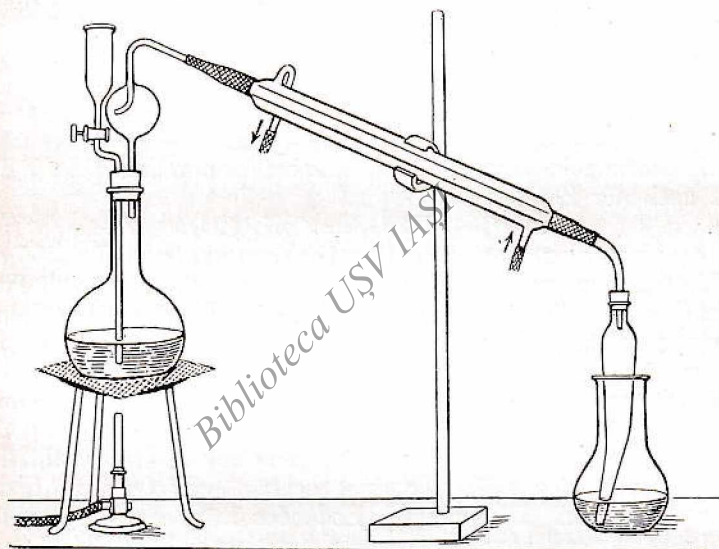


Abb. 44. Destillationsapparat.

und die Verbindung des Destillationsaufsatzes zu lockern. Alsdann setzt man den Kühler in Tätigkeit, indem man durch den seitlich angebrachten Glassutzen des Kühlermantels von unten her aus der Wasserleitung Wasser eintreten und oben seitlich wieder abfließen läßt.

Nun erhitzt man den Kolben über der Flamme eines Pilzbrenners und regelt die Flamme so, daß die Flüssigkeit nicht zu stürmisch kocht. Nachdem die Flüssigkeit ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht hat, kann man die Destillation als beendet betrachten. Man unterbricht dann die Verbindung des Vorstoßes mit dem Kühler, stellt den Vorstoß in die Vorlage und dreht die Flamme ab. Würde

man zuerst die Flamme abdrehen, ohne die Verbindung des Destillierkolbens mit der Vorlage unterbrochen zu haben, so würde infolge der Abkühlung des Destillierkolbens die Flüssigkeit aus der Vorlage durch den Vorstoß in den Kühler und Kolben „zurücksteigen“!

Man spült den Vorstoß innen und außen mit Wasser sorgfältig in die Vorlage hinein ab und titriert nun den Überschuß der Schwefelsäure nach Zugabe einiger Tropfen Kongorot, Methylorange, Methylrot oder Paranitrophenol mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge zurück.

Bei Anwendung von Kongorot schlägt die Farbe, sobald Neutralisation erreicht ist, von Blau nach Rot um. Benutzt man Methylorange als Indikator, so läßt man zweckmäßig so viel Natronlauge hinzufließen, bis deutliche Gelbfärbung eingetreten ist, und titriert dann mit einigen Tropfen $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure auf Rosa zurück. Es ist nämlich leichter, die Farbenänderung von Gelb nach Rosa zu beobachten als umgekehrt. Die hierbei verbrauchte Schwefelsäure ist den vorgelegten 40 ccm hinzuzuzählen und von dem Volumen der insgesamt verbrauchten Natronlauge abzuziehen.

Statt der $\frac{n}{2}$ -Lösungen kann man auch empirische, ungefähr $\frac{n}{2}$ -Titerlösungen anwenden.

An Stelle von Natronlauge kann man zur Austreibung des Ammoniaks auch gebrannte kohlenstofffreie Magnesia nehmen. Man gibt etwa 3 g in den mit der verdünnten Ammoniumsalzlösung beschickten Destillierkolben, mischt den Kolbeninhalt durch Hin- und Herschwenken gut durch und verbindet dann sofort den Kolben mit der Destillationsvorrichtung. Man destilliert $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden lang.

Beispiel a: Es stehen $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure- und $\frac{n}{2}$ -Natronlauge zur Verfügung.

Angewandt: 1 g Ammoniumsulfat.

In die Vorlage gegeben: 40,0 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Nach der Destillation zur Rücktitration verbraucht: 11,0 ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge.

Also wurden zur Neutralisation des überdestillierten Ammoniaks verbraucht $40,0 - 11,0 = 29,0$ ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Auf Grund der Gleichung: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entsprechen 98,086 g H_2SO_4 34,062 g NH_3 bzw. 28,016 g N. Folglich entsprechen $\frac{1}{2} \cdot \frac{98,086}{2} = 24,52$ g H_2SO_4 $\frac{28,016}{4} = 7,004$ g N.

Nun sind aber in 1000 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure 24,52 g H_2SO_4 enthalten. Somit entsprechen 1000 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure 7,004 g N.

Folglich entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure 0,0070 g Stickstoff¹⁾.

Die verbrauchten 29,0 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure entsprechen demnach $29,0 \cdot 0,0070 = 0,2030$ g Stickstoff.

In der angewandten Substanzmenge von 1 g sind also 0,2030 g Stickstoff enthalten.

Das Ammoniumsulfat enthält somit 20,30% Stickstoff.

Beispiel b: Es stehen empirische, ungefähr $\frac{n}{2}$ -Lösungen von Schwefelsäure und Natronlauge zur Verfügung.

1 ccm der Titorschwefelsäure neutralisiere 0,02713 g Na_2CO_3 (siehe Seite 86); ferner entspreche 1 ccm der Schwefelsäure 1 ccm der Titernatronlauge (siehe Seite 92).

Angewandt: 1 g Ammoniumsulfat.

In die Vorlage gegeben: 40,0 ccm Titorschwefelsäure.

Nach der Destillation zur Rücktitration verbraucht: 11,69 ccm Titernatronlauge.

Also wurden zur Neutralisation des überdestillierten Ammoniaks verbraucht 40,0—11,69 ccm = 28,31 ccm Titorschwefelsäure.

1 Molekül Na_2CO_3 ist äquivalent 2 Molekülen NH_3 bzw. 2 Atomen N. Es entsprechen also 106,00 g Na_2CO_3 28,016 g N. Folglich entsprechen

$$0,02713 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{28,016 \cdot 0,02713}{106,00} = 0,00717 \text{ g N.}$$

Somit zeigt 1 ccm der Titorschwefelsäure 0,00717 g Stickstoff an¹⁾.

Der „Stickstofftiter“ oder „Stickstofffaktor“ ist demnach 0,00717.

Die verbrauchten 28,31 ccm Titorschwefelsäure entsprechen demnach $28,31 \cdot 0,00717 = 0,20298$ g Stickstoff.

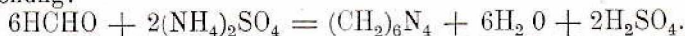
In der angewandten Substanzmenge von 1 g sind also 0,20298 g Stickstoff enthalten.

Das Ammoniumsulfat enthält somit 20,30 % Stickstoff.

1) Es empfiehlt sich, den Titer der Schwefelsäure mit Ammoniumchlorid zu kontrollieren. Man wägt zu diesem Zweck von dem chemisch reinen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salz etwa 1 g genau ab und destilliert es unter Vorlage von 40 ccm Säure. Das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik aus synthetisch gewonnenem Ammoniak hergestellte Salz eignet sich besonders zur Titerstellung. 1 g NH_4Cl enthält 0,26183 g N, entspricht also 37,40 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Bestimmung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak mit Hilfe von Formaldehyd.

Verfahren: Ammoniumsalze und Formaldehyd, HCHO , reagieren unter Bildung von Hexamethylentetramin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, und Freiwerden einer dem Ammoniakgehalt äquivalenten Säuremenge nach folgender Gleichung:



Die Menge der in Freiheit gesetzten Säure wird durch Titration mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator bestimmt und daraus der Gehalt an Stickstoff berechnet.

Die wässerigen Lösungen des Ammoniumsalzes und Formaldehyds müssen neutral reagieren, gegebenenfalls vorher neutralisiert werden.

Ausführung: Man wägt auf der Machschen Wage in einer tarierten Schale 10 g Substanz ab, bringt dieselbe mit Hilfe eines Pinsels in einen Liter-Meßkolben, löst das Salz in Wasser, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und mischt durch Umschütteln gut durch.

Von der Lösung pipettiert man 50 ccm in einen 300 ccm Erlenmeyerkolben, versetzt mit einem Überschuß 40%iger Lösung von Formaldehyd (Formalin), fügt 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert unter Umschwenken mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge bis zur Rotfärbung. Bei Anwendung einer 15—20 ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge entsprechenden Menge von Ammoniumsalzlösung genügt ein Zusatz von ungefähr 10 ccm 40%iger Lösung von Formaldehyd.

Vorher hat man sich in einer besonderen Probe der Ammoniumsalzlösung mit Hilfe von Methylorange von deren Neutralität überzeugt. Ist die Lösung nicht neutral, so ermittelt man die zur Neutralisierung von 50 ccm Lösung erforderliche Menge von $\frac{n}{2}$ -Natronlauge und gibt diese Menge von vornherein den mit Formalin zu titrierenden 50 ccm Ammoniumsulfatlösung hinzu, ohne sie in Anrechnung zu bringen. Auch die Formaldehydlösung wird vorher mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge genau neutralisiert.

Beispiel: Zur Titration angewandt: 50 ccm Lösung = 0,5 g Ammoniumsulfat.

Zur Neutralisierung verbraucht: 14,50 ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge.

1 ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge entspricht 0,0070 g Stickstoff.

Folglich entsprechen die verbrauchten 14,5 cem $\frac{n}{2}$ -Natronlauge $14,5 \cdot 0,0070 = 0,1015$ g Stickstoff.

In der angewandten Substanzmenge von 0,5 g sind also 0,1015 g Stickstoff enthalten.

Das Ammoniumsulfat enthält somit $200 \cdot 0,1015 = 20,30\%$ Stickstoff.

Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter.

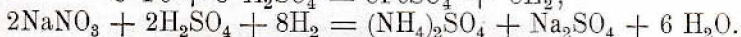
Als Dünger kommt hauptsächlich Natronsalpeter, NaNO_3 , in Betracht. Er findet sich frei in der Natur als Chilesalpeter. Dem Chilesalpeter hat der künstliche Salpeter starken Abbruch getan. Die Herstellung desselben erfolgt in der Weise, daß das nach dem Verfahren von Haber-Bosch aus der Luft gewonnene Ammoniak zu Salpetersäure oxydiert und diese mit Soda neutralisiert wird.

Der Chilesalpeter enthält durchschnittlich 15—16% Stickstoff und der künstliche Natronsalpeter 15,8—16,2% Stickstoff.

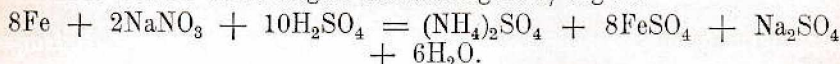
Zur Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter sind verschiedene Verfahren im Gebrauch.

I. Reduktion des Salpeters in saurer Lösung nach K. Ulsch.

Verfahren: Der Salpeter wird in schwefelsaurer Lösung unter Anwendung von Eisen zu Ammoniak reduziert und dieses durch Abdestillieren und Auffangen in Schwefelsäure von bekanntem Titer bestimmt. Der Reduktionsvorgang findet nach den folgenden Gleichungen statt:



Die beiden Gleichungen zusammengefaßt, ergibt:



Die zu bestimmende Nitratstickstoffmenge darf 70 mg nicht überschreiten.

Ausführung: Man wägt in einem tarierten Schiffchen 10 g Salpeter ab, überführt die abgewogene Menge mit Hilfe eines Pinsels und weithalsigen Trichters in einen 500 cem-Meßkolben, bringt das Salz mit Wasser in Lösung, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, verschließt den Kolben und mischt durch Umschütteln. Von der Lösung werden 20 cem, entsprechend 0,4 g Substanz, in einen Destillierkolben pipettiert. Hierauf fügt man 10 cem verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,35 (erhalten durch Mischen von 2 Raumteilen Wasser mit

1 Raumteil konzentrierter Schwefelsäure) und 5 g stickstofffreies Eisenpulver hinzu.

Man bedeckt dann den Kolben mit einem kleinen Trichter, um Verluste durch Aufspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden.

Nachdem die anfangs lebhafte Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man das Gemisch vorsichtig unter wiederholtem Hin- und Herschwenken des Kolbens mit sehr kleiner Flamme und steigert die Hitze in dem Maße, als die Reaktion schwächer wird, so daß nach 4 Minuten, von Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit zu sieden beginnt. Man erkennt das Kochen an dem Entweichen großer Dampfblasen. Nachdem man die Flüssigkeit etwa $\frac{1}{2}$ Minute lang in schwachem Sieden erhalten hat, ist die Reduktion beendet.

Hierauf spült man den Trichter ab, verdünnt die Flüssigkeit mit 100 ccm Wasser und verbindet den Kolben mit dem Destillationsapparat. Schließlich fügt man durch den Tropftrichter 30 ccm ca. 33%ige Natronlauge (spezifisches Gewicht = 1,35) hinzu, schüttelt das Gemisch gut durch und destilliert das Ammoniak nach Seite 100 in die mit 15 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure beschickte Vorlage ab. Ein Zufügen von Zinkkörnern vor der Destillation ist in diesem Falle nicht erforderlich. Das Ammoniak ist von Beginn lebhaften Kochens an gerechnet, nach etwa 15 Minuten ausgetrieben.

Da das Eisen zuweilen bis 0,3% Stickstoff enthalten kann, so ist auch eine blinde Bestimmung auszuführen und die dabei ermittelte Stickstoffmenge von jener beim Salpeter gefundenen abzuziehen.

Beispiel: Angewandt: 0,4 g Salpeter.

In die Vorlage gegeben: 15,0 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Nach der Destillation zur Rücktitration verbraucht: 5,95 ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge.

Also zur Neutralisation des überdestillierten Ammoniaks verbraucht: 15,0 ccm — 5,95 ccm = 9,05 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

1 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure entspricht 0,0070 g Stickstoff.

Die verbrauchten 9,05 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure entsprechen infolgedessen $9,05 \cdot 0,0070 \text{ g} = 0,06335 \text{ g}$ Stickstoff.

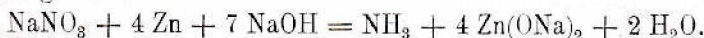
In der angewandten Substanzmenge von 0,4 g sind also 0,06335 g Stickstoff enthalten, sofern das Eisen stickstofffrei ist.

Der Salpeter enthält demnach 15,84% Stickstoff.

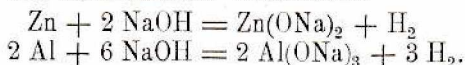
II. Reduktion des Salpeters in alkalischer Lösung.

Verfahren: Man verwendet zur Reduktion des Salpeters Natronlauge und Zink, Aluminium oder am besten Devardasche Legierung, d. i. eine Legierung aus 50 Teilen Kupfer, 5 Teilen Zink und 45 Teilen Aluminium.

Bei Anwendung von Zink findet die Reduktion nach folgender Gleichung statt:



Die Reaktion mit Devardascher Legierung gründet sich ebenfalls auf die Bildung von naszierendem Wasserstoff:



Ausführung: Man stellt wie bei I eine Lösung von 10 g Salpeter in 500 ccm Wasser her. Von der Lösung pipettiert man 25 ccm, entsprechend 0,5 g Substanz, in einen Destillierkolben von 1 Liter Inhalt, verdünnt mit 250 ccm Wasser, fügt 5 ccm Alkohol und 2—2,5 g pulverisierte Devardasche Legierung hinzu.

Hierauf schließt man den Kolben sofort an den Destillationsapparat an, nachdem zuvor die Vorlage mit 20,0 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure beschickt worden ist. Nun läßt man durch den Tropftrichter 20 ccm ca. 33%ige Natronlauge (spezifisches Gewicht = 1,35) hinzuffließen und schüttelt die Flüssigkeit gut durch. Die nun eintretende Wasserstoffentwicklung läßt man 1 Stunde in der Kälte vor sich gehen. Darauf erwärmt man, solange noch ein Rest der Legierung vorhanden ist, mit kleiner Flamme (etwa 10 Minuten lang), schließlich erhitzt man zum Sieden und destilliert etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang.

Nach beendeter Destillation wird der Inhalt der Vorlage nach Zusatz der Indikatorlösung titriert.

Die aus den Reagentien stammenden kleinen Stickstoffmengen sind durch blinde Bestimmungen zu ermitteln und abzuziehen.

Die Berechnung erfolgt wie bei I.

III. Reduktion des Salpeters in neutraler Lösung nach Th. Arnd.

Verfahren: Die Reduktion wird in wässriger Lösung mit einer Legierung vorgenommen, die aus 40 Teilen Magnesium und 60 Teilen Kupfer besteht. Die Legierung wird von der Aluminium- und Magnesiumfabrik A.-G. in Hemelingen bei Bremen geliefert. Sie wird am besten in festen Stücken bezogen und vor dem Gebrauch bis zum Durchgang durch ein 1 mm-Sieb in einer Porzellanreischale zerkleinert. Die Stücke der Legierung sind in verschlossenen Gefäßen trocken aufzubewahren. Das Magnesium hat infolge seiner starken

elektrolytischen Lösungstension die Fähigkeit, allein beim Zusammenbringen mit Wasser, also ohne Zusatz von Säuren und Alkalien, Wasserstoff zu entwickeln, wobei sich Magnesiumhydroxyd bildet. Die Wasserstoffentwicklung wird durch Zusatz von Magnesiumchlorid erhöht. Infolge der Bildung von Magnesiumhydroxyd nimmt die Lösung alkalische Reaktion an, so daß durch Kochen das gebildete Ammoniak ausgetrieben wird.

Die zu bestimmende Nitratstickstoffmenge darf 100 mg nicht überschreiten.

Ausführung: Man stellt wie bei I eine Lösung von 10 g Salpeter in 500 ccm Wasser her. Von dieser Lösung pipettiert man 25 ccm, entsprechend 0,5 g Salpeter, in einen Destillierkolben, verdünnt mit 250—300 ccm Wasser, fügt 10 ccm einer Lösung von 20 g kristallisiertem Magnesiumchlorid in 100 ccm Wasser und 5 g gepulverte Arndsche Legierung hinzu.

Hierauf schließt man den Kolben sogleich an den Destillationsapparat an, nachdem zuvor die Vorlage mit 20,0 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure beschickt worden ist. Die Flüssigkeit wird sofort mit voller Flamme erhitzt. Sind 200 ccm der Lösung abdestilliert, so ist das gesamte Ammoniak übergetrieben.

Mit jeder neu bezogenen Sendung der Legierung, sowie mit jeder frisch hergestellten Magnesiumchloridlösung sind Blindversuche auszuführen und die ermittelten Stickstoffmengen in Abzug zu bringen.

Die Berechnung erfolgt wie bei I.

Bestimmung des Stickstoffs in organischen Stickstoffdüngern (Horn-, Blutmehl usw.) nach Kjeldahl.

Verfahren: Die Kjeldahlsche Bestimmung beruht auf der Tatsache, daß der in organischen Stoffen enthaltene Stickstoff durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart eines Katalysators (Quecksilber, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd usw.) quantitativ in Ammoniak übergeführt wird, das sich mit der im Überschuß vorhandenen Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat verbindet. Aus dem Ammoniumsulfat wird das Ammoniak durch Kochen mit Natronlauge abdestilliert und in Schwefelsäure von bekanntem Titer aufgefangen.

Ausführung: Man wägt je nach dem Stickstoffgehalt 1—2 g der Substanz in einem Schiffchen ab und bringt die abgewogene Menge mit Hilfe eines Pinsels und weithalsigen Trichters in einen 500 ccm fassenden Aufschlußkolben aus Jenaer Glas (Kjeldahlkolben, Abb. 45). Hierauf fügt man 20 ccm stickstofffreie konzentrierte Schwefelsäure (in einem Meßzylinder abgemessen) und einen Tropfen Quecksilber (etwa 1 g)

hinzu und mischt den Kolbeninhalt durch vorsichtiges Hin- und Herschwenken, so daß die Substanz vollständig und gleichmäßig mit Schwefelsäure durchtränkt wird.

Alsdann verschließt man den Kolben lose durch Aufsetzen einer gestielten Glaskugel oder stellt ihn schräg, den Hals gegen eine seitlich angebrachte, gabelartige Stütze gelehnt, in den Ausschnitt einer auf einem Gestell befestigten Eisenblechscheibe (Abb. 46). Man erreicht auf diese Weise, daß die sich kondensierenden Säuredämpfe und etwa emporgespritzte Anteile des Reaktionsgemisches der Flüssigkeit wieder zugeführt werden.

Hierauf erwärmt man den Kolben unter dem Abzug über der freien Flamme eines Pilzbrenners, zuerst vorsichtig und dann stärker, so daß der Kolbeninhalt kocht. Tritt Schäumen ein, so gibt man etwa $\frac{1}{2}$ g Paraffin in den Kolben. Nachdem sich die Substanz gelöst hat, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist, fügt man 15—18 g Kaliumsulfat hinzu und kocht weiter. Durch den Zusatz von Kaliumsulfat wird die Siedetemperatur der Schwefelsäure erhöht und damit die Aufschließung der organischen Substanz beschleunigt. Während des Zusetzens des Kaliumsulfates nimmt man den Kolben mit einer geeigneten Zange von der Flamme weg und hält ihn etwas schräg, mit der Öffnung dem Gesicht abgewendet.

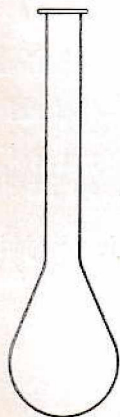


Abb. 45.
Kjeldahlkolben.

Man unterhält ein lebhaftes Sieden, bis die Flüssigkeit vollständig farblos ist¹⁾. Nach Eintritt der Farblosigkeit läßt man noch etwa 15 Minuten lang sieden. Dann dreht man die Flamme ab und läßt etwa 10 Minuten lang abkühlen, jedoch nicht völlig, da sonst der Kolbeninhalt zu einer festen Masse erstarrt, die sich in Wasser nicht leicht löst. Hierauf spült man die Glasbirne mit Wasser ab und gießt nach und nach unter Umschwenken Wasser in den Kolben, insgesamt etwa 250 ccm (Vorsicht!). Alsdann läßt man abkühlen, gibt eine Messerspitze voll Zinkkörner hinzu und verbindet den Kolben mit dem Kühler.

Hat man zum Aufschließen einen langhalsigen Kolben benutzt und kann man diesen nicht gleichzeitig als Destillierkolben verwenden, so verdünnt man den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser, läßt wieder etwas abkühlen und spült dann die Flüssigkeit unter Benutzung eines Trichters in einen Destillierkolben über. Die Aus-

1) Bei stark eisenhaltigen Substanzen behält die Lösung eine hellgelbe Färbung.

spülung kann als beendet betrachtet werden, wenn das Spülwasser gegen Lackmus nicht mehr sauer reagiert.

Inzwischen hat man die Vorlage mit einem Überschuß $\frac{n}{2}$ - oder empirischer Schwefelsäurelösung beschickt und durch den Vorstoß ebenfalls mit dem Kühler verbunden. Die Schwefelsäure in der Vorlage wird mit so viel Wasser verdünnt, daß der Vorstoß in die Flüssigkeit taucht.

Als dann läßt man durch den Tropftrichter zunächst 80 cem ca. 33%ige Natronlauge (spezifisches Gewicht = 1,35) und dann 20cem

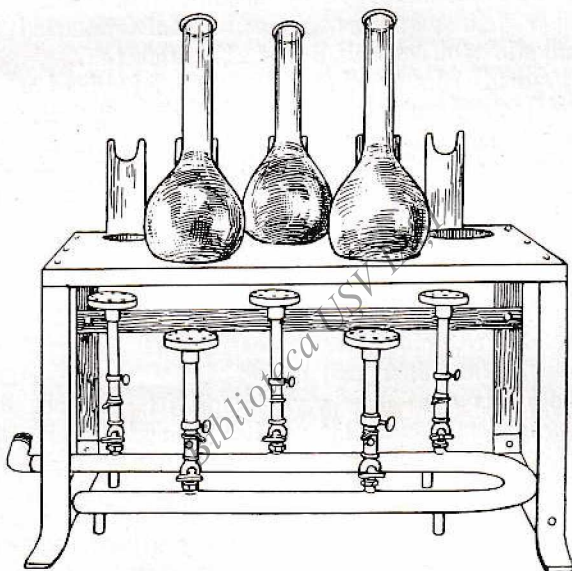


Abb. 46.

Verbrennungsapparat für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Schwefelkaliumlösung in den Destillierkolben fließen. Die Schwefelkaliumlösung bereitet man durch Auflösen von 4 g in der Reibschale zerkleinertem Kaliumsulfid in 100 cem Wasser. Die Zugabe des Kaliumsulfids hat den Zweck, das Quecksilber als Quecksilbersulfid auszufällen und die entstandenen Merkurammoniumverbindungen unter Freiwerden des gebundenen Ammoniaks zu zerlegen, die sich sonst beim Abdestillieren mit Natronlauge nur sehr langsam zersetzen würden. Zur Säuberung des Tropftrichters spült man mit wenig Wasser nach. Dann mischt man den Kolbeninhalt durch Umschwenken

gut durch, ohne die Verbindung des Kolbens mit dem Kühler zu lockern. Hierauf zündet man gleich den Pilzbrenner unter dem Kolben an und erhitzt zum Sieden. Nachdem etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert sind, ist die Destillation beendet, was in der Regel $1\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde dauert.

Die Rücktitration der überschüssigen Schwefelsäure und die Berechnung des Stickstoffgehaltes geschieht nach Seite 101 u. 102.

Bestimmung des Stickstoffs in Kalkstickstoff.

Kalkstickstoff oder Kalziumcyanamid, CaCN_2 , wird nach dem Verfahren von Frank und Caro durch Überleiten von sauerstofffreiem Stickstoff über fein verteiltes glühendes Kalziumkarbid hergestellt.

Der Kalkstickstoff enthält 15—22% Stickstoff.

Verfahren: Der Kalkstickstoff wird nach Kjeldahl aufgeschlossen und das gebildete Ammoniak durch Kochen mit Natronlauge ausgetrieben und in Schwefelsäure von bekanntem Titer aufgefangen.

Ausführung: Zur Bestimmung des Stickstoffs verreibt man die zu untersuchende Probe schnell und sorgsam in einer Reibschale, breitet die gepulverte Substanz flach aus und entnimmt zur Einwage Teile von möglichst vielen Stellen. Man wägt 5 g Substanz in einen Kjeldahlkolben. Dann durchfeuchtet man mit etwas Wasser, fügt zuerst 25 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:1), dann 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure, ein linsengroßes Stückchen Paraffin und 1 bis 2 Tropfen Quecksilber hinzu und erhitzt zunächst mit kleiner Flamme (etwa 1 Stunde), bis alles Wasser verdampft ist. Danach steigert man allmählich die Temperatur, bis der Kolbeninhalt kocht, versetzt nach einigem Kochen mit 15—18 g Kaliumsulfat und läßt etwa 3 Stunden lang kochen. Farblosigkeit tritt nicht ein. Nach dem Erkalten verdünnt man den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser und spült ihn unter Benutzung eines Trichters in einen 500 ccm-Meßkolben über, füllt mit Wasser etwa $\frac{3}{4}$ voll, schwenkt hin und her, läßt erkalten, füllt nun bis zur Marke auf, mischt gut durch und läßt absetzen. Alsdann pipettiert man 100 ccm, entsprechend 1 g Kalkstickstoff, in einen Destillierkolben, fügt etwa 200 ccm Wasser hinzu und destilliert in bekannter Weise unter Zugabe von etwas Zink, 10 ccm Kaliumsulfid und 80 ccm 33%iger Natronlauge.

Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Bestimmung des Stickstoffs in Harn und Jauche.

Frischer Harn enthält den Stickstoff vorwiegend in Form von Harnstoff, NH_2CONH_2 ; daneben findet sich im Harn an stickstoffhaltigen Stoffen noch Hippursäure und geringe Mengen oder Spuren von Harnsäure.

In runden Zahlen ausgedrückt, enthält der Harn vom Schaf und Pferd 1,5%, vom Rind 1,0% und vom Schwein 0,6% Stickstoff.

Jauche ist mehr oder weniger vergorener Harn. Die Gärung wird durch Bakterien hervorgerufen und besteht in der Überführung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak, welches selbst wiederum leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt. Je nach der Behandlung und Aufbewahrung der Jauche ist ein mehr oder weniger großer Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak verloren gegangen.

Verfahren: Der Stickstoff des Harns oder der Jauche wird nach Kjeldahl mit Schwefelsäure und Quecksilber in Ammoniak übergeführt. Das gebildete Ammoniak wird zusammen mit dem in der Jauche schon von vornherein vorhandenen Ammoniak von der Schwefelsäure gebunden und dann mit Natronlauge ausgetrieben und in Schwefelsäure von bekanntem Titer aufgefangen.

Ausführung: Man pipettiert je nach dem mutmaßlichen Gehalt des Harns bzw. der Jauche 5–10 ccm in einen Kjeldahlkolben, gibt 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber hinzu. Bei Jauche hat die Zugabe der Schwefelsäure langsam zu erfolgen, um ein allzu starkes Aufbrausen infolge der Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks zu vermeiden. Dann erhitzt man zunächst vorsichtig über der kleinen Flamme eines Pflz Brenners, bis alles Wasser verdampft ist und weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Hierauf fügt man 15–18 g Kaliumsulfat hinzu, kocht, bis Farblosigkeit eintritt und setzt danach das Erhitzen noch 15 Minuten lang fort. Als dann verfährt man weiter, wie auf Seite 108 ff. angegeben ist.

Vorgelegt werden 20–30 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure.

Bestimmung von Gesamtstickstoff in Stoffen, welche organisch gebundenen Stickstoff und Salpeter-Stickstoff nebeneinander enthalten.

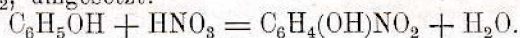
Stoffe, welche den Stickstoff gleichzeitig in Form organischer Verbindungen und Salpeter enthalten, können nicht ohne weiteres nach Kjeldahl aufgeschlossen werden. Denn Salpeter wird durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Stickstoffoxyde zerlegt, welche in die Luft entweichen. Um dies zu verhindern, bindet man die Salpetersäure an Phenol (Karbolsäure) oder an Salizylsäure. Dann reduziert man und schließt nach Kjeldahl auf.

I. Methode von M. Jodlbauer.

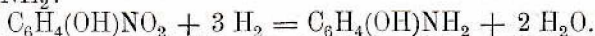
Verfahren: Aus dem Salpeter wird durch Schwefelsäure Salpetersäure frei gemacht:



Die Salpetersäure wird mit Phenol, C_6H_5OH , zu Nitrophenol, $C_6H_4(OH)NO_2$, umgesetzt:



Dann reduziert man das Nitrophenol mit naszierendem Wasserstoff, der sich durch Zusatz von Zink entwickelt, zu Aminophenol, $C_6H_4(OH)NH_2$:



Der Salpeter-Stickstoff ist nun in Amino-Stickstoff übergeführt und kann jetzt zusammen mit dem anderen von vornherein organisch gebundenen Stickstoff nach Kjeldahl aufgeschlossen werden.

Die Untersuchung gibt nur richtige Ergebnisse, wenn das Düngemittel trocken ist.

Ausführung: Man wägt 1 g der trockenen, fein zerkleinerten Substanz in einen Kjeldahlkolben, gibt unter leichtem Hin- und Herschwenken des Kolbens 25 ccm Phenolschwefelsäure hinzu, welche man durch Auflösen von 4 g Phenol in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 erhält. Man läßt nun zwecks Lösung der Substanz den Kolben unter häufigem Umschwenken etwa eine halbe Stunde lang stehen, bringt ihn dann in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becken und fügt unter häufigem Schwenken des Kolbens ganz allmählich in kleinen Anteilen 2—3 g Zinkstaub hinzu, den man geeigneterweise auf einem Blatt Papier abgewogen hat.

Nach 1—2stündigem Stehenlassen versetzt man mit 1—2 Tropfen Quecksilber und erhitzt über der freien Flamme eines Pilzbrenners bis zur Farblosigkeit, nachdem man vorher noch 15—18 g Kaliumsulfat hinzugesetzt hat. Etwaigem Schäumen wird durch Zugabe von ungefähr $\frac{1}{2}$ g Paraffin entgegengewirkt.

Nach Zusatz von Wasser, Natronlauge und Kaliumsulfid wird das Ammoniak abdestilliert und in Schwefelsäure von bekanntem Titer aufgefangen (s. Seite 109 u. 110).

II. Methode von O. Foerster.

Verfahren: Weniger umständlich und vor allem auch zuverlässiger als die Jodlbauersche Methode ist das Foerstorsche Verfahren. Es unterscheidet sich von dem Jodlbauerschen dadurch, daß man Phenol oder Salizylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$, und an Stelle des Zinks zur Reduktion Natriumthiosulfat (unterschwelligsaures Natrium, $Na_2S_2O_3$) benutzt.

Ausführung: Man wägt 1 g der trockenen, fein zerkleinerten Substanz in einen Kjeldahlkolben und versetzt mit 15 ccm Phenolschwefelsäure oder 15 ccm Salizylschwefelsäure, welche man durch Auflösen von 6 g Phenol bzw. 6 g Salizylsäure in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 erhält. Man schwenkt

den Kolben hin und her und läßt ihn zwecks Lösung der salpeterhaltigen Stoffe $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen. Hierauf gibt man 5 g gepulvertes Natriumthiosulfat hinzu und läßt den Kolben wieder unter Umschwenken $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen. Schließlich fügt man noch 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 1—2 Tropfen Quecksilber hinzu und erhitzt nach weiterer Zugabe von 15—18 g Kaliumsulfat bis zur Farblosigkeit. Die Destillation und Berechnung erfolgen nach den auf Seite 108 ff. u. 101 gemachten Angaben.

B. Oxydations- und Reduktionsmethoden.

Diese beiden Methoden beruhen darauf, daß der zu bestimmende Stoff durch die Titerflüssigkeit oxydiert oder reduziert wird. Als Maß dient die aufgenommene oder abgegebene Menge Sauerstoff. Eine Normallösung enthält im Liter so viel Substanz, daß 8,000 g Sauerstoff, äquivalent 1,008 g Wasserstoff, aufgenommen bzw. abgegeben werden.

Man verwendet

a) als oxydierende Stoffe:

1. Kaliumpermanganat (Permanganatmethode),
2. Kaliumbichromat (Bichromatmethode),
3. Jod in Kaliumjodidlösung (Jodometrie).

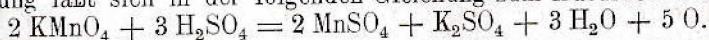
b) als reduzierende Stoffe:

1. Arsen(3)-oxyd,
2. Natriumthiosulfat,
3. Zinn(2)-chlorid.

Es seien hier nur einige Permanganatmethoden besprochen.

Permanganatmethoden.

Als Titerflüssigkeit für die Permanganatmethoden dient Kaliumpermanganat, KMnO_4 . Das Kaliumpermanganat bildet metallisch schimmernde, grünschwärze, rhombische Prismen; 6,25 Teile lösen sich in 100 Teilen Wasser von 15°C ; die konzentrierte Lösung ist blauviolett, die verdünnte hellrosa gefärbt. Kaliumpermanganat wirkt in saurer Lösung als kräftiges Oxydationsmittel. Die oxydierende Wirkung läßt sich in der folgenden Gleichung zum Ausdruck bringen:



2 Grammmoleküle Kaliumpermanganat geben also in saurer Lösung 5 Grammatome Sauerstoff ab, welche 10 Grammäquivalenten Wasserstoff entsprechen. Folglich enthält eine normale Kaliumpermanganatlösung im Liter $\frac{2}{10} = \frac{1}{5}$ eines Grammmoleküls $= \frac{158,03}{5} = 31,606 \text{ g}$ KMnO_4 und eine $\frac{1}{10}$ -normale Lösung 3,1606 g KMnO_4 .

Ein Tropfen Permanganatlösung genügt um ein angemessenes Volumen klare Flüssigkeit deutlich rosa zu färben, sofern keine reduzierenden Substanzen vorhanden sind. Andererseits wirkt die geringste Menge einer reduzierenden Substanz entfärbend auf verdünnte Permanganatlösung. Auf der Färbekraft und Reduzierbarkeit beruht die Anwendung des Kaliumpermanganats bei den Oxydationsmethoden.

Als Urtitersubstanz für die Einstellung der Kaliumpermanganatlösung dient u. a. Oxalsäure.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung.

Man benutzt zur Herstellung der Lösung reine kristallisierte Oxalsäure von der Formel $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Da die Oxalsäure zweibasisch ist, so enthält eine Normallösung im Liter die Hälfte des Grammoleküls und eine $\frac{1}{10}$ -normale Lösung $\frac{1}{20}$ des Grammoleküls, d. i.

$$\frac{126,05}{20} = 6,3025 \text{ g } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Die verwendete Oxalsäure muß vollständig frei von Verunreinigungen sein; als solche kommen hauptsächlich in Betracht Alkali- und Kalziumoxalat. Zur Prüfung auf Verunreinigungen gibt man 2 g der zur Verfügung stehenden Oxalsäure in einen gewogenen Platintiegel und erhitzt vorsichtig. Oxalsäure ist vollständig flüchtig. Es bleibt also, falls sie rein ist, kein wägbarer Rückstand. Anderenfalls reinigt man die Oxalsäure in folgender Weise: Man löst in einem 300 ccm-Rundkolben 100 g Oxalsäure in 100 g siedender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,075. Um ein Zerspringen des Kolbens zu vermeiden, erhitzt man erst die Salzsäure im Kolben zum Kochen und gibt dann portionsweise das fein gepulverte Salz hinzu. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so filtriert man die heiße Lösung durch ein Faltenfilter in ein 300 ccm-Becherglas. Alsdann kühlt man die Lösung durch Einstellen des Becherglases in Eis und rührt mit einem Glasstabe kräftig um. Es scheidet sich während des Erkaltes die Oxalsäure in Form feinen Kristallmehls ab. Den Kristallbrei filtriert man durch einen mit einem Platinkonus ausgestatteten Trichter oder durch eine Porzellannutsche. Den Trichter bzw. die Nutsche setzt man mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens auf eine Saugflasche. Die Filterplatte der Nutsche bedeckt man mit einer Scheibe Filtrierpapier, welche so groß ist, daß sie der Seitenwand der Nutsche ringsherum anliegt. Man saugt den Kristallbrei möglichst stark ab und wäscht einige Male mit kleinen Mengen eiskalten Wassers aus. Darauf löst man die Oxalsäure in möglichst wenig siedendem Wasser und läßt unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe wieder in Eis erkalten, wobei die Oxalsäure wieder aus-

kristallisiert. Hierauf filtriert man wieder durch einen Platinkonus oder durch eine Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser gründlich aus. Die Umkristallisation aus heißem Wasser erfolgt noch zweimal. Alsdann prüft man die so gereinigte Oxalsäure auf Reinheit. 2 g derselben dürfen, in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Silbernitrat keine Trübung von Silberchlorid mehr geben; 2 g, in einem gewogenen Platintiegel erhitzt, müssen vollständig flüchtig sein. Fällt die Prüfung auf Reinheit positiv aus, so breitet man die Kristallmasse auf einer Glasplatte oder in einer Porzellanschale aus und läßt sie 24 Stunden unter gelegentlichem Umrühren mit einem Glasstabe, vor Staub geschützt, an freier Luft stehen. Hierauf bringt man davon etwa 7 g auf ein Uhrglas und wägt beides zusammen, läßt wieder 24 Stunden an der Luft stehen und wägt wieder. Hat das Gewicht um nicht mehr als einige Zehntel-Milligramme abgenommen, so hat die Oxalsäure die Formel $H_2C_2O_4, 2H_2O$.

Man wägt nun zur Herstellung der $\frac{1}{10}$ -Normallösung etwa 6,4 g der kristallisierten Oxalsäure in einem Bechergläschen ab, löst die abgewogene Menge in Wasser und spült die Lösung vorsichtig durch einen Trichter in einen 1000 ccm-Meßkolben. Das Becherglas wird mehrmals sorgfältigst mit Wasser ausgespült; desgleichen der Trichter vor dem Abnehmen. Zuletzt gibt man in den Kolben die berechnete Wassermenge hinzu.

Man verwende ein von organischen Stoffen gereinigtes, destilliertes Wasser. Die Reinigung erfolgt derart, daß man gewöhnliches destilliertes Wasser auf je 1 Liter mit ungefähr 2 g Kaliumpermanganat und 1 g Natriumhydroxyd versetzt und mit Hilfe eines nur aus Glas (ohne Gummi- oder Korkstopfen) bestehenden Destillationsapparates unter Verwendung eines Richardskolbens langsam destilliert. Als Vorlage dient eine vorher mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (s. S. 11) und destilliertem Wasser gereinigte Stöpselflasche. Man schüttet die ersten 100 ccm des Destillates fort und unterbricht die Destillation, wenn noch etwa 50—100 ccm im Destillierkolben sind.

Die Oxalsäurelösung wird wegen ihrer Zersetzlichkeit am Lichte in dunklen Stöpselflaschen aufbewahrt.

Bei längerem (monatelangem) Stehen verändert sich der Titer etwas; er ist dann neu zu ermitteln.

Den Rest der kristallisierten Oxalsäure bringt man nach genügendem Abtrocknen an der Luft in eine gut verschlossene Stöpselflasche.

Beispiel: Genau abgewogen: 6,4125 g kristallisierte Oxalsäure.

In 1000 ccm $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung sind 6,3025 g kristallisierte Oxalsäure enthalten.

Folglich entsprechen 6,4125 g Oxalsäure $\frac{1000 \cdot 6,4125}{6,3025} = 1017,4 \text{ ccm}$ $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung.

Man füllt deshalb den Kolben zunächst bis zur Marke auf und gibt dann aus einer Bürette noch 17,4 ccm Wasser hinzu. Hierauf mischt man die Lösung gut durch.

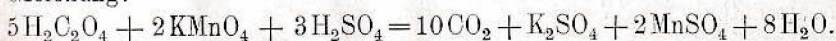
Ist der Kolben zu klein, um die berechnete Wassermenge aufzunehmen, so mischt man nach seiner Auffüllung bis zur Marke gut durch und entnimmt danach mit einer Pipette 100 ccm, so daß nur noch 900 ccm Lösung im Kolben enthalten sind. Diese 900 ccm sind mit $\frac{17,4 \cdot 900}{1000} = 15,7 \text{ ccm}$ zu verdünnen.

Von der Richtigkeit der Oxalsäurelösung kann man sich durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge überzeugen. Zu diesem Zweck gibt man 25,0 ccm der $\frac{n}{10}$ -Lauge in eine 200 ccm-Porzellanschale, verdünnt mit etwas Wasser und färbt mit 1—2 Tropfen Phenolphthalein rot. Als dann läßt man aus der Bürette so lange Oxalsäure hinzufließen, bis die Rotfärbung verschwindet. Nun erhitzt man die Lösung in der Schale auf dem Drahtnetz mit freier Flamme zum schwachen Kochen. Infolge des Erhitzens wird die aus der Lauge stammende und in der Lösung enthaltene Kohlensäure, welche auf Phenolphthalein kräftig wirkt, ausgetrieben und dadurch die Lösung wieder rot gefärbt. Nun gibt man weiter Oxalsäure hinzu, bis Entfärbung eintritt, kocht wieder etwa eine Minute lang und wiederholt dies, bis die Lösung farblos bleibt. Dampft die Lösung zu weit ein, so gibt man frisches Wasser hinzu. Auf diese Weise wird die vollständige Neutralisation der Natronlauge erreicht. Es müssen dann genau 25,0 ccm der hergestellten Oxalsäurelösung verbraucht worden sein, wenn sie $\frac{1}{10}$ -normal ist.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung.

$\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung enthält im Liter 3,1606 g KMnO_4 .

Man stellt zuerst eine etwas stärkere Lösung her, bestimmt mit $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung ihren Gehalt und verdünnt sie mit so viel Wasser, bis sie $\frac{1}{10}$ -normal ist. Die Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat verläuft bei Gegenwart von Schwefelsäure nach folgender Gleichung:



Man wägt 3,6—3,7 g reines kristallisiertes Kaliumpermanganat auf einem Uhrglas oder in einem Bechergläschen ab, bringt die abgewogene Menge durch einen Trichter in eine braune Stöpselflasche von etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt. Dann mißt man ungefähr 1100 ccm Wasser in die Flasche; einen Teil des Wassers benutzt man gleichzeitig zum Überspülen der am Uhrglas oder im Bechergläschen haftenden Reste des Kaliumpermanganats in die Flasche. Hierauf läßt man die Flüssigkeit unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Tage¹⁾ vor Licht geschützt stehen. Während dieser Zeit werden alle im Wasser enthaltenen oxydierbaren Stoffe und etwa aus den Permanganatkristallen herstammender Staub oxydiert, so daß die Lösung sich lange Zeit konstant hält. Alsdann filtriert man die Flüssigkeit in einen Liter-Meßkolben durch eine Lage Asbest, den man zuvor mit Permanganatlösung ausgekocht und mit dem gereinigten Wasser ausgewaschen hat und füllt den Meßkolben mit dem Filtrat bis zur Marke auf. Da die Lösung undurchsichtig ist, so stellt man den oberen Rand der Flüssigkeit auf die Marke ein.

Hierauf bestimmt man den Gehalt der Kaliumpermanganatlösung mit Hilfe der $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung. Man entnimmt der Permanganatlösung mit einer Pipette 100 ccm und bringt sie in ein sauberes trockenes Bechergläschen. In dem Meßkolben sind jetzt noch 900 ccm Permanganatlösung enthalten. Nun füllt man eine Bürette mit der Permanganatlösung und eine zweite Bürette mit $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung.

Für die Permanganatlösung darf nur eine mit Glashahn ausgestattete Bürette verwendet werden; der Glashahn darf nicht eingefettet werden. Man mißt nun 25 ccm Oxalsäurelösung in einen 300 ccm-Erlenmeyer-Kolben, fügt 10 ccm 20%ige Schwefelsäurelösung (spezifisches Gewicht = 1,14) hinzu, verdünnt mit etwa 75 ccm reinem, siedend heißem Wasser und läßt sogleich unter Umschwenken so viel Permanganatlösung hinzutropfen, bis die Flüssigkeit schwach rosa bleibt. Die ersten Tropfen der Permanganatlösung werden nur langsam entfärbt, später geht die Oxydation schnell vor sich.

Man führe drei Titrationen aus.

Beispiel: Zur Oxydation von 25,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung sind verbraucht worden 24,88, 24,93, 24,92 ccm, also im Mittel 24,91 ccm Permanganatlösung.

1) Benutzt man gewöhnliches destilliertes Wasser, so muß man die Flüssigkeit 8—14 Tage stehen lassen. Es empfiehlt sich jedoch gereinigtes, destilliertes Wasser zu verwenden; man braucht dann die Permanganatlösung vor ihrer Einstellung nur 48 Stunden lang stehen zu lassen. Die Reinigung des Wassers erfolgt in der auf Seite 115 beschriebenen Weise.

Je 24,91 cem Permanganatlösung müssen also mit 0,09 cem Wasser auf 25,0 cem aufgefüllt werden, damit die Lösung $\frac{1}{10}$ -normal wird.

Im Meßkolben sind noch 900 cem Permanganatlösung enthalten; diese sind mit $\frac{0,09 \cdot 900}{24,91}$ cem = 3,25 cem Wasser zu verdünnen.

Nach der Verdünnung wird der Kolben kräftig geschüttelt und die Lösung noch einmal auf ihre Richtigkeit hin geprüft, nachdem man die vorher mit Permanganatlösung gefüllte Bürette gereinigt und getrocknet oder stattdessen einige Male mit kleinen Mengen der verdünnten Permanganatlösung ausgespült hat. Ist die Permanganatlösung $\frac{1}{10}$ -normal, so müssen 25,0 cem genau 25,0 cem der $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure entsprechen.

Nach dem Gebrauch wird die Bürette sofort mit Salzsäure und dann mit Wasser ausgespült.

Die Kaliumpermanganatlösung ist viele Monate haltbar, wenn man sie in braunen, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Bereitung und Titerstellung einer empirischen Kaliumpermanganatlösung.

Die Permanganatlösung soll ungefähr $\frac{1}{10}$ -normal sein.

Man löst 3,2—3,3 g reines kristallisiertes Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser auf, läßt die Lösung unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Tage (siehe Anm. auf Seite 117) vor Licht geschützt stehen. Alsdann filtriert man die Lösung durch eine Lage mit Permanganatlösung gereinigtem, danach mit Wasser ausgewaschenem Asbest in eine saubere, braune Stöpselflasche. Hierauf stellt man die Permanganatlösung mit $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure oder mit einer genau abgewogenen Oxalsäuremenge ein.

Beispiel a: Zur Titerstellung stehe eine $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung zur Verfügung.

Es seien zur Oxydation von 25,0 $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure im Mittel von 3 Titrationen 24,85 cem Permanganatlösung verbraucht worden.

Nun haben aber 25,0 cem $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure zur Oxydation 25,0 cem $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung nötig. Demnach ist in 24,85 cem der empiri-

schen Permanganatlösung ebensoviel KMnO_4 enthalten, als in 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.

1 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung enthält $\frac{1}{1000} \cdot 3,1606 \text{ g} = 0,0031606 \text{ g}$ KMnO_4 im Liter.

Also enthalten 25,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung $25 \cdot 0,0031606 \text{ g} = 0,079015 \text{ g}$ KMnO_4 .

Folglich enthalten 24,85 ccm der empirischen Permanganatlösung 0,079015 g KMnO_4 .

Demnach enthält 1 ccm der empirischen Permanganatlösung $\frac{0,079015}{24,85} \text{ g} = 0,003180 \text{ g}$ KMnO_4 .

Beispiel b: Zur Titerstellung der Permanganatlösung werde eine bestimmte Menge reiner Oxalsäure abgewogen und in Wasser gelöst.

Erster Versuch: Abgewogen: 0,1589 g Oxalsäure kristall.

Zur Oxydation verbraucht: 25,00 ccm der Permanganatlösung.

Zweiter Versuch: Abgewogen: 0,1603 g Oxalsäure kristall.

Zur Oxydation verbraucht: 25,30 ccm der Permanganatlösung.

Nach der auf Seite 116 angeführten Gleichung sind zur Oxydation von 5 Grammmolekülen Oxalsäure 2 Grammmoleküle Kaliumpermanganat nötig. Das Grammmolekül Oxalsäure kristall. = 126,05 und das Grammmolekül Kaliumpermanganat = 158,03.

Also sind zur Oxydation von $5 \cdot 126,05 = 630,25 \text{ g}$ Oxalsäure kristall. $2 \cdot 158,03 \text{ g} = 316,06 \text{ g}$ Kaliumpermanganat nötig.

Demnach beansprucht die im Versuch 1 angewandte Oxalsäuremenge von 0,1589 g zur Oxydation $\frac{316,06 \cdot 0,1589}{630,25} = 0,07968 \text{ g}$ KMnO_4 .

Diese Menge von 0,07968 g KMnO_4 ist in 25,00 ccm Permanganatlösung enthalten; denn 25,00 ccm Permanganatlösung waren zur Oxydation von 0,1589 g Oxalsäure nötig.

Folglich enthält 1 ccm der Permanganatlösung $\frac{0,07968}{25,0} = 0,00319 \text{ g}$ KMnO_4 .

Die in Versuch 2 angewandte Oxalsäuremenge von 0,1603 g beansprucht zur Oxydation $\frac{316,06 \cdot 0,1603}{630,25} = 0,08038 \text{ g}$ KMnO_4 .

Diese Menge von 0,08038 g KMnO_4 ist in 25,30 ccm Permanganatlösung enthalten; denn 25,30 ccm Permanganatlösung waren zur Oxydation von 0,1603 g Oxalsäure nötig.

Folglich enthält 1 ccm der Permanganatlösung $\frac{0,08038}{25,30} = 0,00318 \text{ g}$ KMnO_4 .

Also ist der Gehalt von 1 cem Permanganatlösung
 nach Versuch 1: 0,00319 g KMnO_4 ,
 nach Versuch 2: 0,00318 g KMnO_4 ,
 folglich im Mittel: 0,003185 g KMnO_4 .

Bestimmung des Eisens in Eisen(2)-ammoniumsulfat (Mohrsches Salz).

Verfahren: Im Mohrschen Salz (siehe Seite 59) ist das Eisen bekanntlich in zweiwertiger Form vorhanden.

Die Bestimmung des Eisens beruht auf der Überführung seiner zweiwertigen Form in die dreiwertige durch Permanganat nach der Gleichung:



Läßt man zur sauren Lösung des Mohrschen Salzes oder Eisen(2)-ammoniumsulfates eine Kaliumpermanganatlösung von bekannter Stärke fließen, so wird sie so lange entfärbt, als noch Eisen(2)-salz vorhanden ist. Sobald alles Eisen(2)-salz oxydiert ist, wird die Lösung durch den nächsten Tropfen des Permanganats rot gefärbt, wodurch der Endpunkt der Reaktion erkannt wird.

Ausführung: Man wägt 0,7—1,0 g Eisen(2)-ammoniumsulfat ab. Inzwischen läßt man in einem 500 cem-Erlenmeyerkolben 200 cem Wasser, welches mit etwa 5 cem konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird, einige Minuten lang kochen, läßt abkühlen und löst die abgewogene Salzmenge auf. Durch das Kochen wird die Luft aus dem Wasser ausgetrieben und die Oxydation des danach darin gelösten Salzes verhindert. Alsdann läßt man sofort aus einer Glashahnbürette Permanganatlösung von bekanntem Titer bis zur bleibenden Rötung der Flüssigkeit hinzutropfen.

Beispiel a: Es stehe eine $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung zur Verfügung.

Angewandt: 0,8505 g Mohrsches Salz.

Zur Oxydation verbraucht: 21,60 cem $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.

1 cem $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung enthält 0,0031606 g KMnO_4 .

Nach der obigen Gleichung sind zur Oxydation von 10 Molekülen FeSO_4 2 Moleküle KMnO_4 nötig; 2 Grammmoleküle KMnO_4 ($2 \cdot 158,03 \text{ g} = 316,06 \text{ g } \text{KMnO}_4$) können also 10 Grammatome Eisen ($10 \cdot 55,84 = 558,4 \text{ g Fe}$) von der zweiwertigen in die dreiwertige Form überführen.

1 cem $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung entspricht somit 0,005584 g Fe.

Folglich entsprechen die verbrauchten 21,60 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung $21,60 \cdot 0,005584 = 0,1206$ g Fe.

0,8505 g Mohrsches Salz enthalten also 0,1206 g Fe = 14,18% Fe.

Beispiel b: Es stehe eine empirische Permanganatlösung zur Verfügung. 1 ccm der Lösung enthalte 0,003185 g KMnO_4 .

Angewandt: 0,8505 g Mohrsches Salz.

Zur Oxydation verbraucht: 21,43 ccm der Permanganatlösung.

0,003185 g KMnO_4 entsprechen $\frac{558,4 \cdot 0,003185}{316,06} = 0,005627$ g Fe.

1 ccm der Permanganatlösung entspricht also 0,005627 g Fe.

Folglich entsprechen die verbrauchten 21,43 ccm Permanganatlösung $21,43 \cdot 0,005627 = 0,1206$ g Fe.

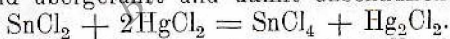
0,8505 g Mohrsches Salz enthalten also 0,1206 g Fe = 14,18% Fe.

Bestimmung des Eisens in einer Eisen(3)-chloridlösung.

Verfahren: Das Eisen wird zur Eisen(2)-form reduziert und dann mit Permanganat titriert. Die Reduktion des Eisen(3)salzes erfolgt mit Zinn(2)-chlorid nach folgender Gleichung:



Bei Vollständigkeit der Reduktion wird die gelb gefärbte Eisen(3)-chloridlösung farblos. Damit alles Eisen reduziert wird, muß ein geringer Überschuß von Zinn(2)-chlorid hinzugegeben werden. Da Zinn(2)-chlorid aber ebenfalls Permanganat reduzieren würde, wird der hinzugefügte Überschuß vor der Titration durch Zugabe von Quecksilber(2)-chlorid in Zinn(4)-chlorid übergeführt und damit unschädlich gemacht.



Vor der Titration ist noch eine weitere Vorsichtsmaßregel zu ergreifen. Es wurde beobachtet, daß Permanganat bei Gegenwart von Eisen(2)-salz auf verdünnte Salzsäure unter Chlorentwicklung einwirkt, wodurch ungenaue Resultate entstehen. Die Bildung von Chlor muß deshalb verhindert werden, was durch Zusatz von Mangan(2)-sulfat geschieht.

Ausführung: Man pipettiert etwa 25 ccm der Eisen(3)-chloridlösung in einen Erlenmeyer-Kolben oder in ein Becherglas von 1 Liter Inhalt, versetzt mit etwa 25 ccm von 1:1 verdünnter Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fügt nach Entfernung der Flamme zu der heißen Lösung tropfenweise so viel Zinn(2)-chloridlösung hinzu, bis die gelbe Eisen(3)-chloridlösung eben farblos ist. Dann verdünnt man mit ausgekochtem, kaltem Wasser auf etwa 100 ccm, fügt 10 ccm Quecksilber(2)-chloridlösung hinzu, wodurch ein weißer, seidenglänzender Niederschlag von Quecksilber(1)-chlorid ausfällt. Ist der Niederschlag

infolge Ausfallens von Quecksilber grauschwarz gefärbt, so muß die Bestimmung noch einmal begonnen werden. Nach etwa einer halben Minute füllt man mit ausgekochtem Wasser auf etwa 700—750 ccm auf und versetzt mit 10 ccm Mangan(2)-sulfatlösung. Dann läßt man unter kräftigem Umschwenken des Kolbens oder Umrühren der Flüssigkeit im Becherglase $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung zunächst im

dünnen Strahle und gegen das Ende der Bestimmung tropfenweise hinzufließen, bis die auftretende schwache Rosafärbung einige Sekunden lang bestehen bleibt. Bei längerem Warten wirkt Quecksilber(1)-chlorid entfärbend auf das Permanganat.

Die Berechnung des Analysenergebnisses erfolgt wie in der vorhergehenden Aufgabe.

Herstellung der erforderlichen Lösungen: 1. Zinn(2)-chloridlösung. Man löst 25 g reines kristallisiertes Zinn(2)-chlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 10 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm.

2. Quecksilber(2)-chloridlösung. Man schüttelt 100 ccm Wasser mit einem Überschusse (etwa 10 g) von reinstem, zu Pulver zerriebenem Quecksilber(2)-chlorid bei gewöhnlicher Temperatur, bis von dem Salz nichts mehr gelöst wird, und trennt die gesättigte Lösung von dem ungelöst gebliebenen Rückstand durch Filtration.

3. Mangan(2)-sulfatlösung. Man löst 20 g kristallisiertes Mangan(2)-sulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in 100 ccm Wasser und fügt zur Flüssigkeit ein Gemisch von 100 ccm Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,3 mit 60 ccm Wasser und 40 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 hinzu.

C. Fällungsmethoden.

Die Fällungsmethoden unterscheiden sich von den bisher genannten Verfahren dadurch, daß zwischen dem zu bestimmenden Stoff und der Titerflüssigkeit ein Niederschlag entsteht. Die Beendigung der Reaktion kann wie bei den anderen Verfahren an Farbänderungen erkannt werden.

Bestimmung des Chlors in Chloriden nach J. Volhard.

Verfahren: Man fällt das Chlor mit einem Überschuß von $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung als Silberchlorid aus (I). Alsdann gibt man als Indikator ein Eisen(3)-salz [Eisen(3)-ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, auch Eisenammoniakalaun genannt] hinzu und titriert den Überschuß der $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung mit $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung,

NH_4CNS , zurück. Das überschüssige Silbernitrat fällt als weißes Silber-rhodanid aus (II). Sobald alles Silber gefällt ist, erzeugt der nächste Tropfen von Ammoniumrhodanid eine bleibende rote Färbung, die von der Bildung von Eisen(3)-rhodanid, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, herrührt (III.)

Aus dem Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat- und $\frac{n}{10}$ -Ammonium-rhodanidlösung läßt sich der Chlorgehalt berechnen.

Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:

- I. $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$;
- II. $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{CNS} = \text{AgCNS} + \text{NH}_4\text{NO}_3$;
- III. $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 3(\text{NH}_4)\text{CNS} = \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung.

Eine $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung enthält im Liter den zehnten Teil eines Grammoleküls $= \frac{169,89}{10} = 16,989$ g Silbernitrat, entsprechend 10,788 g Silber.

Man wägt auf einem Uhrglas genau 10,788 g chemisch reines Silber ab und schüttet die abgewogene Menge verlustlos durch einen Trichter in einen Liter-Meßkolben. Die letzten am Uhrglas zurückgebliebenen Teilchen spült man mit chlorfreier Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 in den Kolben. Darauf fügt man noch wenig Salpetersäure hinzu, so daß die gesamte Salpetersäuremenge etwa 100 ccm beträgt, und löst das Silber unter Erwärmen im Sandbad auf. Die Lösung wird dann gekocht, um die bei der Auflösung des Silbers entstehende salpetrige Säure zu zerstören. Durch Umschwenken des Kolbens und Einblasen von Luft mittels eines gebogenen Glasrohres (jedoch nicht in die Flüssigkeit) verjage man die braunen Stickoxyde, bis sie sich nicht mehr neu bilden und die Lösung klar bleibt. Die Verjagung der salpetrigen Säure ist deshalb nötig, weil sie die Rhodanwasserstoffsäure und das Eisen(3)-rhodanid zersetzt. Zuletzt füllt man die Lösung im Meßkolben auf 1000 ccm auf.

Geht man von chemisch reinem Silbernitrat aus, so wägt man genau 16,989 g ab, spült die abgewogene Menge mit Wasser in einen Liter-Meßkolben, füllt bis zur Marke auf und mischt.

Die $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung wird vor Licht geschützt in einer braunen Stöpselflasche aufbewahrt.

1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung entspricht nach der obigen Gleichung 0,005846 g Chlornatrium oder 0,003546 g Chlor.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung.

Eine $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung enthält im Liter 7,612 g NH_4CNS .

Da das Salz jedoch hygroskopisch ist und sich nicht ohne Zersetzung trocknen läßt, so kann die Lösung nicht durch direktes Abwiegen der berechneten Menge hergestellt werden. Man bereitet deshalb zunächst eine ungefähre $\frac{n}{10}$ -Lösung und stellt sie dann mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung ein.

Zu diesem Zwecke wägt man 8–9 g Ammoniumrhodanid auf einem vorher tarierten Uhrglas ab und bringt die abgewogene Menge durch den Trichter in einen Liter-Meßkolben. Hierauf spült man die am Uhrglas noch sitzenden Reste mit Wasser in den Kolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt den Kolben kräftig durch.

Nun ermittelt man den Gehalt der Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung. Man läßt aus einer Bürette 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung in einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben fließen, fügt ungefähr 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisen(3)-ammoniumsulfatlösung hinzu. Sollte die Lösung infolge des Zusatzes von Eisen(3)-ammoniumsulfat sich etwas bräunlich färben, so versetzt man sie mit so viel Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2, bis sie farblos ist. Hierauf läßt man aus der Bürette unter beständigem Umschwenken so viel Ammoniumrhodanid zur Silbernitratlösung hinzufließen, bis die Flüssigkeit sich eben rötlich färbt. Man führt die Titration dreimal aus.

Aus dem Verbrauch der Ammoniumrhodanidlösung berechnet man ihren Titer und die notwendige Verdünnung, damit sie $\frac{1}{10}$ -normal wird.

Bereitung der Eisen(3)-ammoniumsulfatlösung: Man löst in Wasser von gewöhnlicher Temperatur so viel Eisen(3)-ammoniumsulfat, bis die Lösung damit gesättigt ist. Hierauf versetzt man die Lösung mit konzentrierter Salpetersäure, bis die Braunfärbung verschwindet.

Beispiel: Angewandt: 20,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung.

Verbraucht im Mittel von drei Titrationen: 19,2 ccm der Ammoniumrhodanidlösung.

Je 19,2 ccm der Rhodanidlösung müssen demnach mit 0,80 ccm Wasser verdünnt werden, damit die Lösung $\frac{1}{10}$ -normal wird.

Sind im Kolben noch 900 ccm der Ammoniumrhodanidlösung vorhanden, so muß die Lösung mit $\frac{0,80 \cdot 900}{19,2} = 37,50$ ccm Wasser verdünnt werden, damit die Lösung $\frac{1}{10}$ -normal wird.

Nach der Verdünnung wird der Kolben gut durchgeschüttelt und die Lösung noch einmal titriert. Es müssen jetzt 20 ccm der Ammoniumrhodanidlösung genau 20 ccm der $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung entsprechen.

Bestimmung von Chlor in Natriumchlorid nach J. Volhard.

Man wägt aus einem Wägegläschen 0,1 bis 0,2 g Natriumchlorid ab und löst die abgewogene Menge in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben in 20—30 ccm Wasser auf. Als dann läßt man aus der Bürette $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung im Überschuß (etwa 40 ccm) hinzufließen. Hierauf versetzt man die Flüssigkeit mit ungefähr 5 ccm Äther, verschließt den Kolben und schüttelt kräftig. Nach dem Zusatz von Äther ballt sich der Niederschlag rasch zusammen, so daß sich die darüberstehende Flüssigkeit klärt. Nun gibt man 5 ccm Eisen(3)ammoniumsulfatlösung und ferner so viel Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit farblos wird. Danach titriert man den Überschuß der $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung mit $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung zurück. Der Endpunkt der Reaktion wird durch eine bräunlichrote Färbung der Lösung angezeigt.

Beispiel: Angewandt: 0,1615 g Natriumchlorid.

Zugesetzt: 40,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung.

Zur Rücktitration verbraucht: 12,55 ccm Ammoniumrhodanidlösung.

Also zur Reaktion verbraucht: 40,0 — 12,55 ccm = 27,45 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung.

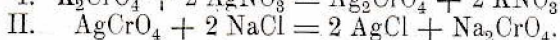
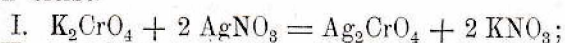
1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung entspricht 0,003546 g Chlor.

Folglich entsprechen 27,45 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung 27,45 · 0,003546 = 0,09734 g Chlor.

In 0,1615 g Natriumchlorid sind also 0,09734 g Chlor enthalten. Das untersuchte Natriumchlorid hat also 60,27% Chlor.

Bestimmung von Chlor in Natriumchlorid nach Fr. Mohr.

Verfahren: Man versetzt die neutrale Chloridlösung mit einigen Tropfen wässriger Kaliumchromatlösung und läßt $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung hinzufließen. An der Einfallstelle entsteht eine braunrote Fällung von Silberchromat (I), die aber beim Umschütteln sofort wieder verschwindet, weil sich das Silberchromat mit dem Natriumchlorid zu Silberchlorid und Natriumchromat umsetzt (II). Ist jedoch alles Chlorid gefällt, so erzeugt der nächste Tropfen Silbernitrat mit dem gelösten Chromat die braunrote Fällung von Silberchromat (I), die dann bestehen bleibt.



Ausführung: Man löst 0,1—0,2 g Natriumchlorid in 10—20 ccm Wasser auf, versetzt die Lösung mit etwa 3 Tropfen einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, neutralen Kaliumchromatlösung und läßt so lange neutrale $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung hinzufließen, bis nach kräftigem Umschwenken des Kolbens eine rötliche Färbung bestehen bleibt.

Daneben ermittelt man durch einen blinden Versuch, wieviel Silbernitratlösung nötig ist, um die Rotfärbung hervorzurufen. Die so gefundene Menge (0,1—0,2 ccm) zieht man von der eigentlichen Bestimmung ab.

Die zur Titration benutzte Silbernitratlösung darf nicht salpetersauer sein. Geht man bei der Herstellung der Lösung von metallischem Silber aus, so löst man die abgewogene Menge mit möglichst wenig Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockene und erhitzt den Rückstand zur vollständigen Verjagung der freien Salpetersäure bis zum beginnenden Schmelzen. Alsdann löst man den Rückstand in Wasser, spült die Lösung in einen Liter-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

Beispiel: Angewandt: 0,1615 g Natriumchlorid.

Verbraucht: 27,45 $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung.

0,1615 g Natriumchlorid enthalten demnach $27,45 \cdot 0,003546 = 0,09734$ g Chlor.

Das untersuchte Natriumchlorid enthält somit 60,27% Chlor.

Untersuchung von Erntesubstanzen.

Probeentnahme und Vorbereitung der Erntesubstanz.

Handelt es sich um die Ertragsermittlung eines in Teilstücken angelegten Versuches und um die chemische Untersuchung der Erntesubstanz, so verfährt man bei den verschiedenen Früchten folgendermaßen:

Halmgewächse: Man entnimmt dem Schwad unmittelbar nach dem Schneiden in gleichen Abständen kleinere Proben. Diese Proben vereinigt man zu einer Durchschnittsprobe, füllt dieselbe in einen sauberen gewogenen Sack und stellt das Gewicht von Probe + Sack fest. Durch Abzug des Sackgewichtes erhält man das Gewicht der Probe (siehe Seite 128, Tabelle A, Spalte 2). Die Probe soll ungefähr 10 kg wiegen. Der Sack wird verschnürt und unter Angabe des Teilstückes bezeichnet. Die Bezeichnung wird doppelt ausgeführt und zwar auf einem starken Papier, das oben in den Sack gelegt wird, und auf einem Anhänger, der außen an der Verschnürung angebracht wird.

Inzwischen wird das Getreide des geernteten Teilstückes gebunden und dann sein Gewicht mittels einer Feldwaage auf dem Felde bestimmt (Tabelle A, Spalte 1). Dabei darf nicht vergessen werden, das Gewicht der Probe hinzuzusaddieren.

Die Probe wird im Sack bis zum Dreschen, am besten frei hängend, aufbewahrt. Während des Aufbewahrens büßt sie durch Austrocknen an Gewicht ein. Sie wird deshalb unmittelbar vor dem Ausdreschen wieder gewogen. Man erhält so nach Abzug des Sackgewichtes das Gewicht der Probe im lufttrockenen Zustand (Spalte 3). Eine einfache Umrechnung ergibt den Ernteertrag des Teilstückes ebenfalls in Lufttrockensubstanz (Spalte 4).

Nun wird die Probe gedroschen¹⁾. Man benutzt zu diesem Zweck eine kleine Dreschmaschine. Steht keine zur Verfügung, so bringt man die Probe verlustlos in einen geräumigen, aus starkem Leinen gefertigten Sack, legt diesen auf den Boden und drischt mit dem Dreschflegel aus.

1) Th. Roemer (Der Feldversuch. II. Aufl. 1925. Verl. Deutsch. Landwirtschaftl. Gesellsch.) empfiehlt für Getreide kleine Teilstücke (10–25 qm) anzulegen und den Ausbruch der ganzen Teilstücke vorzunehmen mit Trennung der Wiederholungen, was zweifellos der Probeentnahme vorzuziehen ist, sofern die Einrichtungen und die Mehrarbeit es gestatten.

A. Halmfrüchte.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Erntegewicht vom Einzelteil- stück (25 qm) auf dem Felde kg	Die Ernte- probe wog		Folglich wurde vom Teilstück geerntet in Luft- trocken- substanz kg	Die luft- trockene Sub- stanz ergab			Folglich wurde vom Teilstück geerntet		Das Stroh (luft- trocken) ergab			Folglich wurde vom Teilstück geerntet an Stroh in sandfreier Trocken- substanz kg	Das Korn (lufttrocken) ergab		Folglich wurde vom Teilstück geerntet an Korn in Trocken- substanz kg
	auf dem Felde kg	vor d. Aus- dreschen lufttrocken kg		aus kg	Stroh kg	Korn kg	Stroh luft- trocken kg	Korn luft- trocken kg	aus g	Trocken- sub- stanz g	sandfreie Trocken- substanz g		aus g	Trocken- sub- stanz g	
30,61	10,59	8,29	23,96 (10,59 : 8,29 = 30,61 : x)	8,29	5,48	2,81	15,84 (8,29 : 5,48 = 23,96 : x)	8,12 (23,96 — 15,84)	5	4,385	4,260	13,50 (5 : 4,26 = 15,84 : x)	5	4,255	6,91 (5 : 4,255 = 8,12 : x)

B. Hackfrüchte.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ernte- gewicht vom Einzel- teilstück (25 qm) auf dem Felde kg	Die Ernteprobe wog		Folglich wurde vom Teilstück an schmutzfreien Kartoffeln bzw. Rüben geerntet kg	Die gesäuberten Kartoffeln bzw. Rüben ergaben		Folglich wurde vom Teilstück geerntet in Lufttrocken- substanz kg	Die lufttrockene Substanz ergab			Folglich wurde vom Teilstück geerntet in sandfreier Trocken- substanz kg
	auf dem Felde kg	nach dem Waschen und Ab- trocknen- lassen kg		aus g	luft- trockene Substanz g		aus g	Trocken- substanz g	sandfreie Trocken- substanz g	
63,50	11,56	11,24	61,74 11,56 : 11,24 = 63,50 : x	1000	282	17,41 (1000 : 282 = 61,74 : x)	5	4,650	4,575	15,93 (5 : 4,575 = 17,41 : x)

C. Gras, Klee usw.

1	2	3	4	5	6	7	8
Erntegewicht vom Einzelteil- stück (25 qm) auf der Wiese kg	Die Ernteprobe wog		Folglich wurde vom Teilstück geerntet in lufttrockener Sub- stanz (Heu) kg	Die lufttrockene Substanz (Heu) ergab			Folglich wurde vom Teilstück geerntet in sandfreier Trocken- substanz kg
	auf der Wiese kg	nach dem Trocknen an d. Luft (als Heu) kg		aus g	Trocken- substanz g	sandfreie Trocken- substanz g	
61,10	9,57	1,92	12,26 (9,57 : 1,92 = 61,10 : x)	5	4,357	4,325	10,60 (5 : 4,325 = 12,26 : x)

Hierauf wird das Korn von der Spreu gesäubert, am besten mit einer kleinen Windfege, und gewogen (Spalte 7).

Das Strohgewicht der Probe (Spalte 6) erhält man durch Abzug des Korngewichts vom Gesamtgewicht der Probe (Spalte 5 = Spalte 3).

Unter Zugrundelegung des Korn-Strohverhältnisses der Probe berechnet man das Gewicht von Korn und Stroh des Teilstückes (Spalte 8 und 9).

Dann wird das mit der Spreu vermischte Stroh mit einer geeigneten Häckselmaschine (bei kleineren Proben, z. B. bei Zylinder- und Gefäßversuchen, mit einer starken Schere) klein gehäckselt. Nach guter Durchmischung des Häcksels wird eine etwa 100 g betragende Probe genommen und in eine gut schließende Glasflasche gefüllt, welche eine entsprechende Bezeichnung trägt. Vom Korn wird ebenfalls nach guter Durchmischung eine je nach dem Umfang der Untersuchung mehr oder weniger große Probe genommen, im allgemeinen genügen 100 g. Die Probe wird in einem Stahlmörser geschrotet und dann in einer Stöpselflasche bis zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Hackfrüchte: Die je Teilstück geernteten Kartoffeln und Rüben werden so gut wie möglich von der anhaftenden Erde befreit und sogleich auf dem Felde gewogen (siehe Seite 128; Tabelle B, Spalte 1). Das Kartoffelkraut bleibt bei der Ertragsfeststellung unberücksichtigt. Bei den Rüben werden außer den Wurzeln häufig auch die Blätter gewogen. Das Abschneiden der Blätter muß sorgfältig und gleichmäßig geschehen. Die Rübenwurzeln dürfen nicht zu stark „geköpft“ werden; andererseits dürfen keine Blattreste sitzen bleiben. Das Blattgewicht muß ebenfalls sofort nach dem Abschneiden festgestellt werden, da beim Liegen auf dem Felde die frischen Blätter abwelken und dadurch an Gewicht verlieren.

Nach der Ertragsfeststellung wird bei Kartoffeln eine etwa 10 kg, bei Rüben eine etwa 15 kg betragende Probe genommen. Die Probe wird genau gewogen (Spalte 2) und in einen Sack mit entsprechender Bezeichnung gebracht. Von den Rüben werden zur Probe nur diejenigen ausgewählt, deren Größe in größerer Anzahl vertreten ist; alle Ausnahmeexemplare, d. h. die außergewöhnlich großen und kleinen, sind von der Probenahme auszuschließen. Fernerhin werden sowohl von den Kartoffeln, als auch von den Rüben jene Pflanzen nicht zur Probe genommen, welche neben Fehlstellen stehen.

Die als Probe genommenen Kartoffeln und Rüben werden mit weichen Bürsten unter Wasser von den anhaftenden Erdteilchen gesäubert, dann auf Drahtthürden gelegt und abtrocknen gelassen. Hierauf wägt man die Probe wieder und erhält so ihr Gewicht frei von Schmutz (Spalte 3). Durch Umrechnung ergibt sich das Erntegewicht der Kartoffeln bzw. Rüben ohne Schmutz (Spalte 4).

Unmittelbar nach der Wägung werden von den gesäuberten Kartoffeln 6000 g und von den Rüben etwa 10—15 Stück weggenommen, um sogleich die Stärke- bzw. Zuckerbestimmung auszuführen.

Außerdem werden zur übrigen Untersuchung von den Kartoffeln genau 1000 g abgewogen (Spalte 5) und getrocknet. Zur beschleunigten Trocknung werden die einzelnen Kartoffeln mit dem Messer eingeschnitten und zwar so tief, daß die einzelnen Scheiben gerade noch zusammenhängend bleiben. Hierauf kommen die Kartoffeln auf eine Drahttürde oder in große Porzellanschalen und werden im Lufttrockenschrank bei 50—60° getrocknet. Nach etwa 3—4 Tagen sind die Kartoffeln genügend getrocknet und haben eine harte Konsistenz erhalten; sie werden nun aus dem Trockenschrank herausgenommen, zur Anziehung der Luftfeuchtigkeit einige Tage lang an offener Luft stehen gelassen und zurückgewogen. Die Wägung ergibt das Gewicht der Probe in lufttrockener Substanz (Spalte 6). Daraus läßt sich das Gewicht der schmutzfreien Ernte in Lufttrockensubstanz berechnen (Spalte 7). Die Probe wird nun in einem Mörser geschrotet, in eine bezeichnete Stöpselflasche gefüllt und bis zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Von den Rüben wird ebenfalls unmittelbar nach der Säuberung und Abtrocknung außer der zur Zuckerbestimmung notwendigen Probe noch eine weitere Durchschnittsprobe zur übrigen chemischen Untersuchung genommen. Zu diesem Zweck schneidet man von einer Anzahl Rüben der ganzen Länge nach je einen Keil heraus, der bis zur Mitte der Rübe reicht und etwa $\frac{1}{8}$ der ganzen Rübe beträgt. Von diesen Keilen wägt man rasch 1000 g ab (Spalte 5). Hierauf werden die Keile in möglichst dünne Scheiben geschnitten, an Fäden oder Drähten aufgehängt und dann im Trockenschrank bei 50—60° getrocknet. Im übrigen verfährt man wie bei den Kartoffeln.

Gras, Klee usw.: Man entnimmt unmittelbar hinter dem Mäher an möglichst vielen Stellen des Schwads Proben und vereinigt sie dann zu einer Durchschnittsprobe. Die Probe wird sofort in einen gewogenen Sack gefüllt und gewogen; sie soll zwischen 8 und 10 kg betragen (siehe Seite 128, Tabelle C, Spalte 2). Der Gesamtertrag des Teilstückes an frischer Pflanzenmasse wird ebenfalls sofort durch Wägung festgestellt; das Gewicht der Probe wird hinzuaddiert (Spalte 1). Nun läßt man die Probe trocknen; man nimmt sie zu diesem Zweck aus dem Sack heraus, bringt sie auf eine dünnmaschige Drahttürde oder andere saubere Unterlage und läßt sie unter häufigerem Wenden an luftigem und sonnigem Ort abtrocknen. Ein längeres Verbleiben der frischen Proben in geschlossenen Säcken ist zu vermeiden, da sich sonst die Grünmasse infolge mangelnden Luftzutritts zersetzt. Nachdem die Probe lufttrocken (Heu) geworden ist, wird sie zurückgewogen (Spalte 3).

Man erhält somit das Gewicht der Probe in Lufttrockensubstanz, woraus sich das Gewicht der gesamten Ernte in Lufttrockensubstanz berechnen läßt (Spalte 4). Von der luftgetrockneten Probe wird je nach den auszuführenden Untersuchungen eine mehr oder weniger große Durchschnittsprobe genommen, fein geschnitten oder in einem Stahlmörser zerstoßen und in einer bezeichneten Stöpselflasche aufbewahrt.

Ist die Probe nicht trocken genug, so bringt man sie verlustlos in den Trockenschrank und trocknet sie bei $50-60^{\circ}$ 3—4 Tage lang, bis sie spröde genug ist, um zerkleinert werden zu können. Alsdann nimmt man die Probe aus dem Trockenschrank heraus, läßt sie einige Tage an offener Luft liegen und wägt zurück. Das nunmehr festgestellte Gewicht gilt als das Gewicht der Probe in Lufttrockensubstanz. Die Probe wird nun klein geschnitten oder in einem Stahlmörser zerkleinert und eine hinreichende Menge davon zur weiteren Untersuchung in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Bestimmung der Trockensubstanz.

Die in der Stöpselflasche aufbewahrte grob geschrotete, zerstoßene oder gehäckselte Probe wird auf einen glatten Papierbogen ausgebreitet und gut durchgemischt.

Nach der Durchmischung werden von der Probe 2—5 g in einem Aluminiumschiffchen abgewogen (siehe Seite 128, Tabelle A, Spalte 10; Tabelle B, Spalte 8; Tabelle C, Spalte 5), in ein mit Deckel verschließbares, vorher gewogenes Wägegläschen oder Aluminiumschälchen gebracht und 3 Stunden lang bei 105° getrocknet. Darauf läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Exsikkator erkalten, verschließt das Wägegläschen oder Aluminiumschälchen mit dem Deckel und wägt. Der Rückstand ergibt die Trockensubstanz (Spalte 11, bzw. Spalte 9, bzw. Spalte 6).

Nachdem man den Gehalt der luftgetrockneten Substanz an Trockensubstanz festgestellt hat, kann man den gesamten Ernteertrag auf Trockensubstanz umrechnen.

Berechnung des Trockensubstanzgehaltes der Lufttrocken- und Frischsubstanz: Für die Berechnung sei das in der Tabelle B angeführte Beispiel zugrunde gelegt.

Es wurden von der luftgetrockneten Substanz abgewogen 5,0 g.

Nach dem Trocknen sind an Trockensubstanz verblieben 4,650 g.

Folglich enthält die Lufttrockensubstanz $\frac{4,65 \cdot 100}{5} = 93,0\%$ Trockensubstanz.

Nun enthalten aber 1000 g Frischsubstanz 282 g Lufttrockensubstanz, also $\frac{282 \cdot 100}{1000} = 28,2\%$ Lufttrockensubstanz.

Somit enthalten 100 g Frischsubstanz = 28,2 g Lufttrockensubstanz
 $\frac{930 \cdot 28,2}{100} = 26,23\%$ Trockensubstanz bzw. 73,77% Wasser.

Zur weiteren chemischen Analyse wird die zur Trockensubstanzbestimmung nur verhältnismäßig grob zerkleinerte Probe auf einer Exzelsiormühle fein gemahlen. Da beim Mahlen infolge der Erwärmung der Mühle häufig ein Wasserverlust der Pflanzensubstanz eintritt, so muß nach dem Mahlen noch einmal der Trockensubstanzgehalt bestimmt werden. Ein etwaiger Wasserverlust ist bei der Berechnung der Analysen zu berücksichtigen (siehe S. 134 u. 137).

Veraschung der Pflanzensubstanz.

Die Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Pflanzensubstanzen kann erst nach der Zerstörung der organischen Stoffe vorgenommen werden. Dies kann entweder auf nassem Wege durch Oxydation mit Salpetersäure und Schwefelsäure oder auf trockenem Wege durch Veraschung geschehen. Es sei hier nur das letztgenannte Verfahren geschildert.

Man bringt die abgewogene Menge der gemahlenen Pflanzensubstanz in eine Platin- oder Porzellanschale und erhitzt über der offenen Flamme eines Pilzbrenners, und zwar zunächst bei kleiner Flamme. Ist die Substanz verkohlt und findet keine Gasentwicklung mehr statt, so steigert man allmählich die Hitze und bedeckt die Schale mit einem Deckel und zwar so, daß ein kleiner Spalt für die Luftzufuhr offen bleibt. Man lasse die Schale nicht zum Glühen kommen, um ein Schmelzen der Asche zu vermeiden und einen Verlust an etwa vorhandenen flüchtigen anorganischen Salzen zu verhindern. Auf diese Weise erhält man für gewöhnlich eine hinreichend kohlefreie Asche. Etwa vorhandene geringe Reste von Kohle stören bei der Bestimmung der anorganischen Bestandteile nicht.

Gelingt die Veraschung jedoch nicht im gewünschten Maße und ist die Asche noch mit zuviel Kohle durchsetzt, so läßt man die Schale erkalten, verreibt den kohligen Rückstand mit einem kleinen Pistill, befeuchtet die Asche vom Schalenrand her mit etwas Wasser, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein und erhitzt von neuem über der offenen Flamme des Pilzbrenners.

Enthält die Asche viel Kieselsäure und phosphorsaure Alkalien, so schmilzt sie leicht und schließt in der Schmelze Kohleteilchen ein, so daß die Verbrennung nur mangelhaft ist. In diesem Falle gibt man zur Asche unter Umrühren mit einem Glasstabe ungefähr 50 ccm heißes Wasser hinzu, filtriert durch ein kleines, möglichst aschefreies Filter in ein kleines Becherglas und wäscht das Filter mehrmals mit

heißem Wasser aus. Dann bringt man das Filter mit dem Rückstand in die zur Veraschung benutzte Schale und verbrennt es vorsichtig über der offenen Flamme. Nach dem Erkalten der Schale gibt man das Filtrat aus dem Becherglase hinzu, spült das Becherglas einige Male mit Wasser nach und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein.

Bestimmung des Sandes.

Die Säuberung der Pflanzen läßt sich für gewöhnlich nicht so gründlich vornehmen, daß nicht doch etwas Sand anhaften bleibt. Es ist infolgedessen nötig, die Sandmenge zu bestimmen und bei der Berechnung des Ertrages und Prozentgehaltes der Pflanzensubstanz an den einzelnen Bestandteilen zu berücksichtigen.

Verfahren: Die in der Pflanzensubstanz enthaltenen metallischen Elemente (Kalium, Natrium, Magnesium, Kalzium, Eisen und Aluminium) bleiben nach der Veraschung in Form von Karbonaten, Phosphaten, Sulfaten, Chloriden und Silikaten zurück. Durch Behandeln der Asche mit Salzsäure werden die Salze gelöst; aus den Silikaten scheidet sich Kieselsäure ab und bildet zusammen mit dem Sand und etwa vorhandenen Kohleteilchen den unlöslichen Rückstand. Nun wird die aus der Pflanze stammende, abgeschiedene Kieselsäure durch Erwärmen mit 5%iger Sodalösung gelöst und vom Sand und den Kohleteilchen abfiltriert. Durch Glühen des Rückstandes wird die Kohle verbrannt, so daß der Sand für sich allein zurückbleibt und durch Wägung bestimmt werden kann.

Ausführung: Man wägt von der lufttrockenen und gemahlene Pflanzensubstanz 5–10 g ab und verascht in der oben beschriebenen Weise. Die erhaltene Asche befeuchtet man vom Rande der Schale her mit Wasser; dann bedeckt man die Schale mit einem durchbohrten Uhrglas und gibt durch die Bohrung unter Hin- und Herneigen der Schale tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu. Nachdem die zuerst lebhafteste Kohlensäureentwicklung beendet ist, gibt man noch einige Tropfen Salzsäure als Überschuß hinzu, spritzt dann das Uhrglas mit Wasser in die Schale ab, setzt unter Umrühren noch etwas heißes Wasser hinzu und erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade. Nun filtriert man durch ein möglichst aschefreies 7 cm-Filter und wäscht mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt. Nach dem Auswaschen bringt man das Filter mit dem Niederschlag in ein mit 50 ccm 5%iger Sodalösung (5 g Na_2CO_3 + 95 g Wasser) beschicktes Bechergläschen und erwärmt unter Umrühren mit dem Glasstabe $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade. Dann sammelt man den Rückstand samt dem zerkochten Filter auf einem 9 cm-Filter und wäscht so lange mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Nun wird das Filter in

einem vorher gewogenen Platintiegel verbrannt und der Rückstand vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Gewichtszunahme des Tiegels gibt die in der angewandten Pflanzensubstanz (5 bzw. 10 g) enthaltene Sandmenge an.

Berechnung der sandfreien Trocken- und Frischsubstanz.

Für die Berechnung sei wieder das in der Tabelle B angeführte Beispiel zugrunde gelegt.

Die gemahlene, lufttrockene Substanz enthalte 94,0% Trockensubstanz (die im Mörser zerstoßene Substanz enthielt 93,0% Trockensubstanz; siehe S. 131) und 1,51% Sand, also $94,0 - 1,51 = 92,49\%$ sandfreie Trockensubstanz.

Somit enthält die Trockensubstanz $\frac{1,51 \cdot 100}{94,0} = 1,61\%$ Sand bzw. $100 - 1,61 = 98,39\%$ sandfreie Trockensubstanz.

Demnach sind in 4,650 g Trockensubstanz (Tabelle B, Spalte 9) $\frac{98,39 \cdot 4,65}{100} = 4,575$ g sandfreie Trockensubstanz vorhanden (Spalte 10).

Die Frischsubstanz enthält 26,23% Trockensubstanz (s. S. 132).

Folglich enthält die Frischsubstanz $\frac{1,61 \cdot 26,23}{100} = 0,42\%$ Sand bzw. $26,23 - 0,42 = 25,81\%$ sandfreie Trockensubstanz.

Aus dem Gehalt der Lufttrockensubstanz an sandfreier Trockensubstanz läßt sich der gesamte Ernteertrag auf sandfreie Trockensubstanz umrechnen (s. Tabelle A, Spalte 13; Tabelle B, Spalte 11; Tabelle C, Spalte 8).

Bestimmung der Phosphorsäure.

Verfahren: Die Pflanzensubstanz wird verascht und zwar unter Zusatz von Kalk, damit der auch in organischer Verbindung vorhandene Phosphor sich der Oxydation nicht entzieht. Dann wird die Kieselsäure durch Eindampfen der Asche mit Salpetersäure abgeschieden. In der von Kieselsäure befreiten salpetersauren Lösung der Asche wird die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und als solches gewogen. Oder man glüht den Niederschlag und bestimmt die Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid. Oder man löst den Ammoniumphosphormolybdatniederschlag in Ammoniak auf, fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamischung und bestimmt sie als Magnesumpyrophosphat.

Ausführung: Man wägt auf einem gewogenen Aluminiumschiffchen 5 g lufttrockene, gemahlene Pflanzensubstanz ab (von Stroh nimmt man 10 g) und bringt die abgewogene Menge verlustlos in eine Platin-

oder Porzellanschale. Alsdann durchfeuchtet man die Pflanzensubstanz unter Umrühren mit einem Glasstabe oder Spatel gleichmäßig mit gesättigtem Kalkwasser, säubert den Glasstab oder Spatel von den anhaftenden Pflanzenteilchen, verdampft, wenn nötig, auf dem siedenden Wasserbade zur Trockene und verascht in bekannter Weise.

Die Asche wird mit Wasser befeuchtet und nach Auflegen eines durchbohrten Uhrglases mit Salpetersäure versetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung gibt man als Überschuß noch einige Tropfen Salpetersäure hinzu, spült dann das Uhrglas mit Wasser in die Schale ab und dampft unter Umrühren mit dem Glasstabe auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockene ein. Hierauf wird der Rückstand noch einmal mit Salpetersäure durchfeuchtet, mit dem Glasstabe durchgerührt, wieder zur Staubtrockene eingedampft und schließlich 1 bis 2 Stunden lang im Trockenschrank bei 110—120° erhitzt. Den Rückstand befeuchtet man wieder mit Salpetersäure, vereibt ihn mit einem Glasstabe, setzt unter Umrühren etwa 50 cem heißes Wasser hinzu und erhitzt ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade. Hierauf spült man den Schaleninhalt in einen 200 cem-Meßkolben, läßt erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt kräftig um. Dann filtriert man durch ein Faltenfilter in einen trockenen Filtrierstutzen.

a) Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat nach N. v. Lorenz.

Vom Filtrat pipettiert man 100 cem, entsprechend 2,5 g Substanz (bei Stroh = 5,0 g) in ein 250 cem-Becherglas, dampft auf 20 cem ein, fügt 30 cem schwefelsäurehaltige Salpetersäure hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden, schwenkt um, fällt mit 50 cem Sulfat-Molybdänlösung und verfährt weiter nach der Lorenzschen Vorschrift (siehe S. 39).

Die Niederschlagsmenge wird mit dem Faktor 0,03295 (nach H. Neubauer mit 0,03270) multipliziert, um die in 2,5 bzw. 5 g lufttrockener Pflanzensubstanz vorhandene Menge an P_2O_5 zu erhalten.

b) Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid.

Vom Filtrat pipettiert man 100 cem in ein 400 cem-Becherglas, erhitzt auf dem Drahtnetz, bis die ersten Kochblasen auftreten, und fällt die Phosphorsäure nach den Angaben auf Seite 38 mit 50 cem Ammoniummolybdatlösung. Man läßt den Niederschlag mindestens 2 Stunden, bei geringen Mengen über Nacht stehen. Dann sammelt

man den Niederschlag in einem gewogenen Platin- oder Porzellan-filtriertiegel, dekantiert und wäscht mit einer Flüssigkeit aus, die 1% Salpetersäure und 5% Ammoniumnitrat enthält. Hierauf glüht man, bis der Niederschlag eine blauschwarze Farbe angenommen hat, und wägt nach dem Erkalten. Nähere Einzelheiten sind auf Seite 38 angegeben.

Durch Multiplizieren des gefundenen Glührückstandes mit dem Faktor 0,03946 erhält man die in 2,5 g lufttrockener Pflanzensubstanz (bzw. in 5 g Stroh) vorhandene P_2O_5 -Menge.

c) Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Man fällt zunächst die Phosphorsäure, wie unter b angegeben ist. Nachdem man genügend lange Zeit stehen ließ, gießt man die über dem gelben Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat stehende klare Flüssigkeit durch ein 7 cm-Filter. Dann dekantiert man den Niederschlag etwa 10 mal mit 20—25 ccm einer Waschflüssigkeit, die 1% Salpetersäure und 5% Ammoniumnitrat enthält. Beim Abgießen und Dekantieren bringt man möglichst wenig Niederschlag aufs Filter, so daß die Hauptmenge im Becherglase zurückbleibt. Das Filtrat bleibt unberücksichtigt. Den Trichter mit dem Filter bringt man auf das Becherglas mit dem Niederschlag zurück und gießt ringsherum auf das Filter $2\frac{1}{2}\%$ iges Ammoniak, bis sich der gelbe Niederschlag auf dem Filter und nach Umschwenken auch im Becherglase vollständig gelöst hat. Alsdann wäscht man das Filter 7—8 mal mit heißem Wasser aus. Die Lösung muß vollständig klar sein.

Darauf wird die Lösung unter Umschwenken des Becherglases mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, indem man so lange tropfenweise Salzsäure hinzusetzt, bis der Molybdänniederschlag eben auszufallen beginnt. Ein etwa entstehender Niederschlag wird mit einigen Tropfen Ammoniak gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung setzt man unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe tropfenweise 20 ccm Magnesiummischung und danach $\frac{1}{3}$ des ganzen Flüssigkeitsvolumens konzentriertes, etwa 25%iges Ammoniak hinzu. Dann läßt man mindestens 4—5 Stunden stehen oder rührt mit einem Rührapparat 30 Minuten lang aus. Schließlich wird der Niederschlag abfiltriert, mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak ausgewaschen, geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen (s. Seite 36).

Die gewogene Niederschlagsmenge mit dem Faktor 0,6379 multipliziert, ergibt die in 2,5 g lufttrockener Pflanzensubstanz (bzw. in 5 g Stroh) enthaltene P_2O_5 -Menge.

Berechnung des Phosphorsäuregehaltes in Prozenten der Lufttrockensubstanz, sandfreien Trockensubstanz und Frischsubstanz.

Die Berechnung sei an einem Beispiel erläutert. Angenommen, es seien in 2,5 g gemahlener, lufttrockener Pflanzensubstanz 0,0193 g P_2O_5 gefunden worden. Folglich enthält die gemahlene, lufttrockene Substanz $\frac{100 \cdot 0,0193}{2,5} = 0,772\% P_2O_5$.

Die gemahlene, lufttrockene Substanz enthalte 92,49% sandfreie Trockensubstanz (siehe S. 134).

Somit enthält die sandfreie Trockensubstanz $\frac{0,772 \cdot 100}{92,49} = 0,772 \cdot 1,081 = 0,834\% P_2O_5$.

Die Frischsubstanz enthalte 25,81% sandfreie Trockensubstanz (siehe S. 134).

Folglich enthält die Frischsubstanz $\frac{0,834 \cdot 25,81}{100}$ (oder $\frac{0,772 \cdot 100}{92,49} \cdot \frac{25,81}{100} = 0,772 \cdot 0,279 = 0,215\% P_2O_5$).

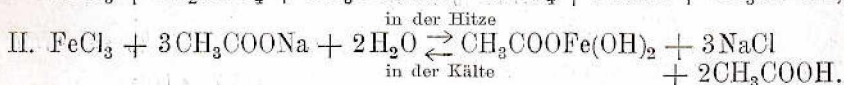
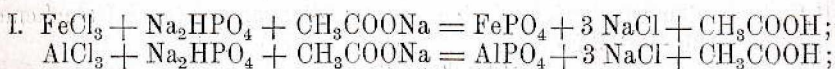
Berechnung der in der Gesamternte enthaltenen Phosphorsäure-Menge.

Aus dem Gehalt der Erntesubstanz an P_2O_5 und dem Ernteertrag läßt sich die in der Gesamternte enthaltene P_2O_5 -Menge berechnen. Natürlich muß für den Prozentgehalt und Ertrag die gleiche Substanz zugrunde gelegt werden; beide Angaben müssen sich also auf Frischsubstanz oder Lufttrockensubstanz oder Trockensubstanz beziehen. Beträgt z. B. der Ernteertrag in sandfreier Trockensubstanz 15,93 kg (Tabelle B, Spalte 11) und der P_2O_5 -Gehalt der sandfreien Trockensubstanz 0,834%, so ist in der Gesamternte $\frac{0,834 \cdot 15,93}{100} = 0,133$ kg P_2O_5 enthalten.

Bestimmung von Kalzium und Magnesium.

Verfahren: Die Pflanzensubstanz wird zunächst verascht. Dann wird aus der Asche Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisen und Aluminium abgeschieden. Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt durch Eindampfen der Asche mit Salzsäure und darauffolgendem Trocknen. Die von Kieselsäure befreite salzsaure Lösung des Rückstandes wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Natrium- oder Ammoniumazetat versetzt. In der essigsauren Lösung fällt die Phosphorsäure als Eisen- und Aluminiumphosphat aus (I). Da aber das in der Pflanze vorhandene Eisen und Aluminium zum Ausfällen sämtlicher Phosphorsäure für gewöhnlich nicht ausreicht,

so versetzt man die Lösung mit einem geringen Überschuß von Eisen(3)-chlorid. Durch Erhitzen der natrium- oder ammoniumazetathaltigen Lösung wird der Eisenüberschuß als basisches Eisenazetat abgeschieden (II). Die Flüssigkeit muß heiß filtriert werden, weil sich das basische Eisenazetat in der Kälte wieder auflöst.



Im Filtrat wird Kalzium als Kalziumoxalat und im Filtrat davon Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Das Kalziumoxalat wird durch Glühen in Kalziumoxyd und dieses mit Schwefelsäure in Kalziumsulfat übergeführt und als solches gewogen. Das Magnesium wird als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht.

Ausführung: Man verascht in der üblichen Weise 20 g der gemahlenen, lufttrockenen Pflanzensubstanz; bei Heu, Senf und dem Stroh der Leguminosen genügen 5—10 g. Nach dem Abkühlen der Schale wird die Asche zunächst mit Wasser befeuchtet und dann nach Auflegen eines durchbohrten Uhrglases tropfenweise mit einem geringen Überschuß konzentrierter Salzsäure versetzt. Hierauf spritzt man das Uhrglas mit Wasser ab und dampft den Schaleninhalt unter Verreiben mit einem Glasstabe auf dem siedenden Wasserbade zur staubigen Trockene ein. Dann befeuchtet man den Rückstand noch einmal mit Salzsäure und dampft wieder zur Trockene ein. Hierauf stellt man die Schale 1—2 Stunden lang in den Trockenschrank bei 110—120°. Nach dem Erkalten gibt man zum Trockenrückstand einige Tropfen Salzsäure, verreibt mit dem Glasstabe, fügt ungefähr 50 ccm heißes Wasser hinzu und läßt die Schale unter häufigem Umrühren etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade stehen. Nun filtriert man durch ein 7 cm-Filter in ein 500 ccm-Becherglas und wäscht das Filter mehrmals mit heißem Wasser aus, bis die letzten Tropfen des Filtrats keine Chlorreaktion mehr zeigen.

Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak so lange neutralisiert, bis eben ein Niederschlag ausfällt; dann wird sie mit einigen Tropfen Essigsäure sauer gemacht, so daß sie ganz schwach danach riecht. Eine etwa bleibende Trübung bleibt unberücksichtigt; sie rührt von Eisen- und Aluminiumphosphat her, während Kalziumphosphat und Magnesiumammoniumphosphat in Essigsäure löslich sind. Nun fügt man ungefähr 5 g Ammonium- oder Natriumazetat zur Flüssigkeit und löst es durch leichtes Schwenken des Glases auf. Die Flüssigkeit muß jetzt infolge Bildung von Eisenazetat eine rotbraune Färbung annehmen.

Ist das nicht der Fall, so ist dies ein Zeichen dafür, daß in der Flüssigkeit kein überschüssiges Eisen vorhanden ist, und es besteht die Gefahr, daß das Eisen zur Fällung der Phosphorsäure nicht ausreicht. Man versetzt infolgedessen die Flüssigkeit tropfenweise mit einer etwa 10%igen Eisenchloridlösung, bis eine deutliche Rotfärbung eintritt. Dann verdünnt man mit heißem Wasser auf etwa 350 cem und läßt auf dem Drahtnetze vorsichtig einige Minuten lang kochen. Dadurch wird das überschüssige Eisen, ebenso etwa noch vorhandenes Aluminium als basisches Azetat ausgefällt. Die heiße Flüssigkeit wird sofort, am besten unter Verwendung eines Heißwasser- oder Dampftrichters, durch ein 11 cm-Filter filtriert. Damit die Flüssigkeit während des Filtrierens nicht erkaltet, stellt man sie auf ein heißes Wasserbad. Niederschlag und Filter werden mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen, dem man etwas Ammonium- oder Natriumazetat hinzugesetzt hat. Beim Filtrieren und Auswaschen ist darauf zu achten, daß der Eisenniederschlag auf dem Filter nicht trocken wird, weil er anderenfalls, sobald er mit Wasser wieder in Berührung kommt, durchs Filter geht.

Das Filtrat, das vollkommen klar sein muß und keine Spur einer rötlichen Farbe zeigen darf, wird auf etwa 200 cem eingedampft. Hierauf wird die Abscheidung und Trennung von Kalzium und Magnesium in der auf Seite 62 angegebenen Weise vorgenommen.

Die Angabe des Kalziums und Magnesiums erfolgt in Prozenten an CaO bzw. MgO der lufttrockenen Pflanzensubstanz bzw. deren Trockensubstanz bzw. Frischsubstanz. Die Berechnung wird in gleicher Weise wie bei der Phosphorsäure (s. S. 137) vorgenommen.

Bestimmung von Kalium und Natrium.

Verfahren: Nach erfolgter Veraschung der Pflanzensubstanz wird die Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure und Trocknung des Rückstandes abgeschieden. Aus dem kieselsäurefreien Substrat wird Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisen, Aluminium, Kalzium und Magnesium entfernt. Die Schwefelsäure fällt man in salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid als Bariumsulfat. Die übrigen Stoffe, mit Ausnahme des Kalziums, werden mit Bariumhydroxyd abgeschieden; dabei fallen Phosphorsäure als Bariumphosphat, Eisen, Aluminium und Magnesium als Hydroxyde aus. Das in Lösung befindliche Barium und Kalzium werden mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat¹⁾ als

1) Das käufliche Ammoniumkarbonat besteht aus Ammoniumbikarbonat und karbaminsaurem Ammoniak. Letzteres geht beim Erwärmen auf 60° C in Ammoniumkarbonat über. Um das Ammoniumbikarbonat in Ammoniumkarbonat zu verwandeln, muß Ammoniak hinzugesetzt werden. Man arbeite deshalb immer in einer mit Ammoniak versetzten Lösung bei höherer Temperatur.

Karbonate ausgefällt. Danach werden die Ammoniumsalze durch Erhitzen der vorher eingedampften Lösung verjagt und die nunmehr allein vorhandenen Alkalien (Kalium und Natrium) durch Eindampfen mit Salzsäure in Chloride übergeführt und nach schwachem Glühen als solche gewogen. Nach dem Wägen wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Kalium als Kaliumhexachloroplateat oder als Kaliumperchlorat bestimmt. Aus der Differenz der Gesamtalkalien und des Kaliums ergibt sich die Menge des Natriums.

Ausführung: Man verascht 11,25 g der gemahlenen, lufttrockenen Pflanzensubstanz und scheidet in bekannter Weise die Kieselsäure ab, indem man die Asche zweimal mit konzentrierter Salzsäure unter häufigem Umrühren zur Trockene eindampft und dann 1—2 Stunden bei 110—120° im Trockenschrank erhitzt. Nachdem man den Rückstand unter Verreiben mit einigen Tropfen Salzsäure und mit ungefähr 50 ccm heißem Wasser aufgenommen und die Schale etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf das siedende Wasserbad gestellt hat, spült man den Inhalt derselben durch einen Trichter in einen 300 ccm-Meßkolben.

Hierauf erhitzt man den Kolben auf dem Drahtnetz zum Sieden, schwenkt ihn, um Siedepunktverzögerungen zu vermeiden, häufiger hin und her und fällt die Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz 5 %iger heißer Bariumchloridlösung aus. Findet augenscheinlich keine Ausfällung mehr statt, so stellt man den Kolben auf das siedende Wasserbad und läßt den Niederschlag sich absetzen. Nachdem man durch nochmalige Zugabe eines Tropfens Bariumchloridlösung von der Vollständigkeit der Schwefelsäurefällung sich überzeugt hat, versetzt man die heiße Flüssigkeit mit Barytwasser oder festem Bariumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Zur Erkennung des Reaktionsumschlages bringt man in die Flüssigkeit ein Stückchen Phenolphthalein- oder Lackmuspapier. Man läßt nun die Flüssigkeit abkühlen, füllt den Kolben mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein Faltenfilter in einen Erlenmeyerkolben oder Filtrierstutzen.

Vom Filtrat mißt man 200 ccm, entsprechend 7,50 g Pflanzensubstanz¹⁾, in einen 300 ccm-Meßkolben, versetzt mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat und erhitzt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem siedenden

1) Streng genommen, entsprechen den 200 ccm nicht 7,5 g, sondern etwas mehr als 7,5 g Pflanzensubstanz, weil die vorhergehenden 300 ccm nicht nur Lösung, sondern auch Niederschlag enthielten. Das Volumen des Niederschlags ist jedoch derart gering im Vergleich zum Flüssigkeitsvolumen, daß der dadurch entstehende Fehler vernachlässigt werden kann. Die Methode des Ausfällens in Meßkolben mit darauffolgender Auffüllung und Entnahme eines aliquoten Teils des Filtrates wird wegen der Zeitersparnis bei technischen Analysen häufig angewandt.

Wasserbade. Hat sich der Barium- und Kalziumkarbonatniederschlag abgesetzt, so prüft man mit einigen Tropfen ammoniakalischer Ammoniumkarbonatlösung, ob noch etwas ausfällt. Ist das nicht der Fall, so läßt man abkühlen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein Faltenfilter in einen Filtrierstutzen.

Vom Filtrat pipettiert man 100 ccm, entsprechend 2,5 g Substanz (bei Korn 200 ccm, entsprechend 5 g Substanz), in eine Platin- oder Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Lufttrockenschrank bei etwa 150° getrocknet. Hierauf verjagt man die Ammoniumsalze durch vorsichtiges und allmählich gesteigertes Erhitzen über der freien Flamme eines Pilzbrenners. Die Schale darf hierbei höchstens schwach rotglühend werden. Entweichen keine weißen Nebel mehr, so nimmt man die Schale mit der Zange und erhitzt auch die Seitenwände, um etwa dort sitzende Ammoniumsalze zu vertreiben¹⁾. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in 5 ccm Wasser auf und fällt die letzten Spuren von Kalzium und Barium durch Versetzen mit einigen Tropfen Ammoniumoxalatlösung und Ammoniak und läßt über Nacht stehen. Nun filtriert man die Lösung von dem etwa vorhandenen Kalzium- und Bariumniederschlag, sowie von den Kohleteilchen, welche von der Verkohlung der im Ammoniak und in den Ammoniumsalzen vorhandenen Pyridinbasen herrühren, durch ein 7 cm-Filter in eine gewogene Platinschale hinein ab. Nachdem das Filter mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen worden ist, dampft man die Lösung in der Schale ein und vertreibt wieder durch Erhitzen die Ammoniumsalze.

Die erkaltete Masse befeuchtet man mit einigen Tropfen Salzsäure, bringt sie auf dem Wasserbade wieder zur Trockene und erhitzt mit kleiner, fächelnder Flamme, jedoch wegen der Flüchtigkeit des Kaliumchlorids nur so stark, daß die Schale nicht oder höchstens gerade zum Glühen kommt. Schließlich läßt man die Schale im Exsikkator erkalten und wägt. Durch nochmaliges Erhitzen und Wägen überzeugt man sich von der Gewichtskonstanz. Die Gewichtszunahme der Schale ergibt die Summe von Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

Nach dem Wägen der Chloralkalien wird das Kalium als Kaliumhexachloroplateat oder Kaliumperchlorat bestimmt. Zu diesem Zweck

1) Soll nur Kalium bestimmt werden, so nimmt man jetzt den Rückstand mit wenig heißem Wasser auf, filtriert die Lösung durch ein 7 cm-Filter von den Kohleteilchen in eine Glas- oder Porzellanschale hinein ab, wäscht mit heißem Wasser aus und scheidet das Kalium durch Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid oder Überchlorsäure als Kaliumhexachloroplateat bzw. Kaliumperchlorat ab.

löst man den Schaleninhalt mit wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit soviel Hexachloroplatesäure (Wasserstoffplatinchlorid) bzw. Überchlorsäure, wie nötig wäre, wenn der ganze Rückstand nur aus Natriumchlorid bestehen würde und fügt noch einen kleinen Überschuß hinzu. Es ist nämlich erforderlich, daß nicht nur das Kalium-, sondern auch das Natriumchlorid in Plateat bzw. Perchlorat übergeführt wird; denn bliebe Natriumchlorid als solches vorhanden, so würde es mit Alkohol ausfallen und zusammen mit dem Kaliumhexachloroplateat bzw. Kaliumperchlorat zur Wägung kommen. Natriumhexachloroplateat und Natriumperchlorat hingegen sind in Alkohol löslich und lassen sich von den entsprechenden, in Alkohol unlöslichen Kalisalzen leicht trennen. Im allgemeinen genügt ein Zusatz von 5 ccm Hexachloroplatesäure bzw. Überchlorsäure. Man dampft den Schaleninhalt auf dem Wasserbade ein und bestimmt das Kalium nach den Angaben auf Seite 65 ff. als Kaliumhexachloroplateat bzw. Kaliumperchlorat.

Berechnung: Angenommen, es seien a g K_2PtCl_6 bzw. b g $KClO_4$ gefunden worden; das entspricht einem Gehalt von $a \cdot 0,1931$ g K_2O bzw. $b \cdot 0,3399$ g K_2O .

Zur Berechnung des Na_2O -Gehaltes muß erst die KCl-Menge berechnet werden, welche der gefundenen K_2O -Menge entspricht. Sind m g K_2O gefunden worden, so entsprechen diese auf Grund der Gleichung:

$$K_2O : 2KCl = m : x, \quad x = m \cdot \frac{2KCl}{K_2O} = m \cdot \frac{149,12}{94,2} = m \cdot 1,5830 \text{ g KCl.}$$

Man erhält infolgedessen die KCl-Menge, indem man die gefundenen a g K_2PtCl_6 bzw. b g $KClO_4$ mit dem Faktor $0,1931 \cdot 1,583 = 0,3056$ bzw. mit dem Faktor $0,3399 \cdot 1,583 = 0,5381$ multipliziert.

Subtrahiert man die berechnete KCl-Menge vom gefundenen Gesamtgewicht beider Chloride, so erhält man die Menge des Chlornatriums und durch Multiplizieren mit 0,5303 die Na_2O -Menge.

Diese Mengen an K_2O und Na_2O sind in 2,5 g (bei Korn in 5,0 g) lufttrockener, gemahlener Pflanzensubstanz enthalten. Durch Multiplizieren mit 40 (bei Korn mit 20) erhält man den Prozentgehalt der lufttrockenen, gemahlenden Pflanzensubstanz an K_2O und Na_2O . Die Umrechnung des Prozentgehaltes auf Trocken- bzw. Frischsubstanz erfolgt in gleicher Weise wie bei der Phosphorsäure.

Bestimmung des Stickstoffs.

Die Bestimmung des Stickstoffs in pflanzlichen Stoffen erfolgt nach dem Verfahren von Kjeldahl (siehe Seite 107 ff.).

Man wägt 2 g der lufttrockenen, gemahlenden Pflanzensubstanz in einen Kjeldahlkolben, setzt 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 1–2 Tropfen Quecksilber (= 1 g) hinzu, schwemmt die Pflanzen-

substanz durch Hin- und Herschwenken des Kolbens in der Schwefelsäure auf und erhitzt etwa 15 Minuten lang über der freien Flamme eines Pilzbrenners, d. h. bis zum Eintritt der Dünflüssigkeit. Als dann nimmt man den Kolben mit einer Zange von der Flamme weg, hält ihn etwas schräg, vom Gesicht abgewandt, und gibt 15—18 g Kaliumsulfat hinzu. Bei Substanzen, die erfahrungsgemäß nicht schäumen, kann das Kaliumsulfat gleich zu Anfang gegeben werden.

Bei Stoffen, welche nach der Zugabe der Schwefelsäure stark schäumen, setze man ein kleines, etwa linsengroßes Stück Paraffin hinzu.

Etwa an den Wänden des Kolbens haftende Kohleteilchen werden während des Aufschließens durch wiederholtes Schwenken des Kolbens heruntergespült.

Nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch etwa 15 Minuten lang fortgesetzt.

Nach Beendigung der Aufschließung läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser und destilliert das Ammoniak nach Zusatz von Kaliumsulfid und einer Messerspitze voll Zinkkörnchen mit Natronlauge in bekannter Weise ab.

Benutzt man einen langhalsigen, nicht zum Destillieren verwendbaren Kolben, so verdünnt man den Kolbeninhalt zunächst mit etwa 50 ccm Wasser, läßt abkühlen und spült die Flüssigkeit unter Benutzung eines Trichters in einen Destillierkolben über.

Das abdestillierte Ammoniak wird in 20—25 ccm einer $\frac{n}{4}$ - oder empirischen, ungefähr $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäurelösung aufgefangen und deren Überschuß mit einer $\frac{n}{4}$ - oder empirischen, ungefähr $\frac{n}{4}$ -Natronlauge zurücktitriert¹⁾.

Aus dem Verbrauch an Schwefelsäure und deren Stickstofftitel läßt sich der Stickstoffgehalt der untersuchten Substanz berechnen.

Durch Multiplizieren des Prozentgehaltes an Stickstoff mit dem Faktor 6,25 erhält man den prozentischen Eiweißgehalt der Substanz, wobei ein Stickstoffgehalt der pflanzlichen Eiweißstoffe von 16% zugrunde gelegt ist.

Beispiel: Angewandt: 2 g Substanz.

Vorgelegt: 20,0 ccm $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäure.

Zur Rücktitration verbraucht: 8,50 ccm $\frac{n}{4}$ -Natronlauge.

1) Die Herstellung der $\frac{n}{4}$ - oder empirischen, ungefähr $\frac{n}{4}$ -Lösungen erfolgt in analoger Weise wie die der $\frac{n}{2}$ - oder empirischen, ungefähr $\frac{n}{2}$ -Lösungen (siehe Seite 85 u. 92).

Somit zur Neutralisation verbraucht: $20,0 - 8,50 = 11,50$ cem $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäure.

1 cem $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäure entspricht 0,0035 g Stickstoff.

Folglich entsprechen 11,50 cem $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäure $11,50 \cdot 0,0035 = 0,04025$ g Stickstoff.

Also sind in 2 g gemahlener, lufttrockener Substanz enthalten 0,04025 g Stickstoff.

Die gemahlene, lufttrockene Substanz enthält somit 2,01 % Stickstoff = $2,01 \cdot 6,25 = 12,56\%$ Eiweiß.

Die Umrechnung auf Frischsubstanz erfolgt in der auf Seite 137 angegebenen Weise.

Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe mit Hilfe der Polarisationsmethode.

Erzeugung von polarisiertem Licht. Polarisationsapparat. Saccharimeter.

Das Licht besteht aus Transversalschwingungen der Ätherteilchen, d. h. aus Schwingungen, welche senkrecht zur Richtung des Lichtstrahles stattfinden. Beim gewöhnlichen natürlichen Licht erfolgen die Schwingungen in allen möglichen Ebenen, die durch den Lichtstrahl gelegt werden können.

Durch bestimmte Mittel, z. B. durch einen Kalkspatkristall, wird der Lichtstrahl doppelt gebrochen, d. h. in zwei Strahlen zerlegt, welche in verschiedenen Richtungen durch den Kristall hindurchgehen. Außerdem finden bei jedem der beiden Lichtstrahlen die Schwingungen der Ätherteilchen nur noch in einer Ebene statt; die Lichtstrahlen sind polarisiert, und zwar stehen die Schwingungsebenen der beiden Lichtstrahlen senkrecht zueinander, d. h. die beiden Lichtstrahlen sind senkrecht zueinander polarisiert. Sägt man nun einen Kalkspatkristall in bestimmter diagonaler Richtung auseinander und kittet die beiden Hälften mit Kanadabalsam wieder zusammen, so geht der eine polarisierte Lichtstrahl ungebrochen hindurch, während der zweite Strahl infolge seines hohen Brechungsindex an der Kanadabalsamschicht total reflektiert und dadurch aus dem Gesichtsfeld entfernt wird. Man bezeichnet ein derartiges Kalkspatprisma als Nicol'sches Prisma oder kurzweg als Nicol. Werden nun zwei Nicol'sche Prismen hintereinander geschaltet, so geht der polarisierte aus dem ersten Nicol ungehindert durch das zweite Nicol, wenn die beiden Prismen parallel zu einander stehen. Das Gesichtsfeld ist dann bei der Durchsicht hell. Dreht man jedoch das zweite Prisma um die Achse des Lichtstrahles, so nimmt die Helligkeit ab, und bei einer Drehung von 90° ,

also bei „gekreuzten“ Nicols, tritt völlige Verdunkelung des Gesichtsfeldes ein, weil nunmehr der vom ersten Nicol kommende Lichtstrahl im zweiten Nicol total reflektiert und aus dem Gesichtsfeld entfernt wird. Das Nicol, durch welches das polarisierte Licht erzeugt wird, nennt man Polarisator, das zweite Nicol, mit dem die Lage der Schwingungsebene festgestellt wird, hat den Namen Analysator.

Mit Hilfe von zwei hintereinander geschalteten Nicols ist man imstande, das Verhalten der Stoffe im polarisierten Licht zu prüfen. Bringt man zwischen die beiden Nicols z. B. eine mit Wasser gefüllte Röhre, so ist bei Parallelstellung der Prismen das Gesichtsfeld hell und bei gekreuzten Nicols dunkel. Nimmt man aber an Stelle von Wasser eine Zuckerlösung, so ist auch bei gekreuzten Nicols das Gesichtsfeld hell; man muß den Analysator nach links oder rechts um einen bestimmten Winkel, den Drehungswinkel, drehen, damit völlige Dunkelheit eintritt. Durch die Zuckerlösung ist das polarisierte Licht also gedreht worden. Die Fähigkeit, polarisiertes Licht zu drehen, ist vielen Stoffen, insbesondere organischen Stoffen eigen. Man bezeichnet solche Stoffe als optisch aktiv und unterscheidet je nach der Drehungsrichtung rechtsdrehende und linksdrehende, je nachdem man den Analysator nach rechts, im Sinne des Uhrzeigers, oder nach links drehen muß, um wieder Dunkelheit zu erzielen. Rechtsdrehende Stoffe werden durch Vorsetzen des Buchstabens d (dexter) vor den Namen, linksdrehende durch ein l (laevus) bezeichnet; der Drehungswinkel wird im ersten Fall durch das positive Vorzeichen, im zweiten Fall durch das negative Vorzeichen versehen.

Die Größe der Drehung oder der Drehungswinkel α ist abhängig:

1. vom Gehalt der durchstrahlten Schicht an optisch wirksamer Substanz;

2. von der Dicke der durchstrahlten Schicht. Der Drehungswinkel ist proportional der Schichtendicke. Als Längeneinheit dient das Dezimeter;

3. von der Wellenlänge des bei der Untersuchung angewandten Lichtes. Die Drehung nimmt zu, wenn die Wellenlänge des Lichtes abnimmt; sie ist also für violettes Licht am stärksten und für rotes Licht am schwächsten. Gewöhnlich beobachtet man bei Lichtstrahlen von der Wellenlänge der Fraunhoferschen Linie D. Man bezeichnet den Drehungswinkel α für die Spektrallinie D als α_D ;

4. von der Temperatur. Als Normaltemperatur gilt 20° C.

Zur Messung des Drehungswinkels optisch aktiver Stoffe dienen Polarisationsapparate. Da es schwer ist, den Punkt größter Helligkeit und Dunkelheit einzustellen, so hat man sogenannte Halbschattenapparate konstruiert, deren optische Einrichtung in Abb. 47 dargestellt ist. Die von der Lichtquelle kommenden Strahlen ge-

langen durch die Blende A' in den Apparat, werden durch die Linse K parallel gerichtet und durch den Polarisator, der aus den Nicols N_1 und N_2 besteht, polarisiert. Das Nicol N_2 ist halb so groß als das Nicol N_1 und bedeckt nur die Hälfte des Gesichtsfeldes, so daß seine Kante in der Mitte des Gesichtsfeldes als feiner Strich zum Vorschein kommt. Außerdem sind die beiden Nicols in ihren Schwingungsebenen um einen kleinen Winkel gegeneinander gedreht. Die Blende D bildet den Abschluß des Polarisators. Dann folgt ein Zwischenraum zur

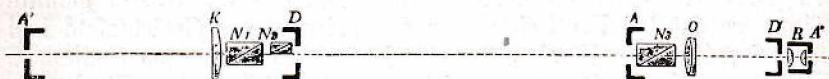
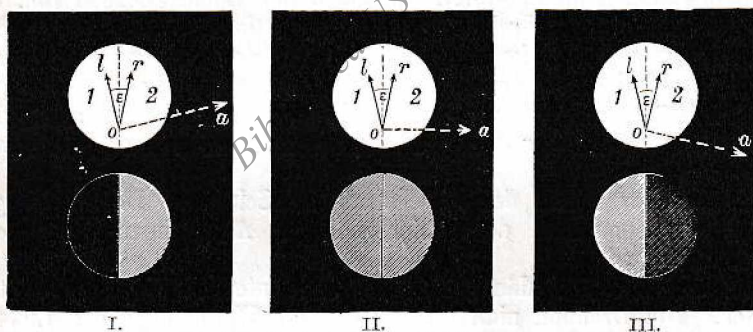


Abb. 47. Optische Einrichtung eines Halbschattenapparates.

Einschaltung der Beobachtungsröhre. Im Anschluß daran befindet sich die Analysator- oder Meßvorrichtung, bestehend aus der Blende A , dem Nicol N_3 und dem kleinen Fernrohr OR . Die Analysatorvorrichtung kann um ihre Längsachse meßbar gedreht werden.

Die Beleuchtungslinse K entwirft von der vor der Blende A' stehenden Flamme ein Bild auf das Fernrohrobjektiv O . Das Fernrohr OR ist scharf auf die Polarisationsblende D , welche das Gesichtsfeld begrenzt, eingestellt.



I. II. III.

Abb. 48. Gesichtsfeld eines Halbschattenapparates.

Durch die Nicols N_1 und N_2 wird das Gesichtsfeld in zwei Hälften, 1 und 2, die photometrischen Vergleichsfelder, geteilt, welche in den Figuren I, II und III der Abb. 48 gezeichnet sind. oa = Schwingungsrichtung des Analysatornicols N_3 ; ol = Schwingungsrichtung des Polarisatornicols N_1 und or = Schwingungsrichtung des Polarisatornicols N_2 . Die Schwingungsrichtungen ol des Feldes 1 und or des Feldes 2 bilden einen kleinen Winkel ε , den sog. Halbschatten, miteinander. Wird nun das Analysatornicol N_3 so gedreht, daß seine Schwingungsrichtung oa

senkrecht zur Schwingungsrichtung $o l$ des Nicols N_1 steht, so werden die durch N_1 hindurchgehenden Lichtstrahlen ausgelöscht; das Feld 1 erscheint dunkel. Das Feld 2 hingegen erscheint aufgehell, weil die Schwingungsrichtung $o r$ des durch Nicol N_2 hindurchgehenden Lichtes einen kleineren als rechten Winkel mit der Schwingungsrichtung $o a$ des Analysatornicols bildet (I). Dreht man das Analysatornicol N_3 so weit, daß seine Schwingungsrichtung $o a$ senkrecht zur Schwingungsrichtung $o r$ des Nicols N_2 steht, so wird die rechte Gesichtshälfte dunkel, während die linke Hälfte hell erscheint (III). Dreht man von dieser Stellung aus das Analysatornicol N_3 etwas zurück, so findet man eine Stellung, bei welcher beide Hälften des Gesichtsfeldes in geringer, aber gleicher Helligkeit erscheinen (II). Diese Stellung

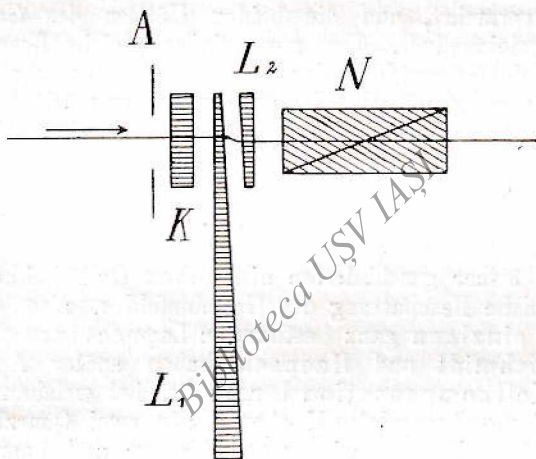


Abb. 49. Einfache Quarzkeilkompensation.

gleich schwacher Beleuchtung der beiden Vergleichsfelder („Halbschatten- oder Gleichschattenstellung“) dient als Nullpunktstellung bei der Messung.

Zur Bestimmung des Zuckergehaltes von Lösungen bedient man sich eines besonders konstruierten Polarisationsapparates, des Saccharimeters, d. i. ein Halbschattenapparat von der Firma Franz Schmidt und Haensch, Berlin. Während bei den gewöhnlichen Halbschattenapparaten die Drehung der Polarisationsebene durch Nachdrehen des Analysators bestimmt wird, steht beim Saccharimeter das Analysatornicol (Abb. 49. N) fest. Die Drehung der Zuckerlösung wird mit Hilfe einer von N. Soleil konstruierten Quarzplattenkompensation bestimmt. Quarz kommt in einer rechtsdrehenden und in einer links-

drehenden Form vor. Der vom Polarisator kommende Lichtstrahl trifft zunächst eine Quarzplatte K von beliebiger Dicke und Drehrichtung, z. B. Rechtsdrehung. Hinter dieser Platte liegen zwei keilförmig zugeschnittene, verschieden lange Quarzplatten L_1 und L_2 , deren Drehrichtung derjenigen der Platte K entgegengesetzt, in unserem Beispiel also linksdrehend ist. Der kleinere Keil L_2 ist feststehend, während der größere L_1 längs der Diagonalfäche gegen ihn verschiebbar ist. Ist der Keil L_1 soweit verschoben, daß die Gesamtdicke von L_1 und L_2 gleich der Dicke von K ist, so heben sich die entgegengesetzt gerichteten Drehungen auf, so daß der gesamte Quarzplattenkompensator gewissermaßen ausgeschaltet ist; das ist die Nullpunktslage des Kompensators. Bringt man nun z. B. eine rechtsdrehende Zuckerlösung in das Saccharimeter, so wird die Drehung nach rechts vermehrt, und die beiden Hälften des Gesichtsfeldes erscheinen ungleich hell. Um nun wieder gleiche Beschattung zu erzeugen, muß die Gesamtdicke der linksdrehenden Quarzkeile L_1 und L_2 durch Verschieben des Keiles L_1 um so viel verstärkt werden, daß ihre Linksdrehung ebenso groß ist wie die Rechtsdrehung des Zuckers. Die Bewegung des Keiles L_1 erfolgt mittels eines gezahnten Triebes durch einen Knopf. Die Größe der Drehung kann an einer mit dem beweglichen Keil verbundenen Skala durch ein Fernrohr mit Hilfe eines Nonius abgelesen werden.

Bei der bisher geschilderten einfachen Quarzkeilkompensation läßt sich gleiche Beschattung des Gesichtsfeldes, also die Nullage, nur bei einer einzigen ganz bestimmten Lage des beweglichen Keiles erreichen. Schmidt und Haensch haben später Apparate mit doppelter Keilkompensation hergestellt, bei welchen die rechtsdrehende einfache Quarzplatte K ebenfalls in zwei Quarzkeile zerlegt ist. Der größere Keil ist wieder verschiebbar und kann durch ein besonderes Triebrad mit Hilfe eines Knopfes bewegt werden. Jeder der beweglichen Keile ist mit einer besonderen Skala verbunden, so daß bei doppelter Quarzkeilkompensation zwei Skalen vorhanden sind, eine obere, die sog. „Arbeitsskala“, und eine untere, die „Kontrollskala“. Bei der doppelten Quarzkeilkompensation kann durch angemessene Verschiebungen für jede Lage des einen beweglichen Keils eine bestimmte Lage des anderen beweglichen Keils gefunden werden, bei welcher die Gesamtdrehung $= 0$, also gleiche Beschattung erreicht wird. Stellt man den Nonius-Nullstrich des Arbeitskeiles auf den Teilstrich 0 bzw. 10 bzw. 20 bzw. 30 usw. seiner Skala ein, so muß Gleichartigkeit des Gesichtsfeldes eintreten, wenn der Nonius des Kontrollkeiles ebenfalls auf dem Teilstrich 0 bzw. 10 bzw. 20 bzw. 30 usw. seiner Skala steht. Man kann also mit Hilfe des Kontrollkeiles die Gleichmäßigkeit der Arbeitsskala kontrollieren.

Ein Saccharimeter mit einfacher Quarzkeilkompensation ist in der Abb. 50 dargestellt. Die von der Lichtquelle kommenden Strahlen treten zunächst in das Rohrstück B ein, welches ein mit Kaliumbichromat gefülltes Strahlenfilter und eine Sammellinse enthält. Durch den Polarisator P wird das Licht polarisiert. Dann durchläuft das polarisierte Licht die mit Zuckerlösung gefüllte Beobachtungsröhre, welche in einer mit aufklappbarem Deckel versehenen Röhre liegt. Im Schutzgehäuse S befindet sich die Quarzkeilkompensation mit der Ableseskala und dem Nonius. Die Bewegung des Quarzkeiles und der damit verbundenen Skala erfolgt mittels des mit einem Knopf

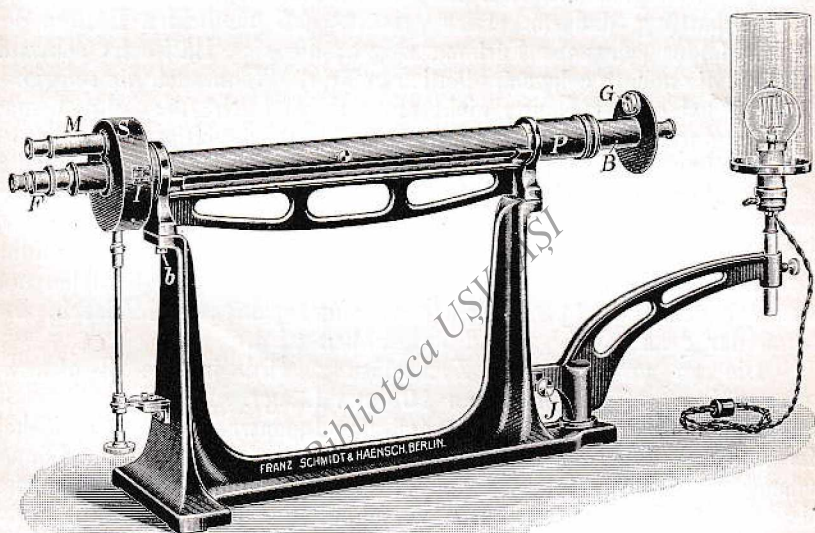


Abb. 50. Saccharimeter mit einfacher Quarzkeilkompensation von Franz Schmidt & Haensch.

versehenen Triebes. Die am Schutzgehäuse sich anschließende Röhre enthält den feststehenden Analysator und das Fernrohr F; mit dem letzteren stellt man das Gesichtsfeld scharf ein. Skala und Nonius werden mit dem Fernrohr M abgelesen; ihre Beleuchtung geschieht von der Lichtquelle aus, deren Strahlen durch das in einen Blendschirm eingesetzte Glasprisma G parallel gerichtet werden und durch ein auf der Hinterseite des Schutzgehäuses S befindliches Fenster auf die Skala und den Nonius treffen. Unterhalb des Schiebeplättchens I liegt ein Vierkant, der mittels eines Schlüssels dahin verstellt werden kann, daß der Nullstrich der Skala mit dem des Nonius eine Linie bildet.

Das Saccharimeter ist so eingerichtet, daß man gewöhnliches Licht anwenden kann und nicht an die Anwendung einer bestimmten Lichtquelle gebunden ist. Es ist sowohl brauchbar bei Beleuchtung mit dem gelben, homogenen Licht einer Natriumflamme, als auch mit dem gewöhnlichen weißen Licht der üblichen Beleuchtungskörper (Glühlicht, elektrisches Licht, Petroleumlampe usw.); die Lichtquelle muß nur stark genug sein. Die Natriumflamme erzeugt man durch Einbringung eines mit Kochsalz behafteten Platindrahtes in eine nicht leuchtende Bunsenflamme. Man stelle die Lichtquelle 150 mm vor dem Apparat auf; bei neuen Apparaten ist die Lichtquelle an einem drehbaren Arm festgemacht. Bei der Polarisation von Zuckerlösungen wird die Beschattung dadurch etwas gestört, daß die beiden Hälften des Gesichtsfeldes schwache Färbung zeigen; die eine Hälfte ist schwach gelblich, die andere schwach bläulich gefärbt. Wenn auch die schwache Färbung bei einiger Übung nicht mehr störend wirkt, so kann man sie doch durch Einschaltung eines Strahlenfilters beseitigen. Zu diesem Zweck füllt man eine kleine, 1,5 cm lange Röhre, welche gewöhnlich mit dem Apparat geliefert wird, mit einer 6%igen Lösung von Kaliumbichromat und schaltet sie im Rohrstück B ein; ist die Röhre 3 cm lang, so nimmt man eine 3%ige Bichromatlösung. Das Kaliumbichromat absorbiert die grünen, blauen und violetten Strahlen und läßt nur gelbes Licht (D-Linie des Sonnenspektrums) hindurch, wodurch der genannte Übelstand aufgehoben wird.

Die zu untersuchende Zuckerlösung wird in die Beobachtungsröhre gefüllt von genau 200 mm Länge. Die Röhre besteht aus Glas oder aus Messing mit polierter Innenwand. Die Endflächen der Röhre müssen sorgfältig eben und genau senkrecht zur Längsachse geschliffen sein. Röhren mit beschädigten Endflächen dürfen nicht verwendet werden. Der Verschluß der Röhren erfolgt durch plangeschliffene Glasplatten, sog. Deckgläser, welche entweder durch Schraubenköpfe oder durch aufschiebbare, federnde Deckhülsen, den sog. Landoltschen Verschluß, angedrückt werden. Die Deckgläser dürfen nicht stark angepreßt werden, weil bei starkem Druck das Glas selbst leicht doppelbrechend wird und die Genauigkeit der Messung beeinflusst.

Vor dem Gebrauch sind die Röhren gründlich zu spülen, indem man mittels eines passenden Holzstabes einen nassen Leinen-, Watte- oder Papierbausch durch die Röhre schiebt und danach noch einige Male mit Wasser nachspült. Auch die Deckgläser müssen blank geputzt sein und dürfen keine trüben Stellen oder Schrammen zeigen.

Nach sorgfältigem Trocknen füllt man die Röhre. Man schließt zu diesem Zweck die Röhre an dem einen Ende und füllt sie mit der Zuckerlösung, so daß sich eine flache Kuppe über den

Rand erhebt. Hierauf schiebt man von der Seite her die zweite Platte und streift dadurch die überstehende Flüssigkeit ab, so daß keine Luftblase in die Röhre gelangt. Ist das Überschieben des Deckglases das erste Mal nicht befriedigend gelungen, so muß es wiederholt werden, nachdem man das Deckgläschen wieder geputzt und getrocknet und die Kuppe der Zuckerlösung durch Hinzufügen einiger Tropfen der Flüssigkeit erneuert hat.

Die Unbequemlichkeit des Füllens wird bei den von Franz Schmidt und Haensch hergestellten Beobachtungsröhren mit einseitiger Erweiterung vermieden (Abb. 51). Die in der Abbildung auf der rechten Seite befindliche Erweiterung dient zur Aufnahme einer Luftblase, ohne daß die letztere bei der Beobachtung stört. Die Füllung der Röhre erfolgt von der der Erweiterung entgegengesetzten Seite, also am engen Ende derart, daß die Flüssigkeit den äußersten Rand nicht ganz erreicht. Nun legt man das kleine Deckglas auf und verschraubt die Röhre. Die dann mit eingeschlossene Luft tritt nach dem Umwenden der Röhre in Form einer Blase (a) in den erweiterten Raum, ohne die freie Durchsicht zu hindern.



Abb. 51. Beobachtungsröhre mit einseitiger Erweiterung.

Nachdem das Rohr gefüllt ist, wird es außen gesäubert. Dann hält man es gegen das Licht und überzeugt sich, ob das Gesichtsfeld kreisrund erscheint und ob insbesondere keine Gummitheile des zur Milderung der Pressung des Deckgläschens eingelegten Gummiringes über den inneren Rand der Verschlußkapsel hervorragen.

Da das Drehungsvermögen einer Lösung durch die Temperatur beeinflusst wird, so ist darauf zu achten, daß die Lösung eine Temperatur von 20°C hat und auch während der Beobachtung beibehält, d. i. jene Temperatur, für welche die Skala geeicht ist.

Die Bestimmung der Drehung wird in einem verdunkelten Raum vorgenommen. Vor dem Gebrauch des Saccharimeters stellt man mit Hilfe des Fernrohres F das mit dem Licht erleuchtete Gesichtsfeld so ein, daß der das Gesichtsfeld senkrecht teilende Strich dem Auge vollständig klar und scharf erscheint. Diese Einstellung geschieht ohne oder mit ungefüllter Beobachtungsröhre. Alsdann bringt man die beiden Gesichtsfelder auf gleiche Helligkeit, indem man den im Schutzgehäuse S befindlichen Quarzkeil mit Hilfe des mit einem Knopf versehenen Triebes bewegt. Nun liest man durch das Fernrohr M die Skala mit Hilfe seines Nonius ab.

Es fällt für gewöhnlich der Nullstrich des Nonius mit dem Nullstrich der Skala zusammen (Abb. 52). Ist das nicht der Fall, so muß bei allen späteren Untersuchungen eine entsprechende Korrektur in Rechnung gesetzt werden. Liegt z. B. bei gleicher Helligkeit des Gesichtsfeldes der Nullstrich der Skala 0,15 Teilstriche nach rechts vom Nullstrich des Nonius, so ist der bei der folgenden Rohrzuckeruntersuchung (Rohrzucker dreht nach rechts) gefundene Drehungsbetrag um 0,15 Teilstriche zu vermindern. Liegt die Abweichung 0,15 Teilstriche nach links, so würde der Drehungsbetrag um 0,15 Teilstriche zu niedrig ausfallen; infolgedessen muß er um 0,15 Teilstriche erhöht werden. Um keine Korrektur vornehmen zu brauchen, kann man den Nonius der Skala mittels eines jedem Saccharimeter beigegebenen Vierkantschlüssels verstellen, indem man den Schlüssel über den vom Beobachter aus rechts am Apparat befindlichen und mittels eines Schiebeplättchens (Abb. 50, I) geschützten, hervorstehenden Vier-

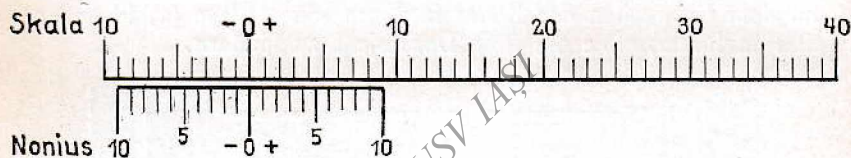


Abb. 52.

Stellung der Skala zum Nonius ohne Zuckerlösung (Nullpunktsstellung).

kant steckt und so lange dreht, bis der Nullstrich der Skala mit dem Nullstrich des Nonius eine Linie bildet.

Man begnüge sich nicht mit einer Einstellung, sondern mache in Zwischenräumen von 20—40 Sekunden mehrere Einstellungen und berechne daraus das Mittel. Dabei ist es zweckmäßig, die Einstellungen gleich oft von links und rechts her vorzunehmen.

Nachdem die Einstellung des Apparates stattgefunden hat, wird das Beobachtungsrohr mit der Zuckerlösung in den Apparat gelegt und mit Hilfe des Triebrades der Quarzkeil so lange verschoben, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes wieder gleiche Helligkeit aufweisen. Die Größe der Drehung wird dann an der Skala abgelesen. In der Abb. 53 liegt der Nullstrich des Nonius zwischen dem 19. und 20. Teilstrich der Skala; von den Strichen rechts vom Nullpunkt des Nonius fällt der 5. mit einem Teilstrich der Skala zusammen; also ist die Ablesung $19 + 0,5 = 19,5^\circ$.

Bei Saccharimetern mit doppelter Quarzkeilkompensation stellt man zunächst durch Drehung des einen Triebrades den Nullstrich der unteren Skala („Kontrollskala“) auf den Nullstrich seines Nonius ein

und behält diese Stellung für die folgenden Beobachtungen bei. Alsdann dreht man mit Hilfe des anderen, gewöhnlich längeren Triebes den Arbeitskeil so lange, bis die beiden Gesichtsfelder gleich hell erscheinen. Es muß nun der Nullstrich der oberen „Arbeitsskala“ mit dem Nullstrich seines Nonius eine Linie bilden. Eine etwaige Abweichung setzt man bei den folgenden Ablesungen wie oben in Rechnung, sofern man nicht eine Korrektur mit dem Vierkantschlüssel vornehmen will. Alsdann legt man die Beobachtungsröhre mit der Zuckerlösung in den Apparat und dreht nun ohne Veränderung des Kontrollkeiles den Arbeitskeil mit Hilfe des längeren Triebes so lange, bis die beiden Gesichtsfelder wieder auf gleiche Helligkeit eingestellt sind. Die Größe der Drehung wird an der oberen Arbeitsskala abgelesen.

Die Eichung der Skala beim Saccharimeter ist rein empirisch nach dem Vorgange von Ventzke. Wenn man 26,0 g Rohrzucker

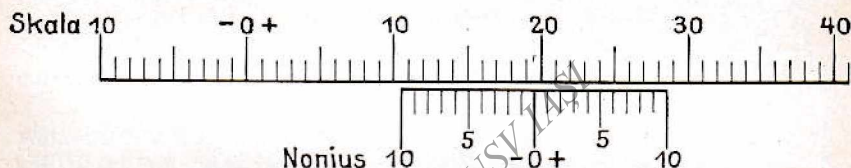


Abb. 53.

Stellung der Skala zum Nonius mit Zuckerlösung.

in Wasser von 20° zu 100 ccm auflöst und in einer 200 mm langen Röhre polarisiert, so zeigt die Skala eine Ablenkung von 100° an. Man bezeichnet die Grade als Ventzke-Grade. Jeder Grad der Skala entspricht somit einem Zuckergehalt von 0,26 g. Wägt man nun von einem rohzuckerhaltigen Stoff genau 26,0 g ab, löst in Wasser von 20° C zu 100 ccm auf und bestimmt in einem 200 mm langen Rohr bei 20° die Drehung, so erhält man einen Drehungsbetrag von 100°, wenn der Stoff zu 100 % aus Rohrzucker besteht. Beträgt der Drehungswinkel aber z. B. 87,3°, so entsprechen die abgelesenen 87,3° einer Zuckermenge von 87,3 · 0,26 g. Somit berechnet sich der Prozentgehalt x der rohzuckerhaltigen Substanz aus der Gleichung: $26,0 : 87,3 \cdot 0,26 = 100 : x$; $x = \frac{87,3 \cdot 0,26 \cdot 100}{26,0} = 87,3\%$.

Wenn man also von einem rohzuckerhaltigen Stoff genau 26,0 g abwägt, in Wasser von 20° C in einem 100 ccm-Meßkolben löst, bis zur Marke auffüllt, gut mischt, wenn nötig filtriert, und unter Benutzung eines 200 mm-Rohres polarisiert, so geben die abgelesenen Grade Ventzke

ohne weiteres den Prozentgehalt des Stoffes an Rohrzucker an. Man bezeichnet die Gewichtsmenge von 26,0 g eines rohrzuckerhaltigen Stoffes als das Normalgewicht für das mit Ventzkescher Skaleneinteilung versehene Saccharimeter.

Bestimmung des Zuckers nach A. Herzfeld.

Verfahren: Der aus den Rüben hergestellte Brei wird mit Wasser unter gleichzeitiger Erwärmung ausgelaugt und die dabei entstehende Zuckerflüssigkeit mit Bleiessig (basisch essigsäurem Blei) geklärt, filtriert und polarisiert. Der Zusatz von Bleiessig beeinflusst die Drehung der Zuckerlösung nicht; er hat den Zweck, den größten Teil der die Zuckerlösung häufig verunreinigenden organischen Stoffe, insbesondere Eiweißstoffe, in Form von Bleisalzen auszufällen und dadurch die Lösung zu klären.

Die Zuckerrübe enthält 10—20 % Zucker und mehr. Während vor 40 Jahren Rüben mit 13—14 % Zucker als normal galten, haben die jetzigen hochgezüchteten Rübensorten einen durchschnittlichen Zuckergehalt von 17—19 %.



Abb. 54.
Metallbecher zur
Zuckerbestimmung
nach
A. Herzfeld.

Ausführung: Man verwendet zur Bestimmung eine größere Zahl gewaschener Rüben, etwa 10 bis 15 Stück. Die Untersuchung wird sofort nach der Ernte ausgeführt, nachdem die Rüben gewaschen und abgetrocknet sind. Denn infolge längeren Liegenlassens verlieren die Rüben erhebliche Mengen an Wasser, wodurch ihr Saft konzentrierter und zuckerreicher wird. Zur Untersuchung werden die Rüben der Länge nach in 4—8 Keile zerlegt; dann wird von jeder Rübe die gleiche Anzahl Keile mit einem Küchenreibeisen oder einer Kartoffelreibmaschine zu einem Brei zerrieben und dieser, ohne daß ein Saftverlust eintritt, in einer Porzellanschale aufgefangen. Zur Breiengewinnung werden auch Apparate, wie Bohrmaschinen, Pressen u. a. m. benutzt.

Der Brei wird gut durcheinander gerührt und sofort der Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zweck wird auf einer Wägeschale das Normalgewicht des Rübenbreis = 26,0 g abgewogen und samt Wägeschale in einen Metallbecher gebracht. Metallbecher und Wägeschale werden von der Firma Jakob Ravené Söhne, Berlin, Wallstraße 5/8 hergestellt. Der Becher (Abb. 54) besteht aus vernickeltem Eisenblech und besitzt einen Bodendurchmesser von 6 cm, eine Höhe bis zum Einschnitt von 11 cm und einen Halsdurchmesser von 4 cm.

Zum Verschuß dient ein einfacher, gut passender Korkstopfen, der zweckmäßig mit Stanniol umkleidet wird. Die Wägeschale ist so eingerichtet, daß sie gerade das Normalgewicht des Rübenbreies faßt und mit Leichtigkeit samt der abgewogenen Substanz in den Becher eingeführt werden kann.

Nachdem man die abgewogene Substanz samt Wägeschale in den Becher gebracht hat, gibt man genau 177 ccm eines Gemisches von Bleiessig und Wasser hinzu. (Das Gemisch wird hergestellt aus 5 Raumteilen Bleiessig und 100 Raumteilen destilliertem Wasser.) Hierauf wird der Metallbecher sofort geschlossen. Nun schüttelt man kräftig durch und setzt den Metallbecher in ein vorher auf 75—80° C angewärmtes Wasserbad, so daß er bis zum Halse im Wasser steht, worin er unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde verbleibt. Es ist notwendig, den Verschuß des Bechers zu Beginn zur Verminderung des inneren Druckes ein oder mehrere Male zu lüften. Nach Ablauf der halbstündigen Erwärmung wird der verschlossene Becher durch Einsetzen in kaltes Wasser oder mit fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Schließlich wird der Inhalt filtriert und unter Verwendung eines 200 mm-Rohres im Saccharimeter polarisiert¹⁾.

Die Zahl der angewandten Menge von 177 ccm bleiessighaltigem Wasser erklärt sich dadurch, daß 26,0 g Rübenbrei im Durchschnitt 23 ccm Saft enthalten, so daß das gesamte Flüssigkeitsvolumen 200 ccm beträgt.

Da somit das Normalgewicht von 26,0 g auf 200 ccm verteilt ist, so sind bei Benutzung eines 200 mm-Rohres die abgelesenen Ventzkegrade zu verdoppeln, um die Prozente Zucker in der Rübe zu erhalten. Bei Anwendung eines 400 mm-Rohres liest man ohne weiteres die Zuckerprocente ab.

1) Man kann zur Bestimmung des Rohrzuckers auch Polarisationsapparate mit Kreisteilung anwenden. Die Berechnung gestaltet sich dann, den Angaben auf Seite 188 entsprechend, folgendermaßen: Die Zuckermenge in 100 ccm

Lösung = $\frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}$, worin α der beobachtete Drehungswinkel in Kreisgraden,

l die Länge der Beobachtungsröhre in Dezimetern und $[\alpha]_D^{20}$ das spezifische Drehungsvermögen ist. Für Rohrzucker ist $[\alpha]_D^{20} = +66,5$. Ist $l = 2$ dm,

so beträgt der Zuckergehalt in 100 ccm Lösung: $\frac{\alpha \cdot 100}{66,5 \cdot 2} = 0,752 \cdot \alpha$. Sind nun

26,0 g Rübenbrei auf 200 ccm Flüssigkeit, also 13 g auf 100 ccm angewandt worden, so sind in 13 g Substanz $0,752 \cdot \alpha$ g Rohrzucker, folglich in 100 g

Substanz $\frac{0,752 \cdot \alpha \cdot 100}{13} = 5,785 \cdot \alpha$ g Rohrzucker enthalten. Die Rüben ent-

halten also $5,785 \cdot \alpha$ % Zucker. Bei Verwendung von Polarisationsapparaten mit Kreisteilung und einer Beobachtungsröhre von 200 mm erhält man also unter den angegebenen Arbeitsvorschriften den Prozentgehalt der Rüben an Zucker, indem man den abgelesenen Drehungswinkel mit 5,785 multipliziert.

Herstellung von Bleiessig: 3 Teile neutrales Bleiazetat (30 g) werden mit 1 Teil kohlendioxidfrier Bleiglätte (10 g) innig gemischt und unter Zusatz von 0,5 Teilen Wasser (5 ccm) im bedeckten Gefäße auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs gelbliche Mischung zu einer gleichmäßigen weißen oder rötlichweißen Masse zusammengeschmolzen ist. Dann fügt man unter Umrühren allmählich 9,5 Teile Wasser (95 ccm) hinzu und läßt im verschlossenen Gefäße 12 Stunden lang an einem warmen Ort unter bisweiligem Umschütteln stehen. Hierauf filtriert man und bewahrt das Filtrat zum Schutze gegen die Kohlensäure der Luft in einer gut verschlossenen Flasche auf; am zweckmäßigsten setzt man auf die Öffnung der Flasche einen durchbohrten Stopfen, der ein mit Natronkalk gefülltes Rohr trägt.

Für die Zuckerbestimmung wird der Bleiessig in dem oben angegebenen Verhältnis mit Wasser verdünnt.

Bestimmung des Wassergehaltes der Zuckerrüben.

Soll bei Zuckerrüben neben dem Wasser- nur noch der Zuckergehalt (und nicht die Menge der anorganischen Bestandteile) bestimmt werden, so führt man die Wasserbestimmung nicht wie auf Seite 130 u. 131 angegeben ist, sondern folgendermaßen aus:

Man wägt 10—15 g Rübenbrei rasch in eine flache Porzellanschale, deren Gewicht einschließlich eines kleinen Glasstabes festgestellt ist. Das Porzellanschälchen soll zweckmäßig ungefähr einen Durchmesser von 8,5 cm und eine Tiefe von 2,3 cm haben. Den abgewogenen Rübenbrei breitet man in der Schale möglichst flach aus und trocknet zunächst etwa 2 Stunden bei 50—60°. Die halbtrockene Masse wird dann mit dem Glasstabe gründlich gemischt, so daß keine Klümpchen mehr vorhanden sind, und nun bei 105—110° C im Trockenschrank bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Man kann die Trocknung als beendet betrachten, wenn zwei aufeinander folgende Wägungen sich um nicht mehr als 5 mg voneinander unterscheiden.

Da der auszutrocknende Brei oberflächlich leicht zu einer harten Kruste eintrocknet, welche die Feuchtigkeit aus den darunter liegenden Substansteilen nicht entweichen läßt, so ist es zweckmäßig, in folgender Weise zu verfahren: Man wägt in die Schale zuerst etwa 50 g reinen, ausgeglühten, groben Quarzsand, legt ein Glasstäbchen hinzu und trocknet im Trockenschrank bei 105—110° C bis zur Gewichtsbeständigkeit. Alsdann wägt man 10—15 g vom Rübenbrei hinzu, vermischt mit Hilfe des Glasstäbchens den Brei mit dem Sande und verleiht ihm dadurch eine für das Austrocknen günstige große Oberfläche. Schließlich trocknet man das Ganze in der oben angegebenen Weise bis zur Gewichtsbeständigkeit. Der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt der Rübe.

Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffel durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht der Kartoffel steht in bestimmter Beziehung zu ihrem Trockensubstanz- und Stärkegehalt. Mit dem Gehalt an Trockensubstanz steigt das spezifische Gewicht der Kartoffel. Außerdem haben Untersuchungen von M. Maercker ergeben, daß zwischen dem Trockensubstanz- und Stärkegehalt ein fester Unterschied besteht; der Stärkegehalt ist durchschnittlich um 5,752 geringer als der Gehalt an Trockensubstanz. Auf Grund dieser Feststellungen haben Maercker, Behrend und Morgen eine Tabelle (siehe Seite 159) berechnet, nach der man aus dem gefundenen spezifischen Gewicht der Kartoffel den Gehalt an Trockensubstanz und Stärke ablesen kann.

Die Bestimmung des Stärkegehaltes mit Hilfe des spezifischen Gewichtes kann keinen Anspruch auf vollständige Genauigkeit machen. Die ermittelten Werte können um 1 bis 2% vom wirklichen Stärkegehalt abweichen. Trotzdem ist die Methode dort von unentbehrlichem Wert, wo es sich darum handelt, die Güte der Kartoffeln in kurzer Zeit zu beurteilen.

Der Stärkegehalt der Kartoffeln schwankt zwischen 10 und 30%; als mittlerer Stärkegehalt gilt 18%.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Kartoffeln geschieht durch folgende Appare:

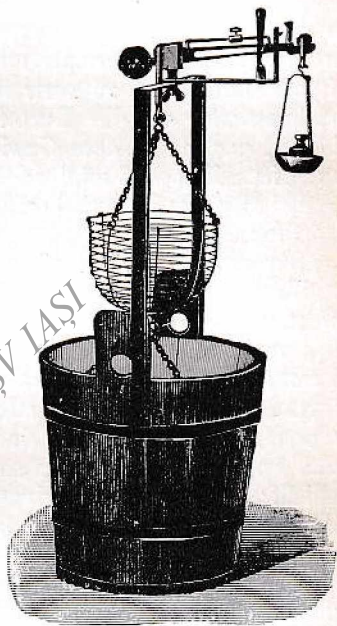


Abb. 55.

Reimannsche Kartoffelwage.

1. Die Reimannsche Wage.

Die Reimannsche Wage (Abb. 55) ist eine Dezimalwage, an deren kürzerem Hebelarm untereinander zwei verzinnte Drahtkörbe zur Aufnahme der Kartoffeln hängen. Am längeren Arm befindet sich eine kleine Wageschale zum Aufstellen der Gewichte. Der untere Drahtkorb hängt in einen Bottich.

Vor dem Gebrauch der Wage wird der Bottich mit destilliertem Wasser oder Regenwasser von 17,5° C gefüllt und zwar so weit, daß der untere Korb ganz mit Wasser bedeckt ist. Alsdann wird das

am langen Arm des Wagebalkens befindliche Schiebegewicht so lange vor- oder rückwärts geschoben, bis die Wage im Gleichgewicht ist.

Nachdem das Schiebegewicht festgeschraubt worden ist, wägt man 5 kg der vorher mit Wasser und Bürste vom Sand gereinigten und wieder abgetrockneten Kartoffeln im oberen Korb ab, indem man die Wageschale mit einem 500-Grammstück belastet. Ist das Einspielen der Wage durch ganze Kartoffeln nicht zu erreichen, so nehme man Teile einer zerschnittenen Kartoffel.

Nach der Einstellung des Gleichgewichts werden die Kartoffeln aus dem oberen Korb in den unteren gelegt. Dann bewege man den Korb im Wasser mehrmals auf und ab, um etwa an den Kartoffeln haftende Luftblasen zu vertreiben. Die Wage ist nun nicht mehr im Gleichgewicht, da die Kartoffeln im Wasser einen Gewichtsverlust erleiden, der gleich dem Gewicht der von ihnen verdrängten Wassermenge ist. Man muß infolgedessen von neuem Gleichgewicht einstellen.

Bei der Ausführung der Bestimmung ist noch auf folgende Punkte zu achten:

Der untere Korb muß vor und nach seiner Füllung gleichweit ins Wasser tauchen. Am einfachsten wird dies dadurch erreicht, daß man den Bottich von vornherein zum Überlaufen mit Wasser füllt, dann die Kartoffeln im oberen Korb wägt und nun, unbekümmert um die abfließenden Wassermengen, in den unteren Korb bringt. Reinlicher ist es allerdings, wenn man das Wassergefäß in entsprechender Höhe mit einem Abflußrohr versieht. Man füllt das Gefäß vor der Bestimmung so weit, daß das Wasser aus dem Rohr ausfließt; durch das Einbringen der Kartoffeln in den unteren Korb fließt alsdann der Überschuß des Wassers ab, den man zweckmäßig in einem daneben stehenden Gefäß auffängt.

Der untere Korb darf die Wände und den Boden des Bottichs nicht berühren.

Kranke, verdorbene, unreife, verschrumpfte Kartoffeln sind von der Bestimmung des spezifischen Gewichtes auszuschließen; Kartoffeln, welche innere Hohlräume einschließen und infolgedessen obenauf schwimmen, müssen durchgeschnitten oder ebenfalls ausgeschlossen werden.

Die Stärkebestimmung wird am richtigsten gleich nach der Ernte ausgeführt, da die Kartoffeln beim Liegenlassen durch Verdunstung Wasser verlieren, wodurch das spezifische Gewicht höher wird.

Beispiel: Angewandt: 5000 g Kartoffeln.

Die 5000 g Kartoffeln wiegen unter Wasser 480 g.

Folglich haben sie an Gewicht verloren $5000 - 480 = 4520$ g.

Demnach wiegt die von den Kartoffeln verdrängte Wassermasse nach dem Archimedischen Prinzip 4520 g.

Bestimmung der Trockensubstanz und des Stärkegehaltes der Kartoffeln nach dem spezifischen Gewicht.

Gewicht von 5000 g Kartoffeln unter Wasser	Spe- zifisches Gewicht	Trocken- substanz	Stärke- gehalt	Gewicht von 5000 g Kartoffeln unter Wasser	Spe- zifisches Gewicht	Trocken- substanz	Stärke- gehalt
g		%	%	g		%	%
290	1,0616	15,748	9,996	495	1,1099	26,085	20,333
295	1,0627	15,984	10,232	500	1,1111	26,341	20,589
300	1,0638	16,219	10,467	505	1,1123	26,598	20,846
305	1,0650	16,476	10,724	510	1,1136	26,876	21,124
310	1,0661	16,711	10,959	515	1,1148	27,133	21,381
315	1,0672	16,947	11,195	520	1,1161	27,411	21,659
320	1,0684	17,204	11,452	525	1,1173	27,668	21,916
325	1,0695	17,439	11,687	530	1,1186	27,946	22,194
330	1,0707	17,696	11,944	535	1,1198	28,203	22,451
335	1,0718	17,931	12,179	540	1,1211	28,481	22,729
340	1,0730	18,188	12,436	545	1,1224	28,760	23,008
345	1,0741	18,423	12,671	550	1,1236	29,016	23,264
350	1,0753	18,680	12,928	555	1,1249	29,295	23,543
355	1,0764	18,916	13,164	560	1,1261	29,551	23,799
360	1,0776	19,172	13,420	565	1,1274	29,830	24,078
365	1,0787	19,408	13,656	570	1,1286	30,086	24,334
370	1,0799	19,665	13,913	575	1,1299	30,365	24,613
375	1,0811	19,921	14,169	580	1,1312	30,643	24,891
380	1,0822	20,157	14,405	585	1,1325	30,921	25,169
385	1,0834	20,414	14,662	590	1,1338	31,199	25,447
390	1,0846	20,670	14,918	595	1,1351	31,477	25,725
395	1,0858	20,927	15,175	600	1,1364	31,756	26,004
400	1,0870	21,184	15,432	605	1,1377	32,034	26,282
405	1,0881	21,419	15,667	610	1,1390	32,312	26,560
410	1,0893	21,676	15,924	615	1,1403	32,590	26,838
415	1,0905	21,933	16,181	620	1,1416	32,868	27,116
420	1,0917	22,190	16,438	625	1,1429	33,147	27,395
425	1,0929	22,447	16,695	630	1,1442	33,425	27,673
430	1,0941	22,703	16,951	635	1,1455	33,703	27,951
435	1,0953	22,960	17,208	640	1,1468	33,981	28,229
440	1,0965	23,217	17,465	645	1,1481	34,259	28,507
445	1,0977	23,474	17,722	650	1,1494	34,538	28,786
450	1,0989	23,731	17,979	655	1,1507	34,816	29,064
455	1,1001	23,987	18,235	660	1,1521	35,115	29,363
460	1,1013	24,244	18,492	665	1,1534	35,394	29,642
465	1,1025	24,501	18,746	670	1,1547	35,672	29,920
470	1,1038	24,779	19,027	675	1,1561	35,971	30,219
475	1,1050	25,036	19,284	680	1,1574	36,249	30,498
480	1,1062	25,293	19,541	685	1,1587	36,528	30,776
485	1,1074	25,549	19,797	690	1,1601	36,827	31,075
490	1,1086	25,806	20,054				

Da 1 g Wasser einen Raum von 1 cem einnimmt, so ist das Volumen der verdrängten Wassermasse und damit das Volumen der Kartoffeln = 4520 cem.

Folglich ist das spezifische Gewicht der Kartoffeln $= \frac{5000}{4520} = 1,1062$.

Nach der Tabelle auf Seite 159 ergibt sich auf Grund des spezifischen Gewichtes ein Gehalt von 19,541% Stärke.

Um die bei Ausführung einer größeren Zahl von Stärkebestimmungen zeitraubende Division zu ersparen, kann man in der angegebenen Tabelle auf Grund des gefundenen Gewichtes unter Wasser ohne weiteres den Stärkegehalt ablesen. Zwischenwerte können durch Interpolation errechnet werden. Wiegen z. B. 5000 g Kartoffeln unter Wasser 483 g, so liegt der Stärkegehalt zwischen 19,541%, entsprechend einem Gewicht von 480 g unter Wasser, und 19,797%, entsprechend einem Gewicht von 485 g unter Wasser. Der genaue Stärkegehalt wird berechnet aus der Proportion: $(485 - 480) : (19,797 - 19,541) = (485 - 483) : x$ oder $5 : 0,256 = 2 : x$. Es ist dann $x = \frac{0,256 \cdot 2}{5} = 0,102$. Der Stärkegehalt beträgt aber $19,797 - 0,102 = 19,695\%$.

2. Die Parowsche Wage.

Die von E. Parow konstruierte Wage gestattet an einer empirisch eingeteilten Skala die direkte Ablesung der Stärkeprocente, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber der Reimannschen Wage bedeutet.

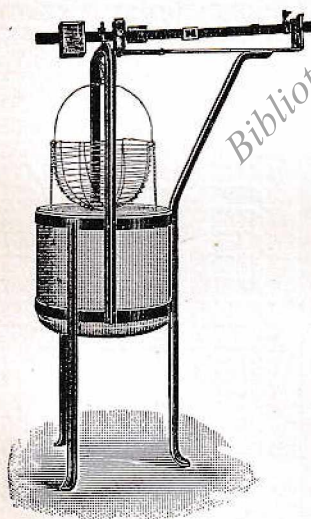


Abb. 56.

Laufgewichts-Kartoffelwage
nach Parow.

Die Wage besitzt die in der Abb. 56 zum Ausdruck gebrachte Form; sie stellt eine Dezimalwage dar, an deren kurzen Hebelarm zwei Drahtkörbe untereinander hängen.

Der Wagebalken ist auf einem starken Untergestell montiert, das mit dem Bottich fest verbunden ist. Auf dem längeren Hebelarm A des Wagebalkens (Abb. 57) ist die Stärkeskala angebracht. Außerdem sind vier Schiebegewichte, a, b, c und d auf dem Wagebalken A bzw. auf der hinter demselben parallel gehenden Laufstange B nicht abnehmbar montiert. Das Laufgewicht c hat die Form einer kurzen Stange und ist innerhalb des Laufgewichtes b angebracht; es kann innerhalb von b nach links und rechts bis zu je einem Anschlag verschoben werden.

Das Einstellen der Wage geschieht folgendermaßen:

Zunächst wird der Bottich so weit mit destilliertem Wasser oder Regenwasser gefüllt, daß der untere Korb gut bedeckt ist. Das Wasser muß eine Temperatur von $17,5^{\circ}\text{C}$ haben.

Hierauf wird das Schiebegewicht *a* so weit als möglich nach links, d. h. bis zu einem dort angebrachten Anschlag geschoben. Ebenso werden das Klotzgewicht *b* und das in demselben befindliche Stangengewicht *c* ganz nach links geschoben, letzteres mit dem Anschlag nach links. Nun erfolgt die Einstellung der Wage mit dem Laufgewicht *d*, das so lange hin- und hergeschoben wird, bis sich die Wage im Gleichgewicht befindet. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird das Laufgewicht *d* durch Anziehen einer an der Seite befindlichen Stellschraube festgehalten und während der folgenden Bestimmung nicht mehr verändert.

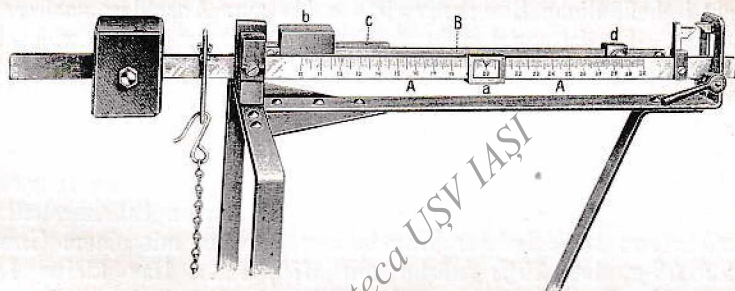


Abb. 57.

Wagebalken der Laufgewichts-Kartoffelwaage nach Parow.

Nachdem die Wage durch diese Maßnahmen eingestellt ist, erfolgt das Abwiegen der Kartoffeln über Wasser. Hierzu wird das Klotzgewicht *b* auf der Laufstange *B* soweit wie möglich nach rechts wieder bis zu einem Anschlag geschoben. Das Stangengewicht *c* behält seine ursprüngliche Lage, d. h. den Anschlag nach links. Der Wagebalken ist jetzt belastet mit einem Gewicht von 5050 g. Bis zu diesem Anschlagspunkt ist das Klotzgewicht *b* zu schieben unter der Voraussetzung, daß die Kartoffeln naß gewogen werden. Es entsprechen nämlich 5050 g nasse Kartoffeln = 5000 g trockenen Kartoffeln, da man nach einem alten Erfahrungssatz bei reinen, nassen Kartoffeln 1% des Gesamtgewichtes auf das anhaftende Wasser in Anrechnung bringen muß. Werden die Kartoffeln im trockenen Zustand gewogen, so wird das Klotzgewicht *b* nur bis zu einem kurz vor dem rechten Anschlagspunkt deutlich markierten Teilstrich geschoben. Die Wage ist dann nur mit einem Gewicht von 5000 g belastet.

Hierauf werden in dem oberen, über dem Wasser befindlichen Korb 5050 g nasse bzw. 5000 g trockene Kartoffeln abgewogen. Das genaue Einspielen erfolgt zum Schluß durch kleine Knollen oder einzelne Knollenstücke.

Jetzt erfolgt die Ermittlung des Unterwassergewichts der Kartoffeln. Zu diesem Zweck hängt man die Körbe von der Wage ab und schüttet die Kartoffeln vom oberen Korb in den unteren. Hierauf bringt man die Körbe wieder an die Wage und bewegt den unteren Korb im Wasser etwas auf und ab, um etwa zwischen den Kartoffeln befindliche Luft auszutreiben. Bei der Feststellung des Unterwassergewichtes wird das Klotzgewicht *b* ebenso wie bei der Einstellung der Wage soweit wie möglich nach links, d. h. wieder bis zum Anschlag geschoben. Die Stellung aller Laufgewichte ist jetzt dieselbe wie bei der Einstellung der Wage. Hierauf wird das in dem Klotzgewicht *b* befindliche Stangengewicht *c* bis zum Anschlag nach rechts geschoben. Es ist zu beachten, daß hierbei das Klotzgewicht *b* in seiner Lage nicht verändert wird, wovon man sich durch einen leichten Gegendruck mit dem Finger überzeugen kann. Die genaue Einstellung auf das Unterwassergewicht erfolgt jetzt mit dem kleinen, an der Stärkeskala befindlichen Laufgewicht *a*, das nun zwischen den auf dem Wagebalken angebrachten Teilstrichen 10 und 30 so lange verschoben wird, bis die Wage einspielt. Bei einem Stärkegehalt der Kartoffeln von 10% ist der Wagebalken belastet mit einem Gewicht von 290,08 g, bei 30% Stärke mit 670,88 g. Das kleine Laufgewicht *a* ist in Form eines kleinen Fensters konstruiert, an dessen oberem Rahmen sich ein nach unten stehender Zeiger befindet, der an der Skala ein genaues Ablesen der Stärkeprocente bis zu $\frac{1}{10}\%$ genau ermöglicht.

Natürlich sind auch bei Benutzung der Parowschen Wage die oben bei der Reimannschen Wage angeführten Vorsichtsmaßnahmen zu beachten (siehe Seite 158).

Mittlerer Gehalt einiger Kulturpflanzen an Wasser, Stickstoff und Aschenbestandteilen in Prozenten.

(Nach Mentzel und v. Lengerke.)

Bezeichnung der Stoffe	Wasser	Stickstoff (N)	Kali (K ₂ O)	Natron (Na ₂ O)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	Schwefelsäure (SO ₃)	Kieselsäure (SiO ₂)	Chlor (Cl)
------------------------	--------	----------------	-------------------------	----------------------------	------------	----------------	--	----------------------------------	---------------------------------	------------

I. Wiesen gras und Kraut der Hülsenfrüchte im Frischzustande.

Wiesen gras, in der Blüte	75,0	0,49	0,52	0,06	0,27	0,12	0,20	0,09	0,79	0,10
Junges Gras und Grummet	80,0	0,55	0,53	0,07	0,16	0,12	0,14	0,09	0,46	0,10
Rotklee, ganz jung	86,0	0,70	0,49	0,03	0,39	0,12	0,16	0,03	0,04	0,05
Rotklee, im Knospen	82,0	0,60	0,48	0,02	0,39	0,14	0,13	0,03	0,03	0,04
Rotklee, in der Blüte	80,0	0,60	0,44	0,02	0,47	0,15	0,13	0,04	0,03	0,04
Luzerne, Anfang der Blüte	74,0	0,70	0,30	0,03	0,64	0,07	0,20	0,11	0,18	0,07
Erbsen	81,5	0,65	0,52	0,05	0,35	0,14	0,15	0,11	0,02	0,04
Lupinen	85,0	0,55	0,15	0,05	0,16	0,06	0,11	0,04	0,04	0,11

II. Heu.

Wiesenheu	14,3	1,70	1,80	0,22	0,93	0,41	0,70	0,31	2,72	0,37
Heu von Grummet	16,0	1,91	2,23	0,30	0,70	0,51	0,59	0,41	1,94	0,45
Heu von Rieselwiesen . . .	16,0	3,00	3,80	0,25	0,25	0,32	0,70	0,46	0,69	0,99
Rotklee, ganz jung	16,7	2,50	2,55	0,49	2,35	0,76	1,00	0,18	0,25	0,33
Rotklee, im Knospen	16,5	2,45	2,05	0,14	2,07	0,76	0,69	0,17	0,18	0,24
Rotklee, in der Blüte	16,0	1,97	1,50	0,11	2,01	0,63	0,56	0,19	0,16	0,22
Rotklee, in der Reife	15,0	1,25	1,20	0,14	1,58	0,69	0,44	0,14	0,30	0,13
Erbsen	16,7	2,29	2,00	0,23	1,56	0,63	0,68	0,51	0,08	0,20
Lupinen	16,7	2,74	0,80	0,25	0,88	0,33	0,58	0,19	0,24	0,06

III. Wurzeln und Knollen im Frischzustande.

Runkelrüben	88,0	0,19	0,42	0,15	0,03	0,04	0,07	0,03	0,02	0,10
Zuckerrüben	75,0	0,20	0,25	0,07	0,06	0,05	0,08	0,02	0,02	0,02
Kartoffeln	75,0	0,32	0,60	0,02	0,03	0,06	0,14	0,06	0,02	0,04

IV. Kraut der Wurzelgewächse im Frischzustande.

Runkelrüben	90,5	0,30	0,25	0,50	0,16	0,14	0,08	0,08	0,05	0,25
Zuckerrüben	83,5	0,30	0,50	0,30	0,17	0,11	0,10	0,05	0,08	0,10
Kartoffeln, fast reif	77,0	0,30	0,85	0,10	0,80	0,21	0,16	0,13	0,09	0,15
Kartoffeln, unreif	82,5	0,60	0,80	0,17	1,00	0,24	0,15	0,08	0,12	0,09

V. Früchte und Samen.

Winterroggen	14,3	1,40	0,60	0,06	0,09	0,12	0,85	0,02	0,03	0,06
Winterweizen	14,3	1,60	0,50	0,06	0,07	0,15	0,85	0,02	0,03	0,05
Wintergerste	14,5	1,70	0,65	0,07	0,10	0,16	0,66	0,05	0,49	0,08
Sommerroggen	14,3	1,80	0,60	0,06	0,05	0,20	0,92	0,02	0,02	0,06
Sommerweizen	14,3	2,05	0,60	0,05	0,05	0,22	0,85	0,02	0,03	0,05
Sommergerste	14,3	1,50	0,55	0,10	0,10	0,16	0,85	0,04	0,60	0,15
Hafer	14,3	1,80	0,50	0,05	0,16	0,17	0,85	0,05	1,05	0,05

Bezeichnung der Stoffe	Wasser	Stickstoff (N)	Kali (K ₂ O)	Natron (Na ₂ O)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	Schwefelsäure (SO ₃)	Kieselsäure (SiO ₂)	Chlor (Cl)
Erbsen	14,3	3,65	1,25	0,02	0,09	0,13	1,00	0,08	0,02	0,04
Ackerbohnen	14,5	4,08	1,29	0,03	0,15	0,22	1,21	0,11	0,02	0,05
Gartenbohnen	15,0	3,90	1,21	0,04	0,15	0,21	0,97	0,11	0,02	0,03
Lupinen	13,0	4,80	1,14	0,03	0,28	0,45	1,42	0,32	0,01	0,03
Raps	11,8	3,50	1,00	0,06	0,41	0,34	1,80	0,09	0,05	0,01
Sommerrüben	12,0	3,50	1,00	0,08	0,52	0,47	1,49	0,23	0,04	0,01
Senf	13,0	3,00	0,59	0,20	0,70	0,37	1,46	0,18	0,09	0,02

VI. Stroh.

Winterroggen	14,3	0,45	1,00	0,10	0,29	0,09	0,26	0,16	1,88	0,15
Winterweizen	14,3	0,45	0,90	0,06	0,28	0,11	0,20	0,11	3,10	0,10
Wintergerste	14,3	0,65	1,20	0,50	0,50	0,10	0,18	0,18	2,40	0,25
Sommerroggen	14,3	0,56	0,75	0,06	0,40	0,12	0,20	0,15	2,52	—
Sommerweizen	14,3	0,56	0,75	0,06	0,26	0,09	0,20	0,18	1,82	0,12
Sommergerste	14,3	0,50	1,00	0,50	0,33	0,09	0,20	0,18	2,34	0,30
Hafer	14,3	0,65	1,60	0,40	0,38	0,12	0,35	0,20	3,00	0,40
Ackerbohnen	16,0	1,25	1,94	0,08	1,20	0,26	0,29	0,18	0,32	0,20
Gartenbohnen	16,0	1,30	1,28	0,32	1,11	0,25	0,39	0,17	0,19	0,31
Erbsen	16,0	1,40	0,50	0,18	1,82	0,27	0,35	0,27	0,29	0,23
Lupinen	16,0	1,00	1,77	0,13	0,97	0,34	0,25	0,34	0,12	0,14
Raps	16,0	0,70	1,00	0,39	2,00	0,21	0,25	0,31	0,26	0,35
Sommerrüben	16,0	1,03	1,00	0,55	1,50	0,20	0,52	0,30	0,25	0,35

Untersuchung des Stalldüngers auf Stickstoff, Phosphorsäure, Kalzium, Magnesium und Kalium.

Probeentnahme.

Es werden von möglichst vielen (etwa 30) Stellen in der ganzen Tiefe, Länge und Breite des Düngerhaufens Proben von etwa je 1 kg genommen und unter sofortigem Festdrücken in ein vorher gewogenes, wasserdichtes Holzgefäß (Faß) gegeben. Das Gefäß wird sogleich nach der Probeentnahme mit einem passenden Deckel verschlossen und wieder gewogen. Aus der Gewichtszunahme ergibt sich das Gewicht der Probe. Hierauf kommt die Probe zur Verarbeitung ins Laboratorium. Eine abermalige Wägung des Holzgefäßes zeigt an, ob der Stalldünger inzwischen Wasser verloren hat. Ein etwaiger Feuchtigkeitsverlust muß bei der späteren Berechnung der Untersuchungsergebnisse berücksichtigt werden. Hierauf entleert man das Gefäß und zerteilt und mischt den Stalldünger, am besten mit einem Wiegemesser und den Händen, gut und möglichst rasch. Nun wird von der ganzen Probe eine kleinere Durchschnittsprobe (3000—5000 g) in eine große tarierte Porzellanschale gewogen. Dann übergießt man die Probe mit etwas Wasser und zur Bindung des vorhandenen Ammoniaks mit so viel einer etwa 20%igen Weinsäurelösung, bis der mittels eines Holzstabes zu einem Brei angerührte Dünger blaues Lackmuspapier rötet. Den angesäuerten Brei läßt man über Nacht stehen und überzeugt sich noch einmal von der sauren Reaktion. Schließlich trocknet man den Schaleninhalt im Trockenschrank bei 50—60° zur Trockene, läßt hierauf die getrocknete Probe einige Tage lang an offener Luft stehen, wägt und mahlt die nunmehr lufttrockene Probe.

Bestimmung des Stickstoffs.

Da im Stalldünger auch Salpeter vorhanden sein kann, so bestimmt man den Stickstoff nach dem Verfahren von O. Foerster oder M. Jodlbauer.

Man wendet von der gemahlenen, lufttrockenen Substanz 2 g an und verfährt im übrigen genau so, wie auf Seite 111 ff. angegeben ist.

Zur Bindung des überdestillierten Ammoniaks dienen 15—20 ccm $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäure; der Überschuß der Schwefelsäure wird mit $\frac{n}{4}$ -Natronlauge zurücktitriert.

Der zu untersuchende Stalldünger muß genügend trocken sein; andernfalls trocknet man die in den Kolben gewogene Probe noch einige Zeit im Trockenschrank bei 100°.

Bestimmung von Phosphorsäure, Kalzium, Magnesium und Kalium.

Die Bestimmung der Aschenbestandteile erfolgt in gleicher Weise wie in der Erntesubstanz und unter Anwendung der dort angegebenen Substanzmengen (siehe Seite 134ff.).

Berechnung der Ergebnisse auf frischen, ursprünglichen Stalldünger.

Die Umrechnung der in der Lufttrockensubstanz gefundenen Prozentgehalte auf die Frischsubstanz des Stalldüngers sei an einem Beispiel erläutert:

3000 g frischer Stalldünger ergaben unter Zusatz von Weinsäure nach dem Trocknen 1170 g.

Die lufttrockene Substanz enthielt 1,182% Stickstoff.

In 100 g lufttrockener Substanz sind also enthalten 1,182 g Stickstoff.

Demnach sind in den 1170 g lufttrockenem Stalldünger (+ Weinsäure) enthalten $\frac{1,182 \cdot 1170}{100} = 13,829$ g Stickstoff.

1170 g lufttrockener Stalldünger (+ Weinsäure) entsprechen aber 3000 g frischem Stalldünger.

Folglich sind in 3000 g frischem Stalldünger enthalten 13,829 g Stickstoff.

Mithin enthalten 100 g frischer Stalldünger $\frac{13,829 \cdot 100}{3000} = 0,461$ g Stickstoff.

Der Stickstoffgehalt des frischen Stalldüngers beträgt also 0,461%.

Mittlere Zusammensetzung des Stalldüngers.

Nach A. Stutzer ist die mittlere Zusammensetzung des Stalldüngers folgende:

Wasser	Stickstoff	Phosphorsäure P ₂ O ₅	Kali K ₂ O	Kalk CaO	Magnesia MgO	Schwefelsäure SO ₃	Chlor Cl
%	%	%	%	%	%	%	%
75—77	0,45—0,70	0,27—0,40	0,55—0,70	0,56—0,75	0,14—0,21	0,10—0,18	0,13—0,20

Untersuchung der Futtermittel.

Futtermittel oder Futter sind alle Stoffe, die dazu bestimmt sind, als solche oder in verarbeitetem oder in zubereitetem Zustande, auch in Verbindung mit anderen Stoffen dieser Art, zur Ernährung der Tiere zu dienen und dabei die Leistung der Tiere zu fördern.

Man unterscheidet Wirtschaftsfuttermittel und Handelsfuttermittel.

Zu den Wirtschaftsfuttermitteln zählen:

1. Grünfutter. Man versteht darunter die grünen oberirdischen Teile von Wiesengräsern, Klee-, Luzerne- und Wickenarten, Serradella, Senf, Spörgel, Buchweizen, Ölrettich, Mais und Rüben.
2. Raufutterstoffe, d. s. Heu, Stroh, Spreu und Schoten.
3. die Hackfrüchte. Hierzu gehören die Futterrüben, Kohlrüben, Wasserrüben, Mohrrüben und Kartoffeln.
4. die Früchte bzw. Samen der Getreidearten, Hülsenfrüchte und des Leins, ferner Eicheln, Bucheckern und Roßkastanien.
5. die Milch und die Abfälle ihrer Verarbeitungsprodukte, wie Magermilch, Buttermilch, Molken.

Zu den Handelsfuttermitteln gehören:

1. die Abfälle der Mülerei, also die Kleien, Schrote und Futtermehle.
2. die Abfälle der Brauerei und Brennerei, d. s. die Malzkeime, Biertreber, Schlempe und Trester. Die Malzkeime sind die von dem gedarrten Malz auf maschinellm Wege abgetrennten Gerstenkeime. Unter Biertrebern versteht man die Gerstenrückstände, welche beim Abseihen (Abläutern) der aus dem geschroteten Malz hergestellten Bierwürze verbleiben. Die Schlempe ist der bei der Branntweinbereitung nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand. Je nach dem benutzten stärkemehlhaltigen Rohstoff unterscheidet man Kartoffel-, Roggen-, Maisschlempe usw. Trester sind die beim Auspressen des zuckerhaltigen Weines und Obstes zurückbleibenden Fruchtschalen und Kerne. Treber, Schlempe und Trester kommen im frischen oder getrockneten Zustand in den Handel.
3. die Abfälle der Stärkefabrikation, wie Pülpe und Kleber. Unter Pülpe versteht man die bei der Kartoffelstärkefabrikation nach dem Auswaschen der Stärke zurückbleibenden Kartoffelfasern. Erfolgt

die Stärkebereitung aus Weizen oder Reis, so werden die aus Spelzen, Kleber und Stärke bestehenden Abfälle fälschlicherweise auch Schlempe genannt. Die bei der Maisstärkefabrikation abfallenden, aus Schalen und Kleber bestehenden Rückstände kommen unter dem Namen Maizena in den Handel. Die meisten dieser Abfälle werden gepreßt oder getrocknet; so werden z. B. gehandelt Preß- und Trockenpülpe, Preßschlempe, Reispreßschlamm und Reispreßfutter.

4. die Abfälle der Zuckerfabrikation, wie Schnitzel und Melasse. Unter Rübenschnitzeln versteht man zerkleinerte, durch Wasser vom Zucker ausgelaugte Zuckerrüben. Da Schnitzel im frischen Zustand bis zu 95 % Wasser enthalten, verderben sie leicht; sie werden deshalb gepreßt oder in Gruben eingesäuert; sie werden auch getrocknet und kommen als Trockenschnitzel in den Handel. Melasse ist die zähflüssige braune Mutterlauge des Rübensaftes, welche nach dem Auskristallisieren des Zuckers zurückbleibt. Da die Verfütterung der Melasse wegen ihrer klebrigen Beschaffenheit schwierig ist, so vermischt man sie mit trockenen Futtermitteln oder auch Torf, die als „Melasseträger“ dienen. Als Melasseträger werden angewandt: Getrocknete Rübenschnitzel, getrocknete Bietreiber, Trockenschlempe, Trockenpülpe, Kleie, Palmkernmehl, Kokosmehl, Heu, Stroh, Torf u. a. m. Das Verhältnis von Melasse zu den Melasseträgern ist großen Schwankungen unterworfen; die Melassemischfutter enthalten 50—70 % Melasse und 50—30 % Melasseträger.
5. die Rückstände der Ölgewinnung. Als Öl liefernde Samen kommen in Betracht: Raps, Rübsen, Lein, Mohn, Hanf, Sonnenblumen, Mais, Erdnuß, Baumwolle, Ölpalme, Kokospalme, Sesam, Sojabohne u. a. m. Das Öl wird den Samen durch Pressen unter Druck oder unter Anwendung fettlösender Stoffe, wie Benzin, Benzol, Tetrakohlenstoff u. a. m. entzogen. Die Rückstände kommen in Form von Kuchen, Schrot oder Mehl in den Handel.
6. die tierischen Abfallprodukte, d. s. getrocknete und gemahlene Rückstände des Fleisch- und Fischgewerbes, wie z. B. Fleischfuttermehl, Kadavermehl, Fischfuttermehl und Blutmehl.
7. die mineralischen Beifutter, wie Futterkalk (phosphorsaurer Kalk), kohlensaurer Kalk, Chlorkalzium und Viehsalz (Kochsalz).

Vorbereitung der Futtermittel zur Untersuchung.

Die Futtermittel werden im lufttrockenen, gepulverten Zustande, und zwar in solchem von möglichst gleicher Korngröße untersucht; denn der Feinheitsgrad übt einen bemerkenswerten Einfluß auf den Ausfall der Bestimmungen aus. Der Verband landwirtschaft-

licher Versuchsstationen im Deutschen Reiche betrachtet es deshalb als erforderlich, die Futtermittel so weit zu zerkleinern, daß sie sich ohne Rückstand durch ein 1 mm-Sieb absieben lassen. Die Zerkleinerung erfolgt in einer Reibschale, einem Stahlmörser oder in einer geeigneten Mühle.

Stoffe, welche wegen ihres Wassergehaltes sich nicht pulvern oder mahlen lassen, müssen erst vorgetrocknet werden. Die Vortrocknung erfolgt in der auf Seite 130 angegebenen Weise; es wird also eine bestimmte Futtermittelmenge abgewogen und im Lufttrockenschrank bei 50—60° so lange getrocknet, bis sie spröde genug ist, um gemahlen oder gepulvert werden zu können. Alsdann läßt man das getrocknete Futtermittel einige Tage lang an der Luft liegen, damit es in den lufttrockenen Zustand übergeht, und wägt zurück. Nach der Wägung wird das Futtermittel sofort gemahlen, gut gemischt und in einem luftdicht schließenden Gefäß aufbewahrt.

Kartoffeln und Rüben werden vor ihrer Trocknung in Scheiben, Grünfutter, Heu und Stroh zu Häcksel geschnitten (siehe Seite 130).

Schlempe, Pülpe, Treber und Trester werden bei 50—60° in Schalen unter öfterem Umrühren vorgetrocknet, sofern sie nicht schon im Trockenzustand vorliegen.

Die Untersuchungen erfolgen mit der lufttrockenen Substanz.

Die Ergebnisse werden auf die ursprünglich vorliegende Frischsubstanz umgerechnet. Der Gang der Umrechnung ist aus den auf Seite 131 bzw. 137 angeführten Beispielen zu ersehen.

Bestimmung des Wassers.

3—5 g des lufttrockenen, feingemahlenen Futtermittels werden in ein mit Deckel verschließbares gewogenes Wägegläschen gebracht und 3 Stunden bei 105° C getrocknet. Darauf wird das Gläschen geschlossen, zum Abkühlen in einen Exsikkator gestellt und gewogen, nachdem das Wägegläschen vorher ganz kurze Zeit geöffnet wurde. Der Gewichtsverlust gilt als der Wassergehalt des untersuchten Futtermittels. Ein längeres Trocknen ist nicht angezeigt, da während des Trocknens, hauptsächlich bei fettreichen Futtermitteln, Oxydationen und Zersetzungen eintreten können.

In den Melassemischfuttern kann der Wassergehalt in gleicher Weise bestimmt werden.

Der Wassergehalt wird in Prozenten der zur Untersuchung vorliegenden Substanz angegeben.

Bei vorgetrockneten Futtermitteln erfolgt die Berechnung des Wassergehaltes der Frischsubstanz in der auf Seite 131 angegebenen Weise.

Bei Melassen wird die Trocknung unter Anwendung von 3—5 g Substanz wie beim Rübenbrei mit Sandbeimischung vorgenommen.

Um eine gleichmäßige Mischung mit dem Sand zu erreichen, gibt man zweckmäßig vor dem Verrühren der Melasse etwas Wasser hinzu, trocknet zuerst auf dem Wasserbade und dann im Trockenschrank bei 105° C. Ein dreistündiges Trocknen genügt hier nicht. Die Trocknung kann vielmehr 10—15 Stunden dauern, bis nahezu Gewichtsbeständigkeit eintritt. Vollkommene Gewichtskonstanz ist jedoch kaum zu erreichen.

Da wasserreiche Melassefuttermittel leicht schimmeln und verderben, so hat der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche die Vereinbarung getroffen, daß der Wassergehalt bei Melassekraffuttermitteln und ähnlichen Gemischen höchstens 20%, bei Torfmelasse höchstens 25% betragen darf. Ein Überschuß über diese Gehaltsgrenzen ist als eine entsprechende Wertverminderung der Ware anzusehen. Auch ist bei Melassefuttermischungen gegebenenfalls darauf hinzuweisen, daß ein mehr als 20% betragender Wassergehalt die Haltbarkeit des Futtermittels um so mehr gefährdet, je höher derselbe über der Grenzzahl von 20% liegt. Die Forderung, daß der zulässige Höchstgehalt an Wasser bei Melassegemischen 20% betragen soll, bezieht sich nur auf melassereiche Mischungen. Für melasseärmere Gemische ist eine entsprechend niedrigere Grenzzahl einzusetzen.

Bestimmung der Asche.

Man wägt 5—10 g der lufttrockenen Substanz in eine Platinschale und verascht in der auf Seite 132 angegebenen Weise.

Die erhaltene Asche enthält neben den Mineralstoffen stets etwas Kohle, vielfach auch Sand, und besonders bei denjenigen Futterstoffen, welche eine an organische Säuren gebundene Basis enthalten, auch Kohlensäure. Man bezeichnet die Asche deshalb auch als Rohasche.

Will man die Reinasche ermitteln, so muß der Gehalt der Rohasche an Kohlensäure, Kohle und Sand bestimmt werden. Zu diesem Zweck überführt man die erhaltene Rohasche verlustlos in einen Kolben und bestimmt zunächst die in der Rohasche enthaltene Kohlensäuremenge nach den Angaben auf Seite 53. Danach filtriert man den Inhalt des Kolbens durch ein 7 cm-Filter und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Das Filter war vorher in einem Wägegläschen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden, was ungefähr 1 Stunde dauert. Nach der Filtration wird das Filter wieder in dem Wägegläschen bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet. Die Gewichtszunahme gibt das Gewicht von Kohle + Sand an. Das Filter wird nun verascht; dabei verbrennt die Kohle, so daß der Glührückstand das Gewicht des Sandes angibt. Aus der Differenz Rohasche — Kohlensäure — Kohle — Sand ergibt sich das Gewicht der Reinasche.

Bei spelzen-schalen- und strohhaltigen Futtermitteln enthält die Rohasche neben dem Sand noch Kieselsäure, welche von der Pflanzensubstanz herrührt und infolgedessen zur Reinasche gehört. Will man in einem solchen Futtermittel die Reinasche ermitteln, so wird ebenfalls zunächst die Kohlensäure bestimmt und der Kolbeninhalt durch ein gewogenes Filter gegeben. Der Trockenrückstand besteht aber in diesem Falle aus Kohle + Sand + Kieselsäure. Um die Kieselsäure von Kohle + Sand zu trennen, wird das Filter auf einem Uhrglas ausgebreitet und der Rückstand unter Zuhilfenahme eines Spatels und Pinsels möglichst vollständig in eine Schale gebracht und nach den Angaben auf Seite 133 mit 5%iger Sodalösung behandelt. Alsdann wird der nunmehr verbleibende Rückstand auf dasselbe Filter gebracht, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit heißem Wasser ausgewaschen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Man erhält auf diese Weise das Gewicht von Kohle + Sand und nach dem Veraschen das Gewicht des Sandes, so daß sich aus der Differenz Rohasche — Kohlensäure — Kohle — Sand wieder das Gewicht der Reinasche ergibt.

Bestimmung des Rohproteins.

1—2 g gemahlene, lufttrockene Substanz werden in einem Kjeldahlkolben mit 20 ccm stickstofffreier konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von ungefähr $\frac{1}{2}$ g Paraffin und 1 g Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist. Darauf werden 15—18 g stickstofffreies Kaliumsulfat zugegeben und die Mischung wird weiter gekocht. Nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch 15 Minuten lang fortgesetzt. Die aufgeschlossene Masse wird nach etwa 10 Minuten langem Stehen mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen (siehe Seite 107 ff. und 142 ff.).

Die bei der Destillation vorzulegende Menge Titorschwefelsäure richtet sich nach dem mutmaßlichen Gehalt des zu untersuchenden Futtermittels an Stickstoff.

Bei tierischen Abfallprodukten verfährt man wegen ihres hohen Eiweißgehaltes derart, daß man 2 g Substanz unter Anwendung von 30—40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 g Quecksilber in bekannter Weise aufschließt, danach in einen 500 ccm-Meßkolben überspült, nach dem Erkalten auffüllt, gut mischt und zur Destillation 100 ccm anwendet, die man mit Wasser auf etwa 300 ccm verdünnt.

Die erhaltene Stickstoffmenge, mit dem Faktor 6,25 multipliziert, ergibt den Gehalt an Rohprotein.

Da durch die Kjeldahlmethode nicht nur der Stickstoff des Eiweißes, sondern auch jener der Amide, Alkaloide usw. mitbestimmt wird und da ferner die Eiweißstoffe selbst verschiedenen Stickstoff-

gehalt besitzen, so ist die mit 6,25 multiplizierte Stickstoffmenge nur ein Annäherungswert für den wirklichen Eiweißgehalt; man spricht deshalb von „Rohprotein“.

Bei Melassefuttermitteln ist selbst für den Stickstoffgehalt der Ausdruck „Rohprotein“ nicht berechtigt; denn die zur Herstellung des Melassefuttermittels benutzte Melasse enthält den größten Teil des Stickstoffs nicht in Form von Eiweißstoffen, sondern als Amide und andere Abbauprodukte des Eiweißes. Es wird deshalb der im Melassefuttermittel gefundene Stickstoff mal 6,25 nicht als Eiweiß, sondern als stickstoffhaltige Substanz (Nh), herstammend aus Melasse und Melassträger, bezeichnet.

Bestimmung des Rohfettes.

Verfahren: Das Fett wird aus dem wasserfreien Futtermittel mit wasserfreiem Äthyläther ausgezogen und nach dem Abdestillieren des Äthers und Trocknen des Rückstandes als Rohfett gewogen.

Da vom Äther außer dem eigentlichen Fett noch Farbstoffe, wie Chlorophyll usw., ferner Öle, Wachse, Harze, Lezithin, organische Säuren und Alkaloide gelöst werden, so bezeichnet man die auf diese Weise gefundene Menge Stoffe als „Rohfett“ oder als „Ätherauszug“ (Ätherextrakt) oder als „ätherlösliche Stoffe“.

Beschreibung des Extraktionsapparates: Zur Extraktion dient der Soxhletsche Apparat (Abb. 58). Dieser besteht aus einem unten geschlossenen Glaszylinder, der zur Aufnahme des zu extrahierenden Stoffes dient und mit einem Ansatzrohr B versehen ist. An der tiefsten Stelle des Extraktionszylinders ist ein dünnes Heberrohr H angesetzt, welches dicht anliegend, etwa bis zur halben Höhe des Zylinders aufsteigt, dann abwärts führt und in B einmündet. Andererseits ist durch das weitere Rohr C eine Verbindung zwischen Ansatzrohr und Extraktions-

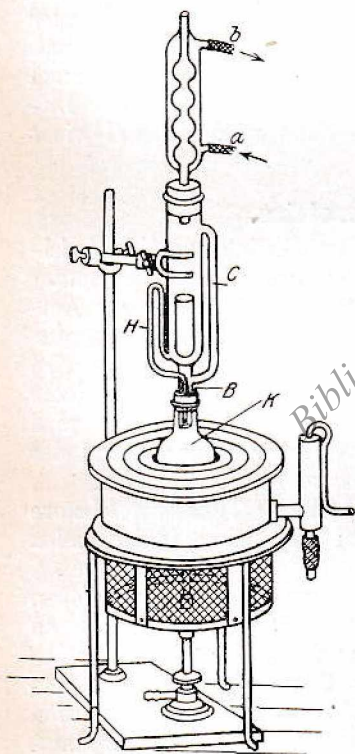


Abb. 58.

Apparat zur Fettextraktion.

zylinder hergestellt. An seiner oberen Öffnung trägt der Extraktionszylinder mittels eines durchbohrten, gut schließenden Korkes einen

Liebigschen Rückflußkühler, der bei a mit der Wasserleitung, bei b mit dem Abguß verbunden ist. Das Rohr B ist mittels eines durchbohrten passenden Korkstopfens auf ein 150 ccm-Kölbchen K aufgesetzt.

Gummistopfen dürfen beim Arbeiten mit Äther nicht verwendet werden, da Gummi von Äther stark angegriffen wird. Auch Korkstopfen haben Unannehmlichkeiten; sie bedingen infolge ihrer Porosität, hauptsächlich bei Versuchen von langer Dauer, große Verluste des Äthers; außerdem enthalten Korkstopfen Stoffe, welche in Äther löslich sind und den Extrakt verunreinigen. Um sich gegen diese Übelstände zu schützen, kann man die Korkstopfen mit Tischlerleim, Gelatinelösung oder Wasserglas bestreichen. Sehr zweckmäßig erweisen sich Extraktionsapparate mit eingeschliffenen Glasstopfen.

Im Kölbchen K wird der Äther in einem Wasserbad oder auf einer elektrischen Heizplatte zum Sieden gebracht. Da Äther sehr feuergefährlich ist, so empfiehlt es sich bei der Benutzung eines Wasserbades der Sicherheit halber rings um die Flamme des Wasserbades ein feinmaschiges Drahtnetz anzubringen, das nach dem Prinzip der Davyschen Sicherheitslampe wirkt.

Ausführung: Man wägt 5 g des gemahlenen und ohne Rückstand durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Futtermittels in eine unten geschlossene Papierhülse von etwa 22 mm Durchmesser und 80 mm Höhe von Schleicher und Schüll. Die Fethülse kann man sich auch selbst anfertigen, indem man fettfreies Filtrierpapier 2—3 mal um ein zylindrisches Holzstück wickelt, dessen Durchmesser etwa 4—5 mm geringer ist als der Durchmesser des zur Aufnahme der Hülse bestimmten Extraktionszylinders. Das Filtrierpapier läßt man etwa um die Länge des Holzstabdurchmessers frei hervorstehen, biegt um und ebnet den so entstandenen Boden durch kräftiges Aufdrücken. Nach der Einfüllung des Futtermittels in die Hülse schließt man die obere Öffnung derselben durch einen Bausch Glaswolle oder entfetteter Watte.

Nun wird das Futtermittel in der Hülse in einem Trockenschrank 3 Stunden lang bei 95° entwässert; wegen der bei einzelnen Futtermitteln eintretenden Verharzung darf die Trockentemperatur keinesfalls 100° übersteigen.

Hierauf bringt man die Hülse in den Extraktionszylinder; dabei ist zu berücksichtigen, daß die Hülse nicht über die obere Heberkrümmung hinausstenen darf.

Inzwischen hat man das Kölbchen K im Trockenschrank getrocknet, nach dem Erkalten gewogen und mit dem Soxhletschen Apparat verbunden.

Nun füllt man den Extraktionszylinder langsam mit so viel alkohol- und wasserfreiem Äther, daß er durch den Heber in den Kolben abläuft; dann gießt man nochmals so viel Äther hinzu.

Hierauf verbindet man den Apparat mit dem Rückflußkühler und erwärmt das Kölbchen im Wasserbad oder auf der elektrischen Heizplatte bei 45—50°. Der Ätherdampf destilliert nun durch die Röhre C in den Extraktionszylinder, wird im Kühler kondensiert, tropft in die Hülse, löst hier das Fett aus dem Futtermittel und sammelt sich im Extraktionszylinder an. Sobald der Äther bis zum höchsten Punkte des Heberrohres gelangt ist, saugt dieser die Lösung ab und fließt in den Kolben K zurück. Hierauf wiederholt sich der Vorgang von neuem, wobei sich der Inhalt des Kolbens immer mehr mit dem ausgezogenen Fett ansammelt. Man zieht auf diese Weise ununterbrochen aus; im allgemeinen kann man die Extraktion nach 5—6 Stunden als beendet betrachten.



Abb. 59.
Scheidetrichter.

Nach Beendigung der Extraktion wird der Äther aus dem Kolben abdestilliert. Zu diesem Zweck dreht man die Flamme aus, löst den Apparat vom Kühler und nimmt die Hülse mit dem ausgezogenen Futtermittel heraus. Alsdann setzt man den Kühler wieder auf, zündet die Flamme an, und destilliert in den nunmehr leeren Extraktionszylinder so viel Äther, daß er noch nicht abgehoben wird. Hierauf löst man den Kühler und das Kölbchen vom Soxhlet'schen Apparat und gießt den Äther aus. Danach wird der Apparat wieder zusammengesetzt und der noch im Kölbchen befindliche Äther abdestilliert.

Das Kölbchen mit dem zurückbleibenden Fett wird schließlich außen mit einem feuchten Tuch gesäubert, 1—2 Stunden lang im Trockenschrank bei 95—100° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator zurückgewogen. Die Gewichtszunahme des Kölbchens ist das in der angewandten Futtermittelmenge enthaltene Rohfett.

Darstellung von wasser- und alkoholfreiem Äther: Man schüttle käuflichen, alkoholhaltigen Äther in einem Scheidetrichter (Abb. 59) mit etwa dem drittel Volumen Wasser und lasse kurze Zeit ruhig stehen. Der Äther schwimmt nun oberhalb des wässerigen Alkohols. Durch Öffnen des Scheidetrichterhahnes läßt man das mit Alkohol angereicherte Wasser abfließen. Nun wiederhole man die Operation noch zweimal mit neuen Mengen Wasser. Dadurch wird der Alkohol vollkommen entfernt. Alsdann gießt man den Äther aus dem oberen Tubus des Scheidetrichters heraus; man lasse den Äther nicht wie das Wasser durch den Hahn abfließen, da sonst die im Abflußrohr sich befindlichen Teile des mit Alkohol verunreinigten Wassers wieder zum Äther gelangen. Nun gilt es, den feuchten Äther zu trocknen. Zu diesem Zweck bringt man den Äther in eine verschließbare Flasche

und setzt nicht zu wenig gekörntes Chlorkalzium hinzu, läßt mehrere Stunden stehen und filtriert durch ein Faltenfilter. Auf diese Weise hat man bereits den größten Teil des Wassers aus dem Äther entfernt. Um ihn vollkommen davon zu befreien, versetzt man ihn mit einigen Scheiben blanken metallischen Natriums und verschließt das Gefäß durch ein in einem Kork befindliches Chlorkalziumrohr. Das

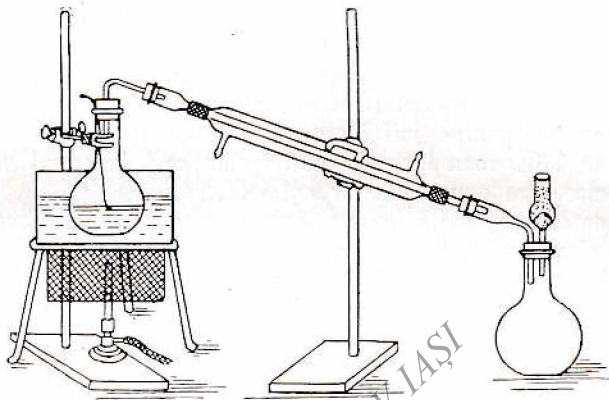


Abb. 60. Apparat zur Destillation von Äther.

Das mit Äther gefüllte Kölbchen steht in einem Wasserbad, das durch eine Flamme erwärmt wird. Die Flamme ist zur Vermeidung einer Entzündung des Äthers von einem Drahtnetz umgeben. Um Siedeverzug zu verhindern, wird zwischen dem Kork und Kolben ein bis auf den Boden reichender, möglichst faseriger Faden (Siedefaden) aufgehängt. Das Kölbchen ist zur Kondensation der Ätherdämpfe mit einem absteigenden Kühler verbunden. Das andere Ende des Kühlrohres steht durch einen doppelt durchbohrten Kork mit einem Glaskolben in Verbindung, der in der anderen Durchbohrung des Korkes ein offenes, mit Chlorkalzium gefülltes Rohr trägt. Das letztere wird so beschickt, daß sich an seinen beiden Enden etwas Glaswolle, in der Mitte Chlorkalzium befindet.

Natrium wird unter Steinöl aufbewahrt; man trockne es vor dem Schneiden mit etwas Filtrierpapier ab. Sobald die Wasserstoffentwicklung in dem mit Natrium versetzten Äther aufgehört hat, destilliert man den Äther aus dem Gefäße vom Natrium ab (Abb. 60). Den getrockneten Äther bewahrt man in einem Gefäße auf, das durch einen Kork verschlossen wird, der ein offenes, mit Chlorkalzium gefülltes Rohr trägt.

Bestimmung des Rohfettes in Melassefuttermitteln.

Da sich der Zucker der dickflüssigen Melasse beim Trocknen als harte Kruste auf die fetthaltigen Bestandteile des Melasseträgers ablagert und daher eine genügende Entfettung durch Äther verhindert, so ist es nötig, Melassefuttermittel vor der Entfettung durch Behandeln mit Wasser zu entzuckern.

Zu diesem Zweck wägt man 25 g vom Melassefuttermittel in einer flachen Porzellanschale von bekanntem Gewichte ab, trocknet 3 Stunden lang bei 80° im Trockenschrank und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator zurück. Alsdann wird der Trockenrückstand auf einer Mühle gemahlen.

Von dem Pulver wägt man 5 g ab, bringt sie verlustlos in einen größeren, mit Asbest ausgelegten Goochtiigel oder auf ein Filter, dessen Spitze durch einen Platin- oder Porzellankonus gegen Zerreißen geschützt wird (an Stelle des Konus kann man auch ein konisch zusammengefaltetes Stück Pergamentpapier nehmen) oder auf eine mit einem Filter ausgelegte Porzellannutsche und laugt unter Zuhilfenahme einer Wasserstrahlpumpe mit insgesamt 100 ccm kaltem Wasser aus. Das Wasser läßt man langsam auftröpfeln und jedesmal vollständig ablaufen, ehe man neues Wasser aufgießt.

Den entzuckerten Rückstand bringt man verlustlos samt Filter in eine Papierhülse, trocknet ihn 3 Stunden lang im Trockenschrank bei 95° und extrahiert in der oben angegebenen Weise mit Äther.

Beispiel: Angewandt: 25 g frisches Melassefutter.

Nach dem Trocknen: 18,90 g Rückstand.

Davon genommen: 5,0 g = $\frac{25 \cdot 5}{18,9} = 6,61$ g frisches Melassefutter.

In 5 g vorgetrocknetem, entsprechend 6,61 g frischem Melassefutter, seien gefunden worden 0,316 g Rohfett.

Mithin enthält das Melassefutter $\frac{0,316 \cdot 100}{6,61} = 4,78\%$ Rohfett.

Bestimmung der Rohfaser.

Unter Roh- oder Holzfaser versteht man den Rückstand, welcher nach der Behandlung des Futtermittels mit 5%iger Schwefelsäure und 5%iger Kalilauge verbleibt nach Abzug der darin noch enthaltenen Asche.

Dieser Rückstand besteht nicht allein aus Zellulose, sondern schließt auch die inkrustierenden Bestandteile der Zellmembran, also Lignine, Kutin und Suberin ein.

Ausführung: Man wägt 3 g der lufttrockenen und durch ein 1 mm-Sieb gesiebten Substanz in ein Becherglas oder eine Porzellanschale, welche bei 200 ccm eine Marke trägt. Dann setzt man 50 ccm einer 5%igen Schwefelsäure und 150 ccm Wasser hinzu und kocht über freier Flamme genau 30 Minuten lang, wobei die Flüssigkeit gleichmäßig gelinde wallen soll. Das verdampfende Wasser ersetzt man von Zeit zu Zeit durch Zusatz kochenden Wassers. Danach füllt man mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur fast bis zum Rande

des Gefäßes auf, läßt absitzen und filtriert unter Zuhilfenahme einer Saugpumpe durch einen mit einem Asbestfilter beschickten weitlöchigen großen Goochtiegel von etwa 6 cm Höhe, 6 cm oberem und 4 cm unterem Durchmesser. An Stelle des Goochtiegels kann man zweckmäßiger auch eine Porzellansiebplatte mit nicht zu kleinen Löchern nehmen von etwa 6,5 cm Durchmesser, welche in einen entsprechend großen Trichter eingelegt wird (Abb. 61). Der Asbest ist vor seiner Verwendung in der auf Seite 20 angegebenen Weise zu reinigen und vor allen Dingen durch sorgfältiges Schlämmen von den feinen Fäserchen zu befreien, weil sonst leicht eine Verstopfung des Filters eintritt und außerdem das lästige Stoßen der Flüssigkeiten beim Kochen verstärkt wird. F. Mach bedient sich zur beschleunigten Filtration einer mit einem feinmaschigen Platin- oder Silberdrahtnetz überzogenen Siebplatte, auf welche er etwa 50 ccm einer Aufschlammung von 5 g Asbest in 500 ccm Wasser bringt. Diese Platten werden von W.C. Heraeus auf Machs Veranlassung hergestellt. Das Silber wird zwar beim Gebrauch schwarz, es findet aber keine Gewichtsabnahme statt.

Beim Filtrieren ist darauf zu achten, daß der Asbest nicht aufgewühlt wird. Ist es trotzdem einmal unterlaufen und ein trübes Filtrat entstanden, so gebe man die Flüssigkeit noch einmal aufs Filter zurück; in der Regel wird dann ein klares Filtrat erhalten. Sonst kann man sich auch in der Weise helfen, daß man auf den Asbest eine zweite Siebplatte legt.

Nach dem Filtrieren wird der Rückstand auf dem Filter so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert.

Der Rückstand samt Asbestfilter wird verlustlos in das Becherglas oder in die Porzellanschale zurückgebracht. Nun gibt man 50 ccm einer 5%igen Kalilauge und außerdem 150 ccm Wasser hinzu und kocht wieder genau 30 Minuten lang, wobei verdunstendes Wasser zu ersetzen ist. Hierauf füllt man das Gefäß mit Wasser auf, läßt den Rückstand sich absetzen, filtriert wieder durch ein Asbestfilter, wäscht zunächst bis zur neutralen Reaktion mit heißem Wasser und dann zur Verdrängung des Wassers mit Azeton oder nacheinander mit Alkohol und Äther aus.

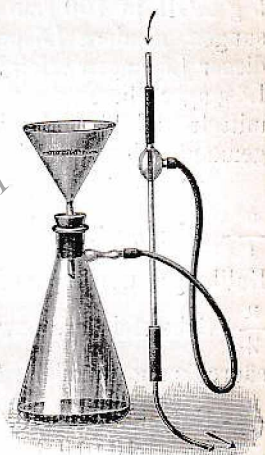


Abb. 61.
Filtrationsvorrichtung
für Rohfaser.

Danach wird der Rückstand samt Asbest in eine ausgeglühte Platinschale gebracht, mit einem Platindraht zerteilt, 3 Stunden bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Nun wird die Schale mit dem Asbest und der Rohfaser auf freier Flamme geglüht, bis alle Rohfaser verbrannt ist, bis also beim Umrühren mit dem Platindraht kein Aufglühen mehr stattfindet. Schließlich wird die Schale nach dem Erkalten im Exsikkator wieder gewogen. Der Unterschied zwischen den beiden Wägungen zeigt den Gehalt der Rohfaser an, der in Prozente umzurechnen ist.

Herstellung der 5%igen Schwefelsäure und 5%igen Kalilauge: Man versteht darunter Lösungen, welche 5 g H_2SO_4 bzw. 5 g KOH in 100 ccm enthalten, also eigentlich keine 5%igen Lösungen, sondern Lösungen mit der Konzentration 5. Die Herstellung dieser Lösungen erfolgt derart, daß man zunächst etwas konzentriertere Lösungen bereitet, deren genaue Konzentration durch Titration ermittelt und hierauf mit so viel Wasser verdünnt, bis die Lösungen die genannte Konzentration besitzen.

10 ccm der „5%igen“ Lösung werden neutralisiert durch 10,20 ccm $\frac{n}{1}$ - oder 20,40 ccm $\frac{n}{2}$ - Natronlauge usw. und 10 ccm der „5%igen“ Kalilauge werden neutralisiert durch 8,92 ccm $\frac{n}{1}$ - oder 17,84 ccm $\frac{n}{2}$ - Schwefelsäure usw. Angenommen, von der hergestellten Schwefelsäurelösung würden 10 ccm neutralisiert werden durch 10,60 ccm $\frac{n}{1}$ - Natronlauge. 10,6 ccm $\frac{n}{1}$ - Natronlauge vermögen aber zu neutralisieren $\frac{10 \cdot 10,6}{10,2} = 10,39$ ccm „5%ige“ Schwefelsäure. Folglich sind je 10 ccm der Schwefelsäurelösung mit 0,39 ccm Wasser zu verdünnen, damit die Lösung „5%ig“ wird.

Berechnung der stickstofffreien Extraktstoffe.

Die stickstofffreien Extraktstoffe werden in der Regel nicht direkt analytisch bestimmt, sondern berechnet, indem man die gefundenen Gewichtsprozente an Wasser, Rohprotein, Rohfett, Rohfaser und (Rohasche—Kohlensäure—Kohle) addiert und von 100 subtrahiert.

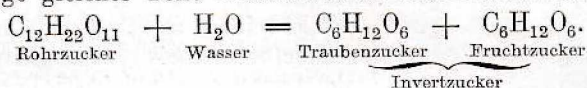
Die Hauptmenge der stickstofffreien Extraktstoffe besteht aus den Zuckerarten, Stärke und Dextrinen. Außerdem gehören noch dazu die Gummi- und Schleimarten, organischen Säuren, Pektine, Bitterstoffe, Farbstoffe usw.

Bestimmung des Gesamtzuckers im Melassefutter.

Melassefutter enthält vorwiegend Rohrzucker, daneben mitunter geringe Mengen Invertzucker. Der Gehalt der gebräuchlichsten Melassefuttermittel an Rohrzucker schwankt zwischen etwa 19 und 35%.

Verfahren: Die Bestimmung des Gesamtzuckers, also des Rohr- und etwa vorhandenen Invertzuckers, erfolgt auf gewichtsanalytischem Wege.

Zu diesem Zweck wird zunächst der Zucker aus dem Melassefuttermittel mit Wasser ausgezogen. Dann wird der vorhandene Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Säuren invertiert, d. h. unter Aufnahme von Wasser (Hydrolyse) in Invertzucker umgewandelt, d. i. ein Gemenge gleicher Teile Traubenzucker und Fruchtzucker.



Invertzucker hat im Gegensatz zum Rohrzucker die Fähigkeit, alkalische Kupfer(2)-oxydlösung (Fehlingsche Lösung) zu rotem Kupfer(1)-oxyd zu reduzieren, während der Zucker zu einem Gemisch von Säuren oxydiert wird.

Man versetzt infolgedessen die invertierte Zuckerlösung mit alkalischer Kupfer(2)-oxydlösung und kocht auf. Das abgeschiedene Kupfer(1)-oxyd wird in einem Filtrierröhrchen oder Filtriertiegel gesammelt und nach dem Erhitzen an der Luft als Kupfer(2)-oxyd gewogen.

Auf Grund der gefundenen Kupfer(2)-oxydmenge kann der Gehalt an Invertzucker aus einer besonderen, empirisch ermittelten Tabelle abgelesen und daraus der Rohrzuckergehalt berechnet werden.

Da die Einwirkung des Zuckers auf alkalische Kupfer(2)-oxydlösung nicht nach einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis verläuft, so müssen die im folgenden geschilderten Bedingungen und Konzentrationsverhältnisse genau eingehalten werden, für welche auch die Zuckertabelle angefertigt ist. Insbesondere darf die angegebene Kochdauer nicht überschritten werden, da bei längerem Kochen sich noch weiter kleine Kupfer(1)-oxydmengen abscheiden würden. Die Flüssigkeit muß vielmehr nach dem Kochen sofort abgekühlt werden, was am zweckmäßigsten durch Zusatz von kaltem, vorher ausgekochtem, luftfreiem Wasser erreicht wird. Das zugefügte Wasser muß deshalb luftfrei sein, weil sonst durch den Sauerstoff das frisch gefällte Kupfer(1)-oxyd zum Teil wieder in (2)-Oxyd verwandelt und dieses durch das in der Fehlingschen Lösung vorhandene Seignettesalz gelöst werden würde. Außerdem darf die zur Fällung angewandte Menge invertierter Lösung nicht mehr als 0,245 g Invertzucker, entsprechend 0,233 g Rohrzucker enthalten.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung der einzelnen Zuckerarten (Traubenzucker, Invertzucker, Malzzucker, Milchzucker usw.) gelten besondere Vorschriften und Tabellen (siehe König, Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe. 1923. 5. Auflage. Bd. 1, S. 361).

Herstellung des Allihnschen oder Soxhletschen Filtrierröhrchens: Das Allihnsche oder Soxhletsche Filtrierröhrchen



Abb. 62.

Saugflasche mit Allihn- oder Soxhletschem Filtrierröhrchen.

(Abb. 62) ist ein starkwandiges Rohr aus schwer schmelzbarem Glas von etwa 1,5—2 cm Weite und 15 cm Länge, das in seinem unteren Drittel verjüngt ist. In die Verengung des Röhrchens bringt man einen mehrfach durchlöchernten Platinkonus und darüber eine etwa 1—2 cm hohe Schicht von gereinigtem Asbest (siehe Seite 20). Zur Herstellung der Asbestschicht wird das Röhrchen mittels eines durchbohrten Gummistopfens auf eine Saugflasche gesetzt, welche mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung steht. Der in Wasser aufgeschwemmte Asbest wird in das Röhrchen geschüttet und unter Durchsaugen des Wassers mit Hilfe eines Glasstabes mäßig festgedrückt, besonders an den Rändern, damit hier kein Niederschlag durchgehen kann. Als dann wäscht man so lange mit heißem Wasser (etwa $\frac{1}{4}$ Liter) aus, als noch feine Fäserchen hindurchgehen. Die Asbestschicht darf weder zu locker noch zu fest angedrückt sein; das fertige Röhrchen soll in 8—10 Sekunden leer laufen. In Ermangelung eines Platinkonus bringt man in den Hals des Röhrchens einen kurzen, etwa 0,5 cm hohen Pfropfen von Glaswolle. Das mit heißem Wasser ausgewaschene Asbestfilter wird mit Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen. Als dann bringt man das Röhrchen zwecks Verdunstung der noch vorhandenen

Ätherreste kurze Zeit in den erwärmten Trockenschrank. Hierauf erhitzt man es mäßig unter Durchsaugen von Luft über der offenen Flamme. Zu diesem Zweck spannt man das Röhrchen mittels eines durchbohrten Korkstopfens, schräg nach aufwärts gerichtet, in ein Stativ ein und erhitzt es unter schwachem Drehen mit fächernder, zunächst nur kleiner Flamme. Schließlich läßt man es im Exsikkator erkalten und wägt.

Es ist nicht notwendig, das Röhrchen nach jedesmaliger Benutzung zu reinigen; erst wenn die Kupfer(2)-oxydschicht so stark geworden

ist, daß die Schnelligkeit der Filtration leidet, wird es gereinigt. Zu diesem Zweck stellt man das Röhrchen in ein Becherglas und füllt es mit Salpetersäure. Nach der Auflösung des Kupfer(2)-oxyds wäscht man das Röhrchen mehrmals mit heißem Wasser und anschließend mit Alkohol und Äther aus und erhitzt es über der offenen Flamme; damit ist das Röhrchen wieder gebrauchsfertig.

An Stelle des Asbestfilterröhrchens kann man auch Goochtiiegel benutzen; außerdem können Filtrierröhrchen mit eingesetzter Glasfilterplatte vom Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. oder Porzellanfiltriertiegel angewandt werden, welche die zeitraubende Herstellung des Asbestfilters entbehrlich machen.

Ausführung: Man wägt 20 g Melassefutter in einen 500 cem-Erlenmeyerkolben, fügt etwa 200 cem kaltes Wasser hinzu, läßt unter häufigem Umschwenken etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen und filtriert die Lösung verlustlos durch ein kleines Filter in einen Liter-Meßkolben. Hierauf schwemmt man das im Erlenmeyerkolben zurückbleibende Futtermittel von neuem mit Wasser auf, läßt einige Zeit unter Umschwenken stehen und gießt die Lösung wieder durch das Filter. Das setzt man so lange fort, bis der Meßkolben nahezu gefüllt ist. Dabei bringt man auf das Filter immer erst dann neue Lösung, wenn die zuletzt aufgegebene abgetropft ist. Auf diese Weise wird der vorhandene Zucker ausgezogen und in Lösung gebracht. Zuletzt wäscht man das Filter gut aus, füllt den Kolben bis zur Marke auf und mischt.

Hierauf pipettiert man 50 cem der Lösung, entsprechend 1 g Substanz, in einen 100 cem-Meßkolben, fügt mittels einer Pipette 25 cem Wasser und 5 cem konzentrierte Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 hinzu, schwenkt um und erwärmt, nachdem man ein geeignetes Thermometer in das Meßkölbchen eingeführt hat, den Inhalt desselben durch Einstellen in ein bereits auf 70° erhitztes Wasserbad.

Der Kolbeninhalt wird nun genau 5 Minuten lang unter häufigem Umschwenken auf einer Temperatur von 67—70° gehalten. Da das Anwärmen der Lösung 2,5—5 Minuten in Anspruch nehmen kann, so wird die Ausführung der Inversion im ganzen 7,5—10 Minuten lang dauern. Unter allen Umständen soll sie in 10 Minuten beendet sein.

Man benutzt zweckmäßig ein Wasserbad mit Doppelboden, dessen runde Ausschnitte dem Kolben, der bis zum Halsansatz eingetaucht sein muß, eine sichere Lage gewähren. Eine darunter befindliche Flamme regelt die Temperatur. In Ermangelung eines solchen Wasserbades halte man den Kolben am Halse mittels einer an einem Stativ angebrachten Klammer, ohne daß der Boden des Kolbens direkt auf dem Boden des Wasserbades aufsteht.

Nach Verlauf der 10 Minuten wird die invertierte Flüssigkeit durch Einstellen des Meßkolbens in kaltes Wasser schnell abgekühlt, das Thermometer unter sorgfältigem Abspülen entfernt, der Kolbeninhalt mit einigen Tropfen Indikator versetzt und mit verdünnter Kali- oder Natronlauge genau neutralisiert. Die Lauge wird vorher in einer Stärke hergestellt, daß nicht mehr als 10 ccm zur Neutralisation der 5 ccm Salzsäure nötig sind. Nun füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und mischt.

Hierauf pipettiert man 25 ccm der klaren Lösung, entsprechend 0,25 g Melassefutter, in eine Porzellanschale, welche zweckmäßig mit einem Henkel versehen ist, fügt 50 ccm frisch gemischte Fehlingsche Lösung (= 25 ccm Fehling I + 25 ccm Fehling II) und 25 ccm Wasser hinzu, mischt durch vorsichtiges Schwenken und erhitzt unmittelbar danach auf dem Asbestdrahtnetz zum Sieden. Um eine Überhitzung des Schalenrandes zu vermeiden, legt man auf das Drahtnetz eine Asbestplatte, welche mit einem runden Querschnitt von etwa 6,5 cm Durchmesser versehen ist. Man regelt die Erhitzung durch geeignete Flammengröße derart, daß das Anwärmen bis zum Eintreten lebhaften Aufkochens höchstens $3\frac{1}{2}$ —4 Minuten dauert. Dann hält man die Flüssigkeit, vom kräftigen Sieden an gerechnet, also von jenem Zeitpunkt an, wo nicht nur aus der Mitte, sondern auch am Rande des Gefäßes Blasen aufsteigen, mit einer kleineren Flamme genau 2 Minuten lang im Kochen. Hierauf wird die Schale sofort vom Brenner weggenommen, mit 100 ccm kaltem, vorher einige Minuten lang ausgekochtem Wasser verdünnt, und der Niederschlag in einem vorher gewogenen Filtrierröhrchen oder Filtriertiegel gesammelt.

Bei Benutzung eines Filtrierröhrchens setzt man zur Filtration einen kleinen, kurzhalsigen Trichter auf (Abb. 62). Zum Anfeuchten des Asbestfilters saugt man erst etwas Wasser durch. Die letzten Reste des Niederschlages werden unter Zuhilfenahme eines Gummischwamms oder Federfahne mit heißem Wasser übergespült. Dann wird mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen, wobei man jedesmal völlig absaugt. Hierauf entfernt man den Trichter, spült den Hals in das Röhrchen ab, verdrängt das Wasser im Niederschlag und Asbestpolster durch zweimaliges Aufgießen von etwa je 10 ccm Alkohol und spült zuletzt mit einigen Kubikzentimetern Äther nach.

Alsdann trocknet man das Röhrchen zur Verflüchtigung des Äthers kurze Zeit im angewärmten Trockenschrank, spannt das Röhrchen mittels eines durchbohrten Korkstopfens lose in ein Stativ ein und verbindet sein Halsende durch einen dickwandigen Schlauch mit einer Saugpumpe. Nun saugt man Luft durch das Röhrchen und erhitzt es unter Drehen zunächst mit kleiner und dann mit voller

Flamme. Es tritt dann plötzlich ein lebhaftes Aufglühen der kupferhaltigen Substanz ein. Wenn das Aufhören des Glühens die Beendigung der Hauptreaktion anzeigt, wird noch einige Zeit erhitzt, bis das Kupfer(2)-oxyd (sowie die Asbestfüllung) eben neu zu glühen beginnt. Schließlich läßt man das Röhrchen im Exsikkator erkalten und wägt. Durch nochmaliges Erhitzen des Niederschlages überzeugt man sich von der Gewichtsbeständigkeit. Der Niederschlag muß einheitlich schwarz aussehen.

Bei Anwendung eines Porzellanfiltriertiegels wird dieser unter Benutzung eines Glühschälchens als Untersatz an der Luft geglüht. Beim Glühen des Kupfer(1)-oxydniederschlags in Tiegeln geht häufig die Oxydation nicht vollständig vor sich, was darauf beruht, daß beim Glühen kleine Klümpchen Kupfer(2)-oxyd entstehen, die wechselnde Mengen des (1)-Oxyds mechanisch einschließen und dessen Oxydation verhindern. Diese Klümpchenbildung vermeidet man dadurch, daß man zuerst mit einer ganz kleinen Flamme erhitzt und dabei mit einem ausgeglühten Platindraht etwas umrührt. Dabei verwandelt sich das (1)-Oxyd in ganz feines Pulver von (2)-Oxyd; wenn dies geschehen ist, erhitzt man den bedeckten Tiegel noch einige Minuten mit großer Flamme.

Bei Gebrauch eines Goochtiegels kann dieser bei langsamem Anwärmen direkt über freier Flamme erhitzt werden.

Berechnung: Da die Zuckertabellen auf Grund des Kupfergehaltes berechnet sind, muß die gefundene Kupfer(2)-oxydmenge erst in Kupfer umgerechnet werden: 1 Teil CuO entspricht 0,799 Teilen Cu.

Angenommen, es seien in 25 cem Lösung, entsprechend 0,25 g Melassefutter, 0,1760 g CuO gefunden worden, so entspricht dies $0,1760 \times 0,799 = 0,1406$ g Cu und auf Grund der auf der nächsten Seite stehenden Tabelle einer Invertzuckermenge von 73,8 mg.

In 0,25 g Melassefutter sind demnach enthalten 0,0738 g Invertzucker.

Folglich hat das Melassefutter einen Gehalt von $\frac{0,0738 \cdot 100}{0,25} = 29,52\%$ Invertzucker.

Nun geben aber 95 Gewichtsteile Rohrzucker bei der Inversion infolge der Wasseraufnahme 100 Gewichtsteile Invertzucker. Infolgedessen erhält man den Gehalt an Rohrzucker, wenn man die betreffende Menge Invertzucker mit 0,95 multipliziert.

Somit beträgt der Gesamtzuckergehalt des Melassefutters, ausgedrückt als Rohrzucker, $29,52 \times 0,95 = 28,04\%$.

Herstellung der Fehlingschen Lösung: Wegen der geringen Haltbarkeit der fertig bereiteten Flüssigkeit hält man die Lösungen ihrer Bestandteile, welche für sich unveränderlich sind, getrennt vorrätig. Die eine Lösung (Fehling I) ist eine Lösung von Kupfersulfat;

Tabelle zur Berechnung des Invertzuckers aus dem Kupfer.

Kupfer	Invert-	Kupfer	Invert-	Kupfer	Invert-	Kupfer	Invert-	Kupfer	Invert-	Kupfer	Invert-	Kupfer	Invert-
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
90	46,9	139	72,9	188	99,5	237	127,2	286	155,5	335	184,7	383	214,3
91	47,4	140	73,5	189	100,1	238	127,8	287	156,1	336	185,4	384	214,9
92	47,9	141	74,0	190	100,6	239	128,3	288	156,7	337	186,0	385	215,5
93	48,4	142	74,5	191	101,2	240	128,9	289	157,2	338	186,6	386	216,1
94	48,9	143	75,1	192	101,7	241	129,5	290	157,8	339	187,2	387	216,8
95	49,5	144	75,6	193	102,3	242	130,0	291	158,4	340	187,8	388	217,4
96	50,0	145	76,1	194	102,9	243	130,6	292	159,0	341	188,4	389	218,0
97	50,5	146	76,7	195	103,4	244	131,2	293	159,6	342	189,0	390	218,7
98	51,1	147	77,2	196	104,0	245	131,8	294	160,2	343	189,6	391	219,3
99	51,6	148	77,8	197	104,6	246	132,3	295	160,8	344	190,2	392	219,9
100	52,1	149	78,3	198	105,1	247	132,9	296	161,4	345	190,8	393	220,5
101	52,7	150	78,9	199	105,7	248	133,5	297	162,0	346	191,4	394	221,2
102	53,2	151	79,4	200	106,3	249	134,1	298	162,6	347	192,0	395	221,8
103	53,7	152	80,0	201	106,8	250	134,6	299	163,2	348	192,6	396	222,4
104	54,3	153	80,5	202	107,4	251	135,2	300	163,8	349	193,2	397	223,1
105	54,8	154	81,0	203	107,9	252	135,8	301	164,4	350	193,8	398	223,7
106	55,3	155	81,6	204	108,5	253	136,3	302	165,0	351	194,4	399	224,3
107	55,9	156	82,1	205	109,1	254	136,9	303	165,6	352	195,0	400	224,9
108	56,4	157	82,7	206	109,6	255	137,5	304	166,2	353	195,6	401	225,5
109	56,9	158	83,2	207	110,2	256	138,1	305	166,8	354	196,2	402	226,1
110	57,5	159	83,8	208	110,8	257	138,6	306	167,3	355	196,8	403	226,7
111	58,0	160	84,3	209	111,3	258	139,2	307	167,9	356	197,4	404	227,3
112	58,5	161	84,8	210	111,9	259	139,8	308	168,5	357	198,0	405	227,9
113	59,1	162	85,4	211	112,5	260	140,4	309	169,1	358	198,6	406	228,5
114	59,6	163	85,9	212	113,0	261	140,9	310	169,7	359	199,2	407	229,1
115	60,1	164	86,5	213	113,6	262	141,5	311	170,3	360	199,8	408	229,7
116	60,7	165	87,0	214	114,2	263	142,1	312	170,9	361	200,4	409	230,3
117	61,2	166	87,6	215	114,7	264	142,7	313	171,5	362	201,0	410	230,9
118	61,7	167	88,1	216	115,3	265	143,2	314	172,1	363	201,6	411	231,5
119	62,3	168	88,6	217	115,8	266	143,8	315	172,7	364	202,2	412	232,1
120	62,8	169	89,2	218	116,4	267	144,4	316	173,3	365	202,8	413	232,7
121	63,3	170	89,7	219	117,0	268	144,9	317	173,8	366	203,4	414	233,3
122	63,9	171	90,3	220	117,5	269	145,5	318	174,5	367	204,0	415	233,9
123	64,4	172	90,8	221	118,1	270	146,1	319	175,1	368	204,6	416	234,5
124	64,9	173	91,4	222	118,7	271	146,7	320	175,6	369	205,2	417	235,1
125	65,5	174	91,9	223	119,2	272	147,2	321	176,2	370	205,8	418	235,7
126	66,0	175	92,4	224	119,8	273	147,8	322	176,8	371	206,4	419	236,3
127	66,5	176	93,0	225	120,1	274	148,4	323	177,4	372	207,0	420	236,9
128	67,1	177	93,5	226	120,9	275	149,0	324	178,0	373	207,6	421	237,5
129	67,6	178	94,1	227	121,5	276	149,5	325	178,6	374	208,2	422	238,1
130	68,1	179	94,6	228	122,1	277	150,1	326	179,2	375	208,8	423	238,7
131	68,7	180	95,2	229	122,6	278	150,7	327	179,8	376	209,4	424	239,3
132	69,2	181	95,7	230	123,2	279	151,3	328	180,4	377	210,0	425	239,9
133	69,7	182	96,2	231	123,6	280	151,9	329	181,0	378	210,6	426	240,5
134	70,3	183	96,8	232	124,3	281	152,5	330	181,6	379	211,2	427	241,1
135	70,8	184	97,3	233	124,9	282	153,1	331	182,2	380	211,8	428	241,7
136	71,3	185	97,8	234	125,5	283	153,7	332	182,8	381	212,4	429	242,3
137	71,9	186	98,4	235	126,0	284	154,3	333	183,5	382	213,0	430	242,9
138	72,4	187	99,0	236	126,6	285	154,9	334	184,1				

die andere Lösung (Fehling II) enthält Ätznatron und weinsaures Kaliumnatrium (Seignettesalz $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$).

Die genannten Verbindungen müssen chemisch rein sein.

Fehling I ist eine wässrige Lösung, welche in 500 cem 34,6 g reines kristallisiertes Kupfersulfat enthält.

Fehling II bereitet man in der Weise, daß man 173 g kristallisiertes Seignettesalz in Wasser zu 400 cem löst und die Lösung mit 100 cem reiner Natronlauge vermischt, welche 516 g Natriumhydroxyd in 1 Liter enthält.

Die beiden Lösungen werden unmittelbar vor dem Gebrauch zu gleichen Volumteilen gemischt und in der vorgeschriebenen Menge angewandt.

Polarimetrische Stärkebestimmung in Kartoffeln und Getreide nach E. Ewers.

Verfahren: Man bringt die Stärke durch Behandeln der stärkehaltigen Substanz mit Salzsäure in Lösung und polarisiert. Aus der Größe der optischen Drehung wird der Gehalt an Stärke bestimmt unter Zugrundelegung des spezifischen Drehungsvermögens für die betreffende Stärkeart.

Ausführung: Man wägt 5 g der lufttrockenen, gemahlenden und auf 1 mm gesiebten Substanz (von tohen, geriebenen Kartoffeln 10 g) in einen 100 cem-Meßkolben, fügt 25 cem einer 1,124% igen Salzsäure hinzu, schüttelt kräftig hin und her und spült mit weiteren 25 cem derselben Salzsäure nach. Der Kolben wird nach nochmaligem Umschwenken genau 15 Minuten lang in ein siedendes Wasserbad gestellt, wobei während der ersten 3 Minuten mehrmals umgeschwenkt wird. Wenn 15 Minuten verstrichen sind, wird sofort kaltes Wasser bis zu etwa 90 cem hinzugefügt, auf Zimmertemperatur abgekühlt, durch Zusatz von molybdänsaurem Natrium oder Ammonium geklärt, bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert.

Zur Erzielung genauer Werte empfiehlt es sich, die Substanz auf ihren Gehalt an löslichen optisch aktiven Kohlenhydraten hin zu untersuchen und eine entsprechende Berichtigung anzubringen. Zu diesem Zweck werden 10 g Substanz mit 100 cem 1,124% iger Salzsäure 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschwenken stehen gelassen. Dann wird filtriert; 50 cem des möglichst klaren Filtrats, entsprechend 5 g Substanz, werden in einem 100 cem-Kolben 15 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt, nach dem Abkühlen durch Zusatz von molybdänsaurem Natrium oder Ammonium geklärt, aufgefüllt, filtriert und polarisiert. Die so gefundene Drehung ist von der Gesamtdrehung abzuziehen.

Es sei noch besonders auf folgende Einzelheiten hingewiesen:

Die 1,124%ige Salzsäure wird durch Titration mit $\frac{n}{2}$ -Natronlauge eingestellt. 1,124%ige Salzsäure enthält in 100 g 1,124 g HCl. Da das spezifische Gewicht dieser Salzsäure 1,0049 ist, so sind also 1,124 g HCl in $\frac{100}{1,0049} = 99,5$ ccm enthalten. Nun werden aber 1,124 g HCl neutralisiert durch 61,6 ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge. Also müssen 99,5 ccm der herzustellenden Salzsäurelösung durch 61,6 ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge neutralisiert werden, damit die Salzsäure 1,124%ig ist.

Das Wasserbad soll so viel Wasser enthalten, daß beim Einstellen des Kolbens das Kochen nicht oder nur ganz kurze Zeit unterbrochen wird. Aus demselben Grunde muß das Wasser sich im heftigen Kochen befinden. Die Erhitzungszeit wird erst vom wiederbeginnenden Sieden des Wasserbades nach dem Einstellen des Kolbens an gerechnet.

Der Kolben muß bis zum Halsansatz im kochenden Wasser stehen, darf aber nicht unmittelbar dem Boden des Wasserbades aufsitzen, weil sonst der Kolben hochgestoßen werden und leicht zerbrechen würde. Man benutze deshalb ein entsprechend tiefes Wasserbad mit Doppelboden oder halte den Kolben mit einer an einem Stativ angebrachten Klammer.

Das Umschwenken des Kolbens bezweckt nicht allein, die Klumpenbildung zu vermeiden und eine gleichmäßige Verteilung des Kolbeninhalts zu erzielen, sondern auch eine schnelle Durchwärmung des Inhalts. Es ist in der Minute etwa dreimal umzuschwenken, wobei der Kolben nicht aus dem Wasserbade herausgenommen werden darf.

Die zur Klärung der Lösung anzuwendende Menge molybdänsaures Natrium oder Ammonium ist je nach der Stärkeart verschieden groß zu wählen. Man nimmt für Müllereiprodukte 2—3 ccm, für 10 g Kartoffeln 1,5 ccm, für Stärkemehl und Kartoffelpülpe 0,5 ccm.

Die Feststellung der optischen Drehung erfolgt mit einem Halbschattenapparat mit Kreisteilung oder mit dem Saccharimeter (siehe Seite 149).

Der gebräuchlichste Halbschattenapparat mit Kreisteilung ist der von E. Mitscherlich (Abb. 63). Das Licht wird durch den Polarisator P polarisiert und durchwandert die in der Rinne R liegende Beobachtungsröhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Das Analysator Nicol liegt im Rohrstück A und kann nebst dem Fernrohr F mittels des kleinen Hebels c gedreht werden. Die Größe der Drehung wird an dem feststehenden Teilkreis T, vermittels eines an der Kreisteilung schleifenden Nonius in Kreisgraden bis auf $0,1^{\circ}$ genau ab-

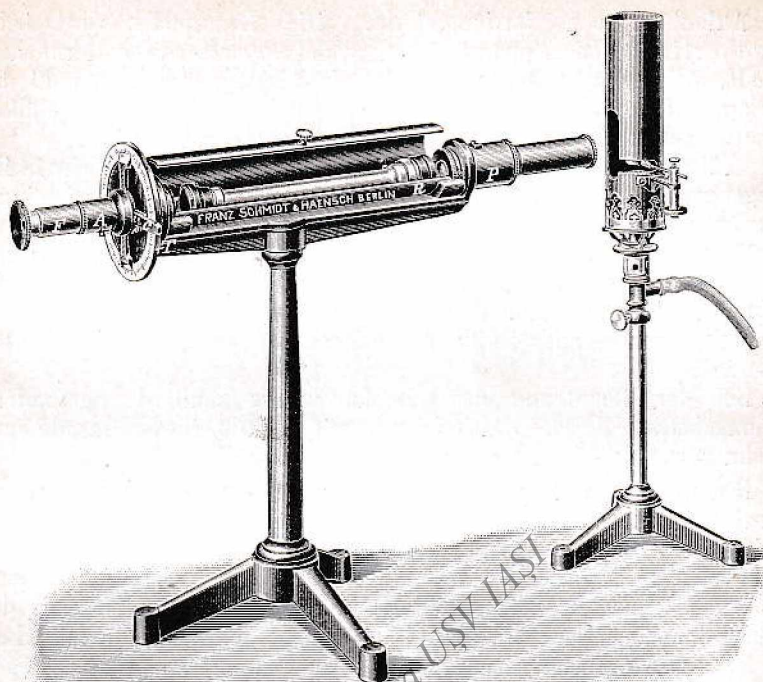


Abb. 63.

Halbschattenpolarimeter nach Mitscherlich
von Franz Schmidt und Haensch.

gelesen (Abb. 64). Ein um 180° davon entfernter Nonius ermöglicht eine nochmalige Feststellung des Drehungsbetrages. Zur Beleuchtung dient eine Natriumlampe, am besten ein Bunsenbrenner mit Platinring

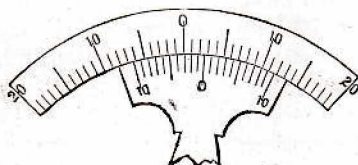


Abb. 64. Kreisnonius.

Der Nullstrich des drehbaren Nonius liegt zwischen dem zweiten und dritten Teilstrich des feststehenden Kreises; von den Strichen des rechts liegenden Nonius fällt der achte mit einem Teilstrich des Kreises zusammen, also ist die
Ablesung $2 + 0,8 = 2,8^\circ$.

zur Aufnahme von Natriumchlorid. Die Lichtquelle wird beim Mitscherlichschen Apparat 5 cm vom Apparatende entfernt aufgestellt. Sind Drehungen von mehr als 5° zu messen, so muß das Natriumlicht gereinigt werden, indem ein mit Kaliumbichromat gefülltes Filter zwischen Lichtquelle und Polarisator gebracht wird.

Näheres über die Ausführung der Polarisierung ist auf Seite 144 ff. angegeben. Natürlich muß beim Halbschattenapparat mit Kreisteilung ebenso wie beim Saccharimeter vor dem Gebrauch die Nullpunktstellung geprüft werden, d. h. untersucht werden, ob bei gleicher Beschattung der beiden Gesichtshälften der Nullpunkt des Nonius mit dem Nullpunkt der Skala zusammenfällt; eine etwaige Abweichung der beiden Nullpunkte voneinander ist bei den folgenden Ablesungen in Korrektur zu setzen.

Bei der Benutzung des Saccharimeters muß der gefundene Drehungsbetrag durch Multiplizieren mit 0,3469 in Kreisgrade umgerechnet werden, da 1 Ventzkegrad = 0,3469 Kreisgrade.

Berechnung: Der Berechnung ist das spezifische Drehungsvermögen der betreffenden Stärkeart zugrunde zu legen. Unter dem spezifischen Drehungsvermögen eines Stoffes versteht man die Drehung, welche eintreten würde, wenn 1 g optische aktive Substanz in 1 ccm Flüssigkeit enthalten wäre und das Licht von der Wellenlänge der Fraunhoferschen Linie D eine 1 dm lange Schicht der Flüssigkeit von 20° zu durchlaufen hätte. Das spezifische Drehungsvermögen ist für jeden optisch aktiven Stoff eine charakteristische Größe; es führt die allgemeine Bezeichnung $[\alpha]_D^{20}$.

Bei Einhaltung des oben geschilderten Arbeitsverfahrens ist das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ für Weizenstärke + 182,7, für Roggenstärke + 184, für Gerstenstärke + 181,5, für Haferstärke + 181,3, für Maisstärke + 184,5, für Reisstärke + 185,9, für Kartoffelstärke + 185,7¹⁾.

Kennt man das spezifische Drehungsvermögen eines Stoffes, welcher in einer Lösung ist, und die Länge der drehenden Schicht in Dezimetern, und bestimmt man den Drehungswinkel α der angewandten Lösung, so läßt sich daraus die Konzentration, d. h. die in 100 ccm Lösung enthaltene Menge an optisch aktiver Substanz folgendermaßen berechnen:

Bei einer Drehung von $[\alpha]_D^{20}$ ist bei einer 1 dm langen Schicht in 1 ccm Flüssigkeit 1 g optisch aktive Substanz enthalten, entsprechend der Definition für das spezifische Drehungsvermögen.

1) Hals und Heggenhougen (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1917, Bd. 90, S. 403) geben für das spezifische Drehungsvermögen der genannten Stärkearten etwas davon abweichende Werte an.

Folglich sind enthalten bei einer beobachteten Drehung von 1° und einer 1 dm langen Schicht in 1 cem Flüssigkeit

$$\frac{1}{[\alpha]_D^{20}} \text{ g optisch aktive Substanz,}$$

1° und einer 1 dm langen Schicht in 1 cem Flüssigkeit

$$\frac{1}{[\alpha]_D^{20}} \cdot \frac{1}{1} \text{ g optisch aktive Substanz,}$$

α° und einer 1 dm langen Schicht in 1 cem Flüssigkeit

$$\frac{1}{[\alpha]_D^{20}} \cdot \frac{1}{1} \cdot \alpha \text{ g optisch aktive Substanz,}$$

α° und einer 1 dm langen Schicht in 100 cem Flüssigkeit

$$\frac{1}{[\alpha]_D^{20}} \cdot \frac{1}{1} \cdot \alpha \cdot 100 \text{ g optisch aktive Substanz.}$$

Ist also der beobachtete Drehungswinkel = α , die Länge des Rohres = 1 dm und das spezifische Drehungsvermögen des untersuchten optisch aktiven Stoffes = $[\alpha]_D^{20}$, so beträgt die Menge desselben in 100 cem Flüssigkeit: $\frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot 1}$.

Beispiel: Angewandt: 5 g Roggenkleie. Die Lösung der Roggenstärke ergab in einem 2 dm langen Rohr bei 20° C eine Rechtsdrehung von 4,30 Kreisgraden. Die löslichen Kohlenhydrate ergaben eine Linksdrehung von 0,22 Kreisgraden.

Somit drehte die gelöste Roggenstärke um $4,30 - (-0,22) = 4,52$ Kreisgrade.

Das spezifische Drehungsvermögen der Roggenstärke $[\alpha]_D^{20} = +184$.

Somit sind in 100 cem der Lösung $\frac{4,52 \cdot 100}{184 \cdot 2} = 1,228 \text{ g}$ Stärke enthalten.

Da 5 g Substanz angewandt wurden, so beträgt der Gehalt der Roggenkleie an Stärke $\frac{1,228 \cdot 100}{5} = 24,56\%$.

Wurde zur Feststellung des Drehungswinkels ein Saccharimeter benutzt und eine Rechtsdrehung von 12,40 Ventzkegraden beobachtet, so entspricht diese Drehung $12,40 \times 0,3469 = 4,30$ Kreisgraden. Die löslichen Kohlenhydrate ergaben eine Linksdrehung von 0,64 Ventzkegraden, also $0,64 \times 0,3469 = 0,22$ Kreisgraden. Somit war die Drehung der Stärkelösung $4,30 - (-0,22) = 4,52$ Kreisgrade. Daraus läßt sich nun wie oben der Prozentgehalt der Kleie an Stärke berechnen.

Herstellung der Lösung von molybdänsaurem Natrium bzw. molybdänsaurem Ammonium: Man löse 17,2 g molybdänsaures Natrium bzw. 16,4 g molybdänsaures Ammonium in Wasser und fülle auf 100 cem auf. Die Lösung soll 12 g MoO_3 in 100 cem enthalten.

Mittlerer Gehalt von Futtermitteln an Rohnährstoffen in Prozenten.

(Nach O. Mentzel und A. v. Lengerke.)

Art der Futtermittel	Trocken- substanz	Roh- protein	Rohfett	Stickstoff- freie Extraktstoffe	Roh- faser
Grünfutter.					
Gras, kurz vor der Blüte	25,0	3,0	0,8	13,1	6,0
Gras, Weide	20,0	3,5	0,8	9,7	4,0
Rotklee, sehr jung, Weideklee . .	17,0	4,3	0,6	7,2	3,1
Rotklee, in der Knospung	15,9	3,3	0,6	6,8	3,8
Rotklee, Beginn der Blüte	19,0	3,4	0,7	8,0	5,2
Rotklee, volle Blüte	21,0	3,4	0,7	9,4	5,9
Luzerne, sehr jung	18,9	5,6	0,8	6,2	4,4
Luzerne, vor der Blüte	24,0	4,5	0,8	9,6	6,8
Luzerne, volle Blüte	24,0	3,9	0,8	9,3	7,8
Futterwicke, Beginn der Blüte . .	15,5	3,7	0,4	5,3	4,1
Futterwicke, in der Blüte	17,5	3,2	0,5	7,2	5,1
Buchweizen, in der Blüte	16,3	2,5	0,6	7,8	4,3
Raps, Winter-, in der Blüte . . .	14,1	2,8	0,8	5,7	3,5
Senf, weißer	14,9	2,9	0,4	7,3	2,9
Runkelrübenblätter	11,0	2,4	0,4	4,6	1,6
Zuckerrübenblätter und -köpfe .	16,2	2,3	0,4	7,4	1,6
Dürrehen.					
Wiesenheu, gutes	85,7	9,7	2,5	41,4	26,3
Rotkleheu, gutes	83,5	13,5	2,9	37,1	24,0
Luzerne, vor der Blüte	84,0	16,2	2,4	31,1	27,0
Luzerne, in der Blüte	83,5	14,2	2,6	29,2	29,5
Futterwicke, Anfang der Blüte . .	83,3	19,8	2,3	28,5	23,4
Futterwicke, in der Blüte	83,3	14,2	2,5	32,8	25,5
Buchweizen	86,0	10,5	2,1	35,6	31,4
Raps	84,5	15,7	4,4	34,5	20,5
Senf, weißer, Anfang der Blüte	85,0	11,1	2,8	37,2	26,4
Stroharten.					
Gerste, Winter-	85,7	3,2	1,4	33,5	42,0
Hafer	85,7	3,8	1,6	35,9	38,7
Roggen, Winter-	85,7	3,1	1,3	33,2	44,0
Weizen, Winter-	85,7	3,0	1,2	35,9	40,8
Wurzeln und Knollen.					
Kartoffeln, mittel	25,0	2,1	0,1	21,0	0,7
Mohrrüben	13,0	1,2	0,2	9,3	1,3
Zuckerrüben	25,0	1,3	0,1	21,4	1,5
Runkelrüben, mittel	12,0	1,2	0,1	8,7	0,9
Kohlrüben	12,2	1,5	0,2	8,2	1,3

Art der Futtermittel	Trocken- substanz	Roh- protein	Rohfett	Stückstoff- freie Extraktstoffe	Roh- faser
Körner und Samen.					
Gerste, mittel	85,7	9,4	2,1	67,8	3,9
Hafer, mittel	86,7	10,3	4,8	58,2	10,3
Roggen, mittel	86,6	11,5	1,7	69,5	1,9
Weizen, mittel	86,6	12,1	1,9	69,0	1,9
Mais, mittel	87,0	9,9	4,4	69,2	2,2
Ackerbohnen	85,7	25,4	1,5	48,5	7,1
Lupinen, gelbe	86,0	38,3	4,4	25,4	14,1
Lupinen, gelbe, entbittert, frisch	67,5	31,7	4,3	14,4	16,0
Lupinen, gelbe, entbittert, lufttr.	86,0	40,4	5,7	18,3	20,1
Gewerbliche Abfälle.					
a) Müllerei.					
Gerstenkleie	87,7	10,3	3,3	50,6	16,5
Haferkleie	90,4	7,6	2,7	53,8	21,6
Roggenkleie, mittel	87,5	16,7	3,1	58,0	5,2
Weizenkleie, feine	87,8	15,5	4,8	54,0	8,0
Weizenkleie, grobe	87,8	14,3	4,2	52,2	10,2
b) Brauerei und Brennerei.					
Malzkeime*	88,0	23,1	1,5	43,6	12,3
Biertreber, frisch	23,8	5,1	1,7	10,6	5,1
Biertreber, getrocknet	91,0	21,2	7,5	41,7	16,0
Getreideschlempe, getrocknet	92,5	23,5	7,5	41,5	13,4
Roggenschlempe, frisch	7,8	1,7	0,4	4,6	0,7
Roggenschlempe, getrocknet	90,0	16,5	8,2	47,8	16,2
Kartoffelschlempe, frisch	5,7	1,2	0,1	3,1	0,6
Kartoffelschlempe, getrocknet	90,0	24,3	3,7	40,8	9,5
Maisschlempe, frisch	8,7	2,0	0,9	4,5	0,8
Maisschlempe, getrocknet, helle	91,4	28,5	10,4	40,1	10,2
Trester, Apfel-, frisch	19,8	0,9	0,7	13,2	4,5
Trester, Apfel-, getrocknet	90,0	4,0	3,2	59,1	20,5
Weintrester, mit Kämnen, frisch	30,0	3,4	2,4	11,9	9,4
Weintrester, getrocknet	90,0	10,5	7,3	36,1	28,2
c) Stärkefabrikation.					
Kartoffelpülpe, frisch	14,0	0,6	—	11,5	1,5
Kartoffelpülpe, getrocknet	86,0	3,4	0,1	68,2	8,8
Maizena	91,0	26,5	2,9	51,1	7,1
Reispreßschlamm, frisch	44,7	13,6	1,1	28,7	0,6
Reispreßschlamm, trocken	86,0	26,2	2,1	55,2	1,1
d) Zuckerfabrikation.					
Zuckerrübenschnitzel, frisch	7,0	0,6	—	4,7	1,4
Zuckerrübenschnitzel, gepreßt	15,0	1,3	0,1	9,9	3,0
Zuckerrübenschnitzel, gesäuert	11,6	1,0	0,2	7,2	2,3

Art der Futtermittel	Trocken- substanz	Roh- protein	Rohfett	Stickstoff- freie Extraktstoffe	Roh- faser
Zuckerrübenschnitzel, getrocknet	88,8	8,1	0,6	58,5	17,6
Melasse, gewöhnliche	78,1	10,5	—	60,4	—
Melasseschnitzel	90,0	8,7	0,3	60,8	13,8

e) Ölfabrikation.

Baumwollsaatkuchen und Mehl aus ungeschältem Samen . . .	89,5	24,5	6,5	26,3	25,0
Desgl. entschält	92,0	46,2	8,9	22,9	7,0
Erdnußkuchenmehl	90,2	44,5	9,2	23,8	5,2
Hanfkuchen	88,0	31,8	10,0	18,0	20,2
Kokoskuchen	89,5	21,4	8,5	38,7	14,7
Leinkuchen	89,0	33,5	8,6	31,7	8,7
Leinmehl, entfettet	89,8	37,4	3,8	32,7	9,1
Mohnkuchen	88,5	35,7	12,2	18,4	11,2
Palmkernkuchen	90,3	17,7	8,6	36,2	23,8
Palmkernschrot, entfettet . . .	89,1	18,7	1,6	39,1	25,4
Rapskuchen	90,0	33,1	10,2	27,9	11,1
Rapsmehl, entfettet	90,0	34,8	5,1	30,4	11,7
Sesamkuchen	90,5	39,8	12,6	20,6	6,8
Sojabohnenkuchenmehl	88,8	43,5	5,0	27,2	7,0
Sojabohnenkuchenmehl, entfettet	88,5	45,2	2,0	27,5	7,3
Sonnenblumensaatkuchen . . .	90,8	36,4	11,0	22,9	14,0

Tierische Abfallprodukte.

Blutmehl	91,0	83,9	2,5	—	—
Fischfuttermehl, fettarm	87,2	52,5	2,1	—	—
Fischfuttermehl, fettreich	89,2	48,4	11,6	—	—
Kadavermehl	93,0	50,3	17,0	1,0	2,7

Untersuchung der Milch.

Unter Milch versteht man bekanntlich das Sekret, welches von den Milchdrüsen der Säugetiere abgesondert wird. Im folgenden sei nur von der Kuhmilch die Rede.

Zusammensetzung der Milch.

Nach W. Fleischmann ist die mittlere Zusammensetzung der Kuhmilch folgende:

	Mittelwert	Grenzwerte
Wasser	87,65 %	83,6—90,0 %
Fett	3,40 %	2,5— 4,5 %
Eiweißstoffe	3,40 %	2,2— 4,6 %
Milchzucker	4,80 %	3,0— 6,0 %
Mineralbestandteile	0,75 %	0,4— 0,8 %
	100,00 %	

Das Fett ist in der Milch emulgiert vorhanden und zwar in Form mikroskopisch kleiner, fein verteilter Tröpfchen. Die Fettkügelchen sind wahrscheinlich von einer besonderen Hülle, die hauptsächlich aus Eiweißstoffen besteht, umgeben. Da die Fettkügelchen leichter als die umgebende Flüssigkeit sind, so steigen dieselben allmählich an die Oberfläche, um dort eine Rahmschicht zu bilden. Das MilCHFett befindet sich in der Milch in flüssiger Form, selbst bei Temperaturen, bei welchen es an und für sich schon fest ist; es befindet sich also in unterkühltem Zustande. Beim Butterungsprozeß wird die Überführung der unterkühlten flüssigen Fettkügelchen in den festen Zustand durch mechanische Erschütterung, d. h. durch das Buttern bewirkt.

Die Eiweißstoffe bestehen aus Kasein (Käsestoff), Laktalbumin und Laktoglobulin. Den Hauptanteil der Eiweißstoffe macht das Kasein aus; seine Menge beträgt etwa 85 % der gesamten Eiweißstoffe; die übrigen 15 % bestehen vornehmlich aus Laktalbumin. Laktoglobulin ist nur in Spuren vorhanden. Von den in der Milch vorhandenen 3,4 % Eiweißstoffen fallen 3,0 % auf das Kasein und 0,4 % auf das Albumin und Globulin.

Das Kasein ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; es ist in der Milch nicht in gelöstem, sondern in kolloidem Zustand und zwar in Verbindung mit Kalzium als Dikalziumkasein vorhanden. Durch Zusatz von Säuren wird Kasein ausgefällt, d. h. die Milch gerinnt. Ebenso kann Kasein durch Salze, wie Kochsalz und

Magnesiumsulfat, abgeschieden (ausgesalzen) werden. Wesentlich unterschiedlich von der durch Säuren bewirkten Gerinnung der Milch verläuft jene, welche durch Lab hervorgerufen wird. Das aus dem Labmagen der Kälber isolierte Labferment spaltet das Kasein unter Bildung von Parakasein, welches mit den in der Milch vorhandenen Kalksalzen als Doppelkalksalz (Käse) ausfällt.

Der Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) ist ein charakteristischer Bestandteil der Milch. Durch Einwirken von Milchsäurebakterien wird der Milchzucker in Milchsäure umgewandelt, welche dann das Kasein zur Ausfällung bringt. Man bezeichnet diesen Vorgang im täglichen Leben als Sauerwerden der Milch.

An Salzen sind in der Milch vorhandene Chloride, Phosphate, Sulfate (Spuren) und Zitrato von Kalium, Natrium, Magnesium, Kalzium und Eisen.

Die natürlichen Einflüsse auf die Zusammensetzung, insbesondere auf den Fettgehalt der Milch.

Zur Beurteilung der Milch ist notwendig, die natürlichen Einflüsse auf ihre Zusammensetzung, insbesondere auf ihren Fettgehalt zu berücksichtigen. Es haben Einfluß:

1. die Rasse. Niederungsvieh (Ostfriesener-, Holländer-, Oldenburgervieh usw.) gibt mehr, aber fettärmere Milch als Höhenvieh (Simmentaler-, Pinzgauer-, Allgäuer-, Harzer-, Frankenvieh usw.).
2. die Individualität. Auf Grund ihrer individuellen Eigenschaften können Tiere einer und derselben Rasse bei gleicher Fütterung und Behandlung Milch von sehr verschiedenem Fettgehalt geben.
3. das Rindern. Das Rindern oder die Brunst ist teilweise ohne wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Milch. Bei manchen Kühen sinkt jedoch der Fettgehalt sehr tief, manchmal bis unter 1%; das dauert jedoch gewöhnlich nur 1—2 Tage.
4. die Laktationszeit. Die Zeit, während welcher die Tiere fortwährend Milch geben, die Laktationszeit (Laktationsdauer, Laktation), dauert im allgemeinen 300 Tage; ist diese Zeit vorüber, so steht das Tier trocken. In der ersten Zeit nach dem Kalben ist die Milch verhältnismäßig fettarm, mit der Zeit steigt der Fettgehalt, während der Milchertrag sinkt.
5. das Alter. Die Milchergiebigkeit wächst bis zum sechsten Abkalben bzw. achten Lebensjahr der Kuh. Späterhin nimmt die Menge der Milch, insbesondere auch ihr Fettgehalt ab.
6. die Fütterung. Die Milchergiebigkeit und der Fettreichtum der Milch ist bei gut veranlagten Kühen um so größer, je mehr von einem an verdaulichen Nährstoffen reichen Futter bei reichlicher Zufuhr von Wasser verabreicht wird.

7. die Pflege. Alles, was geeignet ist, den Gesundheitszustand und das Wohlbefinden der Kühe zu schädigen, wirkt auch auf den Fettgehalt der Milch nachteilig.
8. die Arbeitsleistung. Werden die Kühe zu leichter Arbeit benutzt, so tritt eine Abnahme der Milchmenge infolge erhöhter Wasserabnahme ein; dabei nimmt der Gehalt an Trockensubstanz und Fett zu. Bei Überanstrengung der Kühe nimmt jedoch nicht nur die Milchmenge, sondern auch der Fettgehalt ab.
9. die Melkzeit. Die am Morgen gemolkene Milch ist gewöhnlich fettärmer als die Abendmilch; es können Schwankungen bis 0,5 und 1% auftreten. Außerdem unterliegt die Zusammensetzung der Milch täglichen Schwankungen, die bei einzelnen Individuen sehr beträchtlich sein können. Die Schwankungen beziehen sich in erster Linie auf den Fettgehalt und können 0,5 % und mehr betragen. Die fettfreie Trockensubstanz hingegen weist nur wenig Änderungen auf.
10. die Art des Melkens. Die zuerst gemolkene Milch ist ärmer an Fett als die zuletzt gemolkene. Der Fettgehalt kann am Ende des Melkens das 10 fache des beim Beginn gefundenen betragen. Wird eine Kuh nicht vollständig ausgemolken, so bleibt also die fettreichste Milch im Euter zurück; die gemolkene Milch ist deshalb fettarm, so daß bei schlechter Melkung leicht der Verdacht einer Entrahmung entstehen kann.

Milchfehler.

Unter Milchfehler versteht man Veränderungen der Milch im Aussehen, Geschmack und Geruch, welche die Milch als Nahrungsmittel unbrauchbar oder minderwertig machen.

Als minderwertige bzw. ungenießbare Milch ist anzusehen:

1. Kolostrum- oder Biestermilch, d. i. die Milch in den ersten Tagen nach dem Kalben; sie hat eine gelbliche Farbe, gerinnt sehr leicht beim Kochen und hat eine abnorme Zusammensetzung, insbesondere hohen Eiweißgehalt. Die Milch frischmilchender Kühe soll in den ersten Tagen nicht als Nahrungsmittel verwendet werden.
2. Blutige Milch infolge innerer Euterverletzungen oder wunder Zitzen.
3. Rot, blau und gelb gefärbte, sowie schleimige oder fadenziehende Milch infolge Einwirkung bestimmter Bakterienarten. Rote Färbung der Milch kann auch hervorgerufen werden durch Übergehen roter Farbstoffe aus dem Futter (*Rubia tinctorum*).
4. Bittere Milch als Folge von Euterkrankheiten oder Verfütterung bestimmter Futterstoffe, wie Wicken, Bärenklau, Laucharten,

- Wermut, Rainfarn usw. Der bittere Geschmack kann auch durch die Lebenstätigkeit bestimmter Bakterien hervorgerufen werden. Einen bitteren Geschmack zeigt fernerhin die Milch altemelker Kühe.
5. Salzige oder räße Milch als Folge von Euterentzündungen.
 6. Seifige Milch, eine Folge der Lebenstätigkeit bestimmter Bakterien.
 7. Milch mit Metallgeschmack infolge Aufbewahrung in schlecht verzinnnten Kannen.
 8. Milch von unangenehmem Geruch infolge Aufbewahrung in unsauberen Kannen.
 9. Schmutzige Milch infolge mangelhafter Reinlichkeit im Stall und unsauberer Gewinnung.

Probeentnahme.

Bei ruhigem Stehenlassen entmischt sich die Milch sehr leicht, indem die größeren Fettkügelchen nach oben steigen, so daß die oberen Schichten fettreicher sind als die unteren. Es ist deshalb unbedingt erforderlich, vor der Probeentnahme die Milch gut zu mischen. Die Mischung kann dadurch geschehen, daß man die Milch mehrmals

(2—3 mal) von einem Gefäß in ein anderes schüttet. Die Vermischung der Milch kann auch mit einem Umrührer (Abb. 65) bewirkt werden. Dieser besteht aus einer festen Scheibe aus verzinntem Kupfer, welche einen etwas kleineren Durchmesser hat als der Hals der Milchkanne und mit mehreren Löchern von etwa 2 cm Durchmesser versehen ist. Mitten auf der Scheibe ist ein Stab befestigt, vermittle dessen man etwa zehnmal auf- und abfährt und zwar um so häufiger, je fester die Rahmschicht geworden ist. Unmittelbar nach dem Umrühren entnimmt man mittels eines geeigneten Gefäßes die Probe.

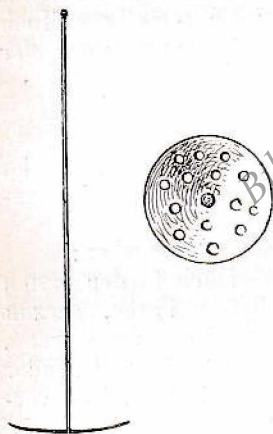


Abb. 65.
Umrührer für Milch.

Hat sich an der Oberfläche der Milch eine dicke, ziemlich feste Rahmschicht gebildet, so läßt sich die Milch nur sehr schwer mischen. In einem solchen Falle erwärmt man die Milch auf 30—40°, indem man den

mit der Milch gefüllten Behälter in warmes Wasser stellt und danach gut umrührt.

Bei Entnahme einer Probe aus mehreren Kannen schüttet man den Inhalt der einzelnen Kannen in einen Sammelbehälter und schöpft daraus nach genügendem Umrühren die Probe. Steht kein Sammel-

behälter zur Verfügung, so durchmischt man in der oben geschilderten Weise die Milch jeder einzelnen Kanne und bemißt die Probe jeder Kanne so, daß sie im Verhältnis zu der in der Kanne befindlichen Milchmenge steht. Man entnimmt also einer Kanne von 20 Litern doppelt so viel als einer Kanne von 10 Litern Inhalt. Die einzelnen Proben werden dann vereinigt, gut gemischt, worauf aus der Mischung eine Hauptprobe zur Untersuchung genommen wird.

Beim Probemelken, welches zur Feststellung des Produktionsvermögens eines Tieres dient, wird die Milch der zwei bis drei Tagesmelkungen gemessen oder gewogen; von jeder Melkung wird nach guter Durchmischung eine der Menge entsprechende Probe genommen und in eine numerierte Flasche gefüllt, von denen für jede Kuh eine vorhanden ist. Auf diese Weise erhält man eine Durchschnittsprobe von den während eines Tages vorgenommenen Melkungen.

Zur Aufbewahrung der Proben werden saubere und trockene Glasflaschen benutzt mit gutem Korkverschluß. Die Gefäße sollen nicht dicht bis unter den Verschluß mit Milch gefüllt werden, weil dadurch das Durchmischen erschwert wird und beim Öffnen Verluste durch Haftenbleiben des Rahms am Kork entstehen können. Andererseits darf nicht zu viel leerer Raum in der Flasche sein, weil sonst infolge des Schüttelns während des Versandes ein Teil des Fettes ausbuttert und in der Milch nicht mehr fein verteilt werden kann. Am besten ist es, unterhalb des Korkverschlusses einen Raum von etwa zwei Fingern breit zu lassen.

Zur Fettuntersuchung genügen 100 ccm; sollen weitere Untersuchungen ausgeführt werden, so nimmt man eine Probe von etwa 500 ccm.

Bei Versendung der Milchproben zur Analyse ist es notwendig, dieselben zu konservieren, um das Gerinnen zu verhüten. Die gebräuchlichsten Konservierungsmittel dafür sind Formaldehyd, HCHO , und Kaliumbichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Formaldehyd kommt als 40%ige Lösung unter dem Namen Formalin in den Handel. Zur Konservierung nimmt man für je 1 Liter Milch 1 ccm Formalin. Formalin ändert die Untersuchungsergebnisse nicht; nur die Storchsche Reaktion (siehe Seite 207) kann verhindert werden. Von Kaliumbichromat nimmt man eine Messerspitze voll, also etwa 0,5 g je Liter; zur Konservierung kleiner Proben stellt man sich eine konzentrierte Lösung her und setzt davon einen Tropfen auf je 10 ccm Milch hinzu. Kaliumbichromat beeinflusst zwar nicht die Fettbestimmung, wirkt aber verändernd ein auf das spezifische Gewicht, die Trockensubstanz usw. Außerdem täuscht Kaliumbichromat in abgekochter Milch bei der Guajak- und Storchschen Probe (s. Seite 207) stets rohe Milch vor. Im allgemeinen ist die Konservierung der Milch mit Formalin jener mit Bichromat vorzuziehen.

Stallprobe.

Besteht Fälschungsverdacht, so ist eine Stallprobe zu entnehmen. Durch Vergleich derselben mit der verdächtigen Probe erfährt man, ob eine Fälschung vorliegt oder nicht.

Für die Entnahme der Stallprobe gelten folgende Regeln:

1. Die Stallprobe ist innerhalb der nächsten 2—3 Tage nach der Entnahme der fraglichen Milch zu entnehmen und zwar unter polizeilicher Aufsicht oder in Gegenwart zweier Zeugen.

2. Die Stallprobe muß zu gleicher Zeit und am besten von denselben Personen entnommen werden wie die beanstandete Probe.

3. In den Melkeimern darf kein Wasser sein.

4. Die Kühe müssen vollkommen ausgemolken werden, wovon man sich durch Nachmelken zu überzeugen hat.

5. Für die Probeentnahme ist die am Lieferungstage der beanstandeten Mittel eingehaltene Sammelweise maßgebend. Wird die Milch in einem Sammelgefäße gemischt, so ist nur eine Probe zu entnehmen. Wird die Milch partienweise von mehreren Kühen gemischt, so ist von jeder Partie eine Probe zu entnehmen.

6. Die Durchschnittsprobe wird in eine trockene $\frac{1}{2}$ -Literflasche gefüllt, mit etwa 10 Tropfen Formalin konserviert, mit einem reinen Korken verschlossen, versiegelt und möglichst rasch zur Untersuchungsstelle geleitet.

7. Es ist zu prüfen, ob seit dem Tage, an welchem die beanstandete Probe entnommen wurde, ein Wechsel in der Fütterung, im Gesundheitszustand und in der Pflege der Kühe stattgefunden hat, ob Kühe gerindert haben und ob sie frisch- oder altmelk sind.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem Laktodensimeter.

Mit Ausnahme des Fettes sind sämtliche Bestandteile der Milch schwerer als Wasser. Das spezifische Gewicht der Milch wird deshalb durch Entrahmung höher. Wasserzusatz hingegen erniedrigt das spezifische Gewicht. Durch gleichzeitige Wässerung und Entrahmung kann das spezifische Gewicht unverändert bleiben. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes allein gibt somit keinen hinreichenden Beweis für die Reinheit bzw. Verfälschung einer Milch; es muß stets noch eine Fett- und Trockensubstanzbestimmung ausgeführt werden.

Das spezifische Gewicht normaler Milch schwankt zwischen 1,028 und 1,034.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes darf nicht unmittelbar nach dem Melken, sondern erst 3—5 Stunden danach erfolgen. In der Zwischenzeit sind die Fettkügelchen einer Veränderung unterworfen, was im spezifischen Gewicht zum Ausdruck kommt. Der Unterschied

zwischen dem spezifischen Gewicht der frisch gemolkenen Milch und demjenigen der fünf Stunden alten Milch macht ungefähr ein Tausendstel aus.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Milch verwendet man für gewöhnlich ein Aräometer, das besonders für die Milch geeicht ist. Man bezeichnet das Milch-Aräometer auch als Laktodensimeter. Das gebräuchlichste ist das von Soxhlet konstruierte und von Joh. Greiner in München hergestellte Milch-Aräometer (Abb. 66).

Dieses Aräometer hat eine Einteilung, welche von 1,024—1,038 reicht. Bei der Bezeichnung der Skalenteile sind die beiden ersten Ziffern (1,0) weggelassen, so daß also z. B. statt 1,025 nur 25 angegeben ist. Mit Zahlen bezeichnet sind nur die Teilstriche 25, 30 und 35; an den dazwischen liegenden ganzen und halben Teilstrichen der Spindel sind gewöhnlich keine Zahlen angebracht.

Die Eichung des Aräometers ist für die Temperatur von 15°C vorgenommen. Die Milch muß deshalb vor der Messung ihres spezifischen Gewichtes die Temperatur von 15°C haben. Wurde das spezifische Gewicht bei einer anderen, zwischen 10 und 20°C liegenden Temperatur ermittelt, so kann aus den Tabellen auf Seite 200 das für 15°C geltende spezifische Gewicht abgelesen werden. Zeigt z. B. eine nicht abgerahmte Milch bei 14°C am Laktodensimeter ein spezifisches Gewicht von 26 (1,026) an, so sucht man in der ersten Vertikalreihe die Zahl 26, in der Horizontalreihe die Zahl 14 und geht von letzterer vertikal, von ersterer horizontal bis zum Schnittpunkt beider Kolumnen; die hier stehende Zahl ist das gesuchte spezifische Gewicht bei 15° ; es ist im genannten Beispiel 25,8 (1,0258).

Vor der Bestimmung des spezifischen Gewichtes muß die Milch gut vermischt werden. Dann wird sie sorgfältig in einen nicht zu engen, trockenen Glaszylinder gegossen, so daß sich kein Schaum an der Oberfläche bildet. Sollte dennoch Schaum entstanden sein, so wird dieser mit Filtrierpapier entfernt. Hierauf taucht man das Aräometer, welches trocken und sauber sein muß, langsam in die Milch und entfernt erst dann die Hand, wenn man merkt, daß es ruhig schwimmt. Nachdem das Aräometer eine völlig ruhige Stellung eingenommen hat, liest man an jener Stelle der Skala, bis zu welcher die Milch reicht, den Grad ab, wobei man das Auge in gleicher Höhe mit der Milchoberfläche hält. Infolge der Undurchsichtigkeit der Milch



Abb. 66.
Laktodensimeter.

Tabelle zur Umrechnung des spezifischen Gewichtes
nicht abgerahmter Milch auf 15° C.

Lakto- densimeter- grade	Wärmegrade der Milch nach Celsius										
	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
20	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8	20	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9
21	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8	21	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0
22	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8	22	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0
23	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0
24	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8	24	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0
25	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8	25	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0
26	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	26	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1
27	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8	27	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2
28	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8	28	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2
29	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	29	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2
30	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8	30	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2
31	30,0	30,2	30,4	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,7	32,0	32,2
32	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3
33	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3
34	32,9	33,1	33,4	33,5	33,8	34	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3
35	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7	35	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3

Tabelle zur Umrechnung des spezifischen Gewichtes
abgerahmter Milch auf 15° C.

20	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8
21	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8
22	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8
23	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8
24	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9	24	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8
25	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8	25	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8
26	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8	26	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9
27	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8	27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9
28	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8	28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9
29	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8	29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
30	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8	30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9
31	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0
32	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0
33	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0
34	33,3	33,4	33,5	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0
35	34,2	34,3	34,4	34,6	34,8	35	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0
36	35,2	35,3	35,4	35,6	35,8	36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1
37	36,2	36,3	36,4	36,6	36,8	37	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2
38	37,2	37,3	37,4	37,6	37,8	38	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2
39	38,2	38,3	38,4	38,6	38,8	39	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2
40	39,1	39,2	39,4	39,6	39,8	40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2

muß man zur Ablesung den oberen Meniskus (Abb. 12, B₁ B₂) nehmen;
man liest dadurch etwa um $\frac{1}{10}$ Grad zu wenig ab und muß infolgedessen

zu den abgelesenen Graden $\frac{1}{10}$ hinzuaddieren. Hat man z. B. 30,2 an der Spindel abgelesen, so beträgt das spezifische Gewicht $30,2 + 0,1 = 30,3$ (1,0303).

Nach jeder Benutzung ist das Aräometer sogleich unter der Wasserleitung abzuspülen und zu trocknen.

Bestimmung der Trockensubstanz.

Der Trockensubstanzgehalt gewöhnlicher Milch schwankt zwischen 10,0 und 16,4 %.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz wägt man auf der Analysenwaage 2–3 g Milch in eine vorher gewogene, mit Deckel versehene Porzellan- oder Nickelschale und trocknet im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz, was gewöhnlich mehrere Stunden dauert.

Arbeitet man mit größeren Milchmengen, etwa 10 g, so benutzt man ein Bechergläschen, welches etwa 15 g gewaschenen, ausgeglühten und trockenen Glassand und ein Glasstäbchen enthält. Das Bechergläschen wird mit dem Sand und dem Glasstäbchen vorher im Trockenschranke bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei der Wägung legt man ein Uhrglas auf. Dann bringt man etwa 10 ccm Milch in das Bechergläschen, legt das Uhrglas wieder auf und bestimmt auf der Analysenwaage das Gewicht der Milchmenge. Um das Trocknen zu befördern, wird nun die Milch mit dem mitgewogenen Glasstäbchen umgerührt. Hierauf wird bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Der Gehalt an Trockensubstanz wird in Gewichtsprozenten angegeben.

Bestimmung des Fettgehaltes nach Röse-Gottlieb.

Verfahren: Das Kasein der Milch wird mit Ammoniak und Alkohol gelöst. Hierauf wird das Fett mit Äther und Petroläther in Lösung gebracht und in einem aliquoten Teil derselben nach Abdunstung des Äthers bestimmt.

Ausführung: Man wägt eine etwa 10 g betragende Milchmenge in einen etwa 40 cm hohen, in 0,5 ccm geteilten Meßzylinder von 100 ccm Inhalt. Zum Abwägen der Milch bedient man sich zweckmäßig einer kleinen zylindrischen Spritzflasche von etwa 50 ccm Inhalt, welche von 5 zu 5 ccm mit einem Teilstrich versehen ist. Damit die Spritzflasche nicht zu schwer wird, wähle man diese aus dünnwandigem Glase. Man wägt zunächst das mit Milch gefüllte Spritzfläschchen, dann spritzt man etwa 10 ccm Milch in den oben erwähnten Meßzylinder und wägt die Spritzflasche zurück. Aus der Gewichtsabnahme erhält man das Gewicht der zur Untersuchung angewandten Milchmenge. Damit das Einblaserohr nicht feucht wird, stülpt man vor dem Ein-

blasen ein Stückchen Gummischlauch darüber, welches danach wieder abgenommen, also nicht mitgewogen wird.

Nach dem Abwägen der Milch versetzt man sie mit 2 cem 10%igem Ammoniak (bei bereits saurer Milch nehme man etwas stärkeres Ammoniak) und 10 cem absolutem Alkohol. Hierauf verschließt man den Meßzylinder mit einem dicht schließenden Stopfen und schüttelt unter wiederholtem Umkehren gut durch. Danach fügt man 25 cem Äther hinzu und schüttelt wieder. Hat sich die Ätherfettschicht vollständig abgeschieden, was bis zu fünf Minuten dauern kann, so setzt man 25 cem Petroläther hinzu und mischt wieder unter wiederholtem Umwenden des Zylinders. Damit sich nun die

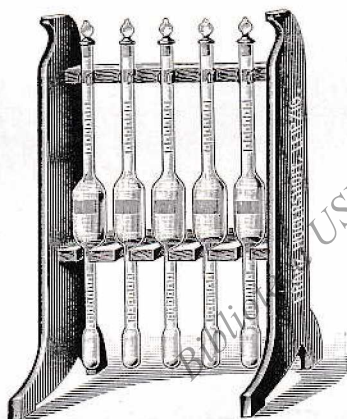


Abb. 67.

Farnsteinersche Röhre.



Abb. 68.

Röhrigscher Zylinder.

Ätherfettlösung vollständig abscheiden kann, bleibt die Flüssigkeit im verschlossenen Meßzylinder mindestens 2 Stunden lang ruhig stehen; man kann ohne Nachteil auch 24 Stunden stehen lassen.

Alsdann liest man das Volumen der Ätherschicht genau ab, nimmt mit der Pipette vorsichtig 25—40 cem der Ätherfettlösung heraus, bringt sie in ein gewogenes Glaskölbchen und läßt den Äther verdunsten. Nach der Verdunstung des Äthers trocknet man das zurückgebliebene Fett eine Stunde lang bei 100° und wägt nach dem Erkalten. Durch ein nochmaliges halbstündiges Trocknen überzeugt man sich von der Gewichtskonstanz.

Die gewogene Fettmenge wird auf das vorher abgelassene Gesamtvolumen der Ätherlösung, entsprechend der angewandten Milchmenge,

umgerechnet, woraus sich der prozentische Fettgehalt der untersuchten Milch berechnen läßt.

Statt eines gewöhnlichen Meßzylinders kann man sich mit Vorteil der von K. Farnsteiner oder von Röhrig konstruierten Röhre bedienen. Die Farnsteiner'sche Röhre (Abb. 67) faßt 85—90 ccm und besitzt unten und in der Mitte eine Erweiterung. Der röhrenförmige Teil zwischen und über den beiden Erweiterungen ist ziemlich eng und mit einer Einteilung versehen, so daß die Volumenablesung sehr genau erfolgen kann,

Beim Röhrigschen Zylinder (Abb. 68) ist seitlich ein Glashahn angebracht, mit dessen Hilfe man leicht einen aliquoten Teil der Ätherfettlösung in das gewogene Kölbchen ablassen kann.

Bestimmung des Fettgehaltes nach N. Gerber.

Verfahren: Das Kasein der Milch wird mit konzentrierter Schwefelsäure gelöst, worauf sich das Fett abscheidet. Durch Zusatz von Amylalkohol, sowie durch Zentrifugieren und Erwärmen wird die Abscheidung des Fettes im gelösten, klaren Zustand erleichtert und beschleunigt. Die Fettmenge wird in graduirten Röhrchen abgelesen.



Abb. 69.
Butyrometer.

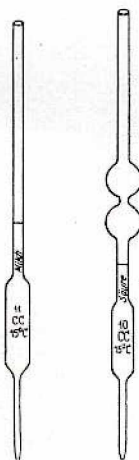


Abb. 70.
Milchpipette. Säurepipette.

Ausführung: Man pipettiert 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,820—1,825 in das Fettröhrchen oder Butyrometer (Abb. 69). Dasselbe besteht aus einem verhältnismäßig

kurzen zylindrischen Teil, welcher in eine mit Skala versehene Röhre übergeht; die Röhre endet mit einer konischen Erweiterung. Zum Abpipettieren der Schwefelsäure bedient man sich einer Pipette mit zwei kugelförmigen Erweiterungen, durch welche verhindert wird, daß

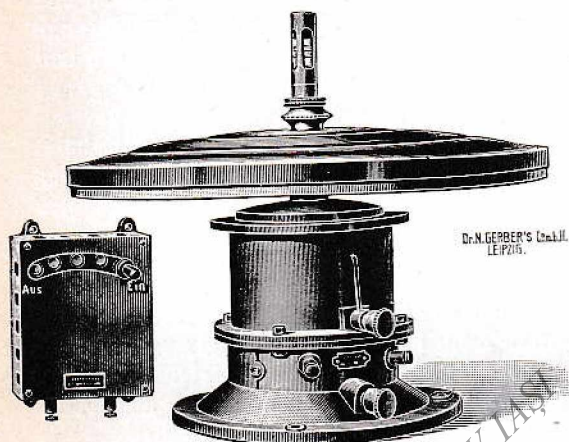


Abb. 71.

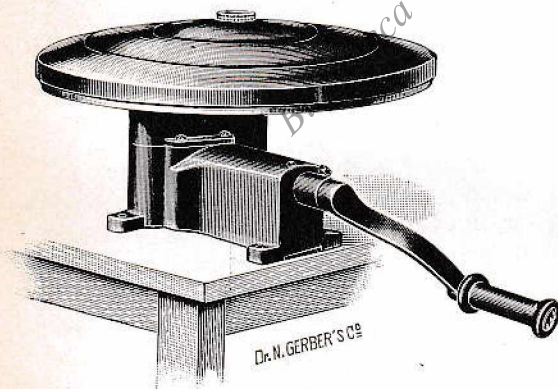


Abb. 72.

Zentrifugen zur Fettbestimmung nach N. Gerber.

der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Amylalkohol falsche Analysenwerte entstehen.

Schließlich verschließt man das Fett Röhrchen mit einem passenden Gummistopfen, der so tief hineingedreht wird, daß er 2—3 mm über

beim Saugen Säure in den Mund gerät (Abbildung 70). Beim Einfüllen der Schwefelsäure in das Fett Röhrchen ist darauf zu achten, daß nichts an den Hals des Fett Röhrchens gelangt, in welchen später der Gummistopfen eingesetzt wird. Nach der Einfüllung der Schwefelsäure pipettiert man 11 cem der vorher gut gemischten Milch in das Fett Röhrchen, wobei man die Milch langsam an der Innenwand des Röhrchens herabfließen läßt, so daß sie sich oberhalb der Säure ansammelt und keine Vermischung stattfindet. Hierauf fügt man 1 cem Amylalkohol hinzu.

Es ist notwendig, daß die verschiedenen Stoffe in der aufgezählten Reihenfolge in das Fett Röhrchen eingefüllt werden, also zuerst Schwefelsäure, dann Milch und schließlich Amylalkohol. Nimmt man eine andere Reihenfolge, so können infolge

das innere Halsende des Röhrchens ragt. Nun nimmt man das Röhrchen mit der Hand, setzt den Daumen auf den Stopfen und schüttelt kräftig. Da bei der Vermischung der Schwefelsäure mit der Milch eine starke Erhitzung eintritt, so unwickelt man zweckmäßig das Röhrchen vorher mit einem Tuche.

Das Umschütteln hat rasch zu erfolgen. Dabei schüttelt man etwa zwölfmal von oben nach unten, dreht das Butyrometer um, schüttelt wieder zwölfmal, dreht wieder um und schüttelt zum dritten Male.

Danach wird das Fett Röhrchen sofort in eine Zentrifuge (Abb. 71 u. 72) eingesetzt mit dem Stopfen nach außen. Man lege in der Zentrifuge einem Röhrchen ein zweites genau gegenüber, damit Gleichgewicht besteht. Bei einer geraden Zahl von Proben läßt sich dies ohne weiteres bewerkstelligen. Hat man aber eine ungerade Probenzahl, so nehme man ein mit Wasser gefülltes und zugestopftes Röhrchen hinzu. Sind gleichzeitig mehrere Proben zu untersuchen, oder ist es im Zimmer kalt, so erwärmt man die Proben, bevor man sie in die Zentrifuge bringt, vorher einige Minuten lang mit dem Stopfen nach unten in einem Wasserbade, das auf 60 bis 65° erwärmt worden ist (Abb. 73).

Nachdem die Röhrchen in die Zentrifuge gebracht worden sind, setzt man den Deckel auf und schraubt ihn mäßig fest. Danach zentrifugiert man 3—4 Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von etwa 1000 Umdrehungen in der Minute.

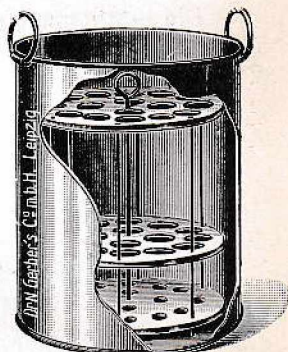


Abb. 73.

Wasserbad für Butyrometer.

Bei raschem Arbeiten sind die Röhrchen noch heiß genug, um sofort die Ablesung der Fettmenge vornehmen zu können. Anderenfalls stellt man die Röhrchen mit dem Stopfen nach unten wieder einige Minuten lang in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad.

Das Ablesen erfolgt derart, daß man das Röhrchen mit dem Gummistopfen nach unten hält und den Stopfen so lange hin- und herbewegt, bis die in der Skalenröhre befindliche Fettsäule mit ihrem oberen oder unteren Ende auf einen ganzen Teilstrich fällt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß als obere Grenze der niedrigste Punkt des Meniskus gilt. Nun hält man das Röhrchen in Augenhöhe gegen das Licht und liest an der Skala die Höhe der Fettsäule ab. Die Skalenteile geben ohne weiteres den Fettgehalt der Milch in Prozenten an. Bei den älteren Butyrometern, bei welchen die Skalenstriche nicht mit 1, 2, 3 usw., sondern mit 10, 20, 30 usw. bezeichnet sind, muß

man die abgelesenen Grade mit 0,1 multiplizieren, um den Fettgehalt in Prozenten zu erhalten.

Bei Magermilch gelingt es wegen der feinen Verteilung des Fettes beim erstmaligen Zentrifugieren gewöhnlich nicht, das Fett vollständig abzusecheiden. Man stellt deshalb die Probe nach dem ersten Zentrifugieren in das warme Wasserbad und zentrifugiert noch einmal. Außerdem bedient man sich wegen der geringen Fettmengen besonderer Fett Röhrchen mit verengten Skalenröhren.

Bestimmung des Säuregrades nach Soxhlet und Henkel.

Alkoholprobe.

Der Säuregrad der Milch ist ein Maßstab für deren Frischzustand und Haltbarkeit, sowie für ihre Eignung zur Herstellung gewisser Käsesorten.

Die Bestimmung geschieht folgendermaßen: Man pipettiert 50 ccm der gut gemischten Milch in einen Erlenmeyerkolben, fügt 2 ccm einer 2%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{n}{4}$ -Natronlauge bis zum Eintritt einer schwachen Rotfärbung.

Die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter $\frac{n}{4}$ -Natronlauge verdoppelt, also auf 100 ccm Milch bezogen, wird als Säuregrad der Milch bezeichnet.

Frische Kuhmilch hat 6—8 Säuregrade. Bei 9—15, durchschnittlich 11 Säuregraden, gerinnt die Milch beim Kochen. Milch mit 30—32 Säuregraden gerinnt von selbst.

Einen ungefähren Anhaltspunkt über den Säuregrad der Milch erhält man mit Hilfe der Alkoholprobe. Diese beruht auf der wasserentziehenden Wirkung des Alkohols auf das Kasein der Milch, welches um so leichter ausgefällt wird, je weiter die Säuerung der Milch vorgeschritten ist.

Die Alkoholprobe besteht darin, daß man gleiche Teile Milch und Alkohol von 68 Volumprozenten in einem Reagenzglas mischt. Zeigt sich keine Gerinnung der Milch, so ist sie als frisch zu betrachten. Tritt jedoch Gerinnung ein, so ist die Milch sauer und zwar in um so höherem Grade, je größer die entstandenen Kaseinflocken sind. Um die Größe der Flocken beurteilen zu können, neigt man das Reagenzglas mit der Mischung nach der Seite, so daß die Wände des Reagenzglases von der Flüssigkeit benetzt werden. Danach bringt man das Reagenzglas wieder langsam in seine aufrechte Lage zurück. Sind weiße Flocken am Glase haften geblieben, so ist die Milch stark sauer; bleibt nur ein dünner Belag auf den Wänden zurück, so spricht dies für einen geringen Säuregehalt. Bei frischer Milch läuft die Flüssigkeit von den

Wänden des Reagenzglases glatt herunter, ohne Flocken an der Glaswand zu hinterlassen. Milch, welche bei der Alkoholprobe ganz feine Flocken abscheidet, gerinnt beim Kochen, wenn sie noch 5—7 Stunden bei 20° C steht. Feinflockige Milch verliert ihre Kochfähigkeit nach ungefähr 3—5 Stunden, flockige Milch nach 1—3 Stunden und dickflockige nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde.

Nachweis zur Erkennung von gekochter und pasteurisierter Milch.

In der frischen Milch ist ein Enzym, die Peroxydase, vorhanden, welche das Vermögen besitzt, aus Peroxyden, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Sauerstoff freizumachen und auf leicht oxydierbare Körper zu übertragen. Da die Peroxydase bei einer Temperatur von 78—80° zerstört wird, so hat man in ihr ein Mittel, um nachzuweisen, ob die Milch auf jene Temperatur erhitzt worden ist oder nicht. Zum Nachweis der Peroxydase sind verschiedene Reaktionen gebräuchlich, von welchen die zuverlässigste

die Storchsche Reaktion ist. Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man etwa 5 cem der zu untersuchenden Milch in einem Reagenzglas mit 1 Tropfen einer 1%igen Wasserstoffsuperoxydlösung und 2 Tropfen einer 2%igen wässrigen Lösung von Paraphenyldiamin, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$,¹⁾ vermischt. War die Milch nicht oder nicht höher als bis auf 78° C erhitzt worden, so macht die Peroxydase aus dem Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff frei, der das Paraphenyldiamin oxydiert. Dadurch färbt sich die nicht erhitzte Milch in kaum 1 Minute intensiv blau.

Färbt sich die Milch entweder sofort oder nach Verlauf einer halben Minute hell blaugrau, so ist sie bis auf 79—80° C erwärmt gewesen.

Behält die Milch ihre weiße Farbe oder nimmt sie nur einen äußerst schwach violetten Farbton an, so ist sie über 80° C erhitzt gewesen.

Saure Milch ist vor der Prüfung mit Kalkwasser oder $\frac{n}{10}$ -Natronlange zu neutralisieren.

Ein Zusatz von Formalin zur Milch (siehe Seite 197) kann infolge der Zerstörung der Peroxydase die Reaktion verhindern. Hingegen täuscht ein Zusatz von Kaliumbichromat selbst in abgekochter Milch rohe Milch vor.

Arnolds Guajakreaktion. Man versetzt 10 cem Milch mit einigen Tropfen 1%igem Wasserstoffsuperoxyd und überschichtet mit etwa 1 cem Guajaktinktur. Guajaktinktur ist eine 5—10%ige Lösung

1) Die Paraphenyldiaminlösung hält sich, in einem Tropfglaschen von braunem Glas an einem kühlen Orte aufbewahrt, etwa 2 Monate lang.

des Guajakharzes (des Harzes vom Guajakbaum) in Azeton. Ist die Milch nicht bis auf ungefähr 80° C erhitzt gewesen, so entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten innerhalb einiger Minuten ein blauer Ring. Daneben hat man sich stets bei einer nicht erhitzt gewesen Milch von der Wirksamkeit der Tinktur zu überzeugen. Manche Guajaklösungen enthalten selbst schon Peroxyde und rufen bei nicht gekochter Milch bereits ohne Zusatz von Wasserstoffsperoxyd Blaufärbung hervor.

Formalin wirkt, wenn nicht allzu große Mengen angewandt worden sind, nicht störend; wohl aber täuscht Kaliumbichromat in abgekochter Milch stets rohe Milch vor.

Berechnung des Fettgehaltes, der Trockensubstanz und des spezifischen Gewichtes der Milch.

W. Fleischmann hat auf Grund eines ausgedehnten Analysenmaterials Formeln aufgestellt, nach welchen man imstande ist, aus dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalt die Trockensubstanz, aus dem spezifischen Gewicht und der Trockensubstanz den Fettgehalt und aus dem Fettgehalt und der Trockensubstanz das spezifische Gewicht zu berechnen.

Ist t = Gehalt der Milch an Trockensubstanz in Prozenten, f = Fettgehalt der Milch in Prozenten und s = spezifisches Gewicht der Milch bei 15° C (nicht Laktodensimetergrade), so ist:

$$1. \quad t = 1,2 \cdot f + 2,665 \frac{100 \cdot s - 100}{s};$$

$$2. \quad f = 0,833 \cdot t - 2,22 \frac{100 \cdot s - 100}{s};$$

$$3. \quad s = \frac{1000}{1000 - 3,75(t - 1,2f)}.$$

A. Halenke und W. Möslinger haben zur Berechnung des Fettgehaltes aus der Trockensubstanz und den Laktodensimetergraden folgende Formel aufgestellt: $f = 0,8 \cdot t - \frac{d}{5}$,

worin t = Menge der Trockensubstanz in Prozenten und d = Laktodensimetergrade.

Aus dieser Formel läßt sich t und d wie folgt berechnen:

$$t = \frac{f + \frac{d}{5}}{0,8} \quad \text{und} \\ d = 5 \cdot (0,8 \cdot t - f)$$

Beispiel: Angenommen, es sei der Fettgehalt einer Milch = 3,30 % und ihr spezifisches Gewicht = 1,030 (Laktodensimetergrade = 30), so ist der Gehalt an Trockensubstanz

nach Fleischmann: $t = 1,2 \cdot 3,20 + 2,665 \frac{100 \cdot 1,030 - 100}{1,030} = 11,72 \%$

nach Halenke und Möslinger: $t = \frac{3,30 + \frac{30}{5}}{0,8} = 11,63 \%$.

Berechnung des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz, des Fettgehaltes der Trockensubstanz und des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz.

Der prozentische Gehalt der Milch an fettfreier Trockensubstanz ergibt sich als Differenz aus dem prozentischen Gehalt an Trockensubstanz und Fett. Ist r = Gehalt der Milch an fettfreier Trockensubstanz in Prozenten, t = Gehalt der Milch an Trockensubstanz in Prozenten und f = Fettgehalt der Milch in Prozenten, so ist:

$$r = t - f.$$

Die fettfreie Trockensubstanz läßt sich auch direkt aus den Laktodensimetergraden (d) und dem Fettgehalt (f) berechnen nach der Formel:

$$r = \frac{d}{4} + \frac{f}{5} + 0,26.$$

Beispiel: Ist der Gehalt an Trockensubstanz = 11,72 % und der Fettgehalt = 3,30 %, so beträgt die fettfreie Trockensubstanz $r = 11,72 - 3,30 = 8,42 \%$.

Oder ist das spezifische Gewicht in Laktodensimetergraden = 30 und der Fettgehalt = 3,30 %, so berechnet sich die fettfreie Trockensubstanz nach der zweiten Formel zu:

$$r = \frac{30}{4} + \frac{3,30}{5} + 0,26 = 8,42 \%.$$

Aus dem Fettgehalt der Milch und dem Gehalt an Trockensubstanz kann der prozentische Fettgehalt der Trockensubstanz (p) berechnet werden nach der Formel:

$$p = 100 \cdot \frac{f}{t}.$$

Beispiel: Angenommen, es sei der Fettgehalt der Milch = 3,30 % und der Gehalt an Trockensubstanz = 11,72 %, so ist der Fettgehalt der Trockensubstanz $p = 100 \cdot \frac{3,30}{11,72} = 28,16 \%$.

Das spezifische Gewicht der Milchtrockensubstanz (m) kann aus dem spezifischen Gewicht der Milch (s) und ihrem prozen-

tischen Gehalt an Trockensubstanz (t) nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$m = \frac{t \cdot s}{t \cdot s - (100 \cdot s - 100)}.$$

Beispiel: Ist der Gehalt an Trockensubstanz = 11,72 % und das spezifische Gewicht der Milch = 1,030, so berechnet sich das spezifische Gewicht der Milchtrockensubstanz zu:

$$m = \frac{11,72 \cdot 1,030}{11,72 \cdot 1,030 - (100 \cdot 1,030 - 100)} = 1,33.$$

Verfälschung und Beurteilung der Milch.

Die Milch kann verfälscht werden durch:

1. Zusatz von Wasser,
2. Abrahmung bzw. Zusatz von abgerahmter Milch,
3. Abrahmung und Wässerung nebeneinander,
4. Zusatz von Konservierungsmitteln.

Zur Beurteilung der ersten drei Verfälschungsarten sind zu bestimmen bzw. zu berechnen:

- a) das spezifische Gewicht der Milch (s),
- b) die Trockensubstanz (t),
- c) der Fettgehalt der Milch (f),
- d) die fettfreie Trockensubstanz (r),
- e) der Fettgehalt der Trockensubstanz (p),
- f) das spezifische Gewicht der Trockensubstanz (m).

Bei der Beurteilung verfälschter Milch wird das Ergebnis einer richtig und rechtzeitig entnommenen Stallprobe zugrunde gelegt.

Ist es nicht möglich, eine Stallprobe zu entnehmen, so legt man die in der betreffenden Gegend ermittelten Durchschnittszahlen als Vergleichswerte zugrunde.

Stehen auch diese Durchschnittszahlen nicht zur Verfügung, so muß man sich mit den allgemein geltenden Grenzwerten behelfen. Es gelten im allgemeinen folgende Schwankungsgrenzen:

Spezifisches Gewicht der Milch	1,028 — 1,034	
Fettgehalt der Milch	2,5 — 4,5	%,
Gehalt an Trockensubstanz	10,0 — 16,4	%,
Gehalt an fettfreier Trockensubstanz	7,5 — 11,9	%,
Fettgehalt der Trockensubstanz	19,9 — 32,1	%,
Spezifisches Gewicht der Trockensubstanz	1,3 — 1,4	%.

Es muß also sein: das spezifische Gewicht der Milch mindestens 1,028, der Fettgehalt der Milch nicht unter 2,5 %, der Gehalt an Trockensubstanz mindestens 10,0 %, der Gehalt an fettfreier Trocken-

substanz mindestens 7,5 %, der Fettgehalt der Trockensubstanz nicht unter 19,9 % und das spezifische Gewicht der Trockensubstanz nicht über 1,4 %.

Bei den einzelnen Fälschungsarten treten folgende Veränderungen der Milch ein:

Fälschungsart	Wasser- zusatz	Entrahmung oder Zusatz abgerahmter Milch	Gleichzeitige Entrahmung und Wasserzusatz
Spez. Gew. der Milch	Vermindert	Erhöht	Kann unverändert bleiben
Fettgehalt der Milch	Vermindert	Vermindert	Vermindert
Trockensubstanz	Vermindert	Vermindert	Vermindert
Fettfreie Trockensubstanz . . .	Vermindert	Unverändert	Vermindert
Fettgehalt der Trockensubstanz	Unverändert	Vermindert	Vermindert
Spez. Gew. der Trockensubstanz	Unverändert	Erhöht	Erhöht

Der Grad der Verfälschung läßt sich nach den von Fr. J. Herz u. a. aufgestellten Formeln berechnen.

a) Berechnung des Wasserzusatzes.

$$1. w = \frac{100 (r_1 - r_2)}{r_1};$$

$$2. W = \frac{100 (r_1 - r_2)}{r_2}.$$

w = die in 100 Teilen gewässelter Milch enthaltene zugesetzte Wassermenge,

W = die zu 100 Teilen reiner Milch zugesetzte Wassermenge,

r₁ = der prozentische Gehalt der Stall- bzw. Durchschnittsprobe an fettfreier Trockensubstanz,

r₂ = der prozentische Gehalt der verdächtigen Probe an fettfreier Trockensubstanz.

Beispiel: Angenommen, der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz betrage bei der Stall- bzw. Durchschnittsprobe 8,42 % und bei der untersuchten Milch 7,0 %. Demnach ist:

$$w = \frac{100 (8,42 - 7,0)}{8,42} = 16,86 \%$$

$$W = \frac{100 \cdot (8,42 - 7,0)}{7,0} = 20,29 \%$$

Das heißt, in der untersuchten gewässerten Milch sind 16,86 % zugesetztes Wasser enthalten, bzw. zur reinen Milch sind 20,29 % Wasser hinzugesetzt worden.

Der Wasserzusatz kann mit ziemlicher Genauigkeit auch nach folgender von G. Ambühl aufgestellten Formel berechnet werden:

$$w = \frac{d_1 - d_2}{d_1} \cdot 100,$$

$$W = \frac{d_1 - d_2}{d_2} \cdot 100.$$

w = die in 100 Teilen gewässerter Milch enthaltene zugesetzte Wassermenge,

W = die zu 100 Teilen reiner Milch zugesetzte Wassermenge,

d_1 = Laktodensimetergrade der Stall- bzw. Durchschnittsprobe,

d_2 = Laktodensimetergrade der verdächtigen Probe.

Beispiel: Angenommen, es sei $d_1 = 30$ und $d_2 = 24,9$, so ist:

$$w = \frac{30 - 24,9}{30} \cdot 100 = 17,0 \%,$$

$$W = \frac{30 - 24,9}{24,9} \cdot 100 = 20,48 \%.$$

Ein Wasserzusatz von weniger als 10 % ist häufig schwer festzustellen; wohl aber läßt sich ein Zusatz von mehr als 10 % Wasser mit Sicherheit nachweisen.

b) Berechnung des Grades der Abrahmung.

Die Abrahmung wird nach folgender Formel berechnet:

$$E = f_1 - f_2 + \frac{f_2 (f_1 - f_2)}{100} \quad (\text{F. J. Herz}).$$

E = das von 100 Gewichtsteilen reiner Milch durch Enthrahmung hinweggenommene Fett,

f_1 = prozentischer Fettgehalt der Stall- bzw. Durchschnittsprobe,

f_2 = prozentischer Fettgehalt der verdächtigen Milch.

Beispiel: Angenommen, es sei der Fettgehalt der Stall-bzw. Durchschnittsprobe = 3,30 % und jener der verdächtigen Probe = 2,70 %; dann ist:

$$E = 3,30 - 2,70 + \frac{2,70 \cdot (3,30 - 2,70)}{100} = 0,616.$$

Der Milch sind demnach durch Enthrahmung 0,616 % Fett entzogen worden.

Da die reine Milch 3,30 % Fett hatte, so beträgt die durch Enthrahmen weggenommene Fettmenge $\frac{0,616 \cdot 100}{3,30} = 18,67 \%$ der in der unverfälschten Milch vorhandenen Fettmenge.

c) Berechnung der Menge des Wasserzusatzes und des Grades der Abrahmung, wenn beides zugleich vorgenommen worden ist.

Nach Böhmländer läßt sich die Menge des hinzugesetzten Wassers und die durch Entrahmung weggenommene Fettmenge auf Grund folgender Formeln berechnen:

$$W = \frac{r_1}{r_2} \cdot (100 - t_2) - (100 - t_1);$$

$$E = f_1 - \frac{r_1}{r_2} \cdot f_2;$$

$$P = 100 \left(1 - \frac{f_2 \cdot r_1}{f_1 \cdot r_2} \right).$$

W = die zu 100 Gewichtsteilen reiner Milch hinzugesetzte Wassermenge,

E = die von 100 Gewichtsteilen reiner Milch durch Entrahmung weggenommene Fettmenge,

P = die durch Entrahmung entfernte Fettmenge, ausgedrückt in Prozenten der in reiner Milch vorhandenen Fettmenge,

r_1 = der prozentische Gehalt der Stall- bzw. Durchschnittsprobe an fettfreier Trockensubstanz,

r_2 = der prozentische Gehalt der verdächtigen Milch an fettfreier Trockensubstanz,

t_1 = der prozentische Gehalt der Stall- bzw. Durchschnittsprobe an Trockensubstanz,

t_2 = der prozentische Gehalt der verdächtigen Probe an Trockensubstanz,

f_1 = der prozentische Fettgehalt der Stall- bzw. Durchschnittsprobe,

f_2 = der prozentische Fettgehalt der verdächtigen Probe.

Beispiel: Angenommen, es liege eine Milch vor vom spezifischen Gewicht 1,0248 und Fettgehalt $f_2 = 3,14\%$. Die Stallprobe habe ein spezifisches Gewicht von 1,0310 und einen Fettgehalt von $f_1 = 5,0\%$.

Aus dem spezifischen Gewicht und Fettgehalt läßt sich die Trockensubstanz berechnen nach der Formel:

$$t = 1,2 \cdot f + 2,665 \cdot \frac{100 \cdot s - 100}{s}.$$

$$\text{Demnach ist } t_1 = 1,2 \cdot 5,0 + 2,665 \cdot \frac{100 \cdot 1,031 - 100}{1,031} = 14,01\%.$$

Nun ist aber $r = t - f$;

$$\text{also ist } r_1 = 14,01 - 5,0 = 9,01.$$

$$\text{Fernerhin ist } t_2 = 1,2 \cdot 3,14 + 2,665 \cdot \frac{100 \cdot 1,0248 - 100}{1,0248} = 10,22\%.$$

Folglich ist $r_2 = 10,22 - 3,14 = 7,08 \%$.

Somit ist $W = \frac{9,01}{7,08} (100 - 10,22) - (100 - 14,01) = 28,26 \%$.

Es wurden also zu 100 Gewichtsteilen reiner Milch 28,26 Gewichtsteile Wasser hinzugesetzt.

Die durch Entrahmung weggenommene Fettmenge

$$E = 5,0 - \frac{9,01}{7,08} \cdot 3,14 = 1,0 \%$$

Es wurde also von 100 Gewichtsteilen reiner Milch durch Entrahmung 1 Gewichtsteil Fett weggenommen. Das entspricht $\frac{1 \cdot 100}{5} = 20,0 \%$ der in der reinen Milch enthaltenen Fettmenge.

Die letztgenannte Prozentzahl erhält man auch direkt nach der Formel:

$$P = 100 \left(1 - \frac{3,14 \cdot 9,01}{5,0 \cdot 7,08} \right) = 20,0 \%$$

Auf die Richtigkeit der Berechnung kann die Probe wie folgt gemacht werden:

Die reine Milch hatte 5% Fett und 14,01% Trockensubstanz.

100 g reine Milch sind auf Grund der Analyse und Berechnung mit 28,26 g Wasser verwässert worden; außerdem wurde von 100 g reiner Milch 1 g Fett weggenommen.

Somit entsprechen 100 g reine Milch $(100 + 28,26 - 1) = 127,26$ g gewässertes, entrahmter Milch.

Folglich sind in 127,26 g gewässertes, entrahmter Milch $5 - 1 = 4$ g Fett und $14,01 - 1 = 13,01$ g Trockensubstanz enthalten.

Demnach enthalten 100 g gewässerte, entrahmte Milch $\frac{4 \cdot 100}{127,26} = 3,14$ g Fett und $\frac{13,01 \cdot 100}{127,26} = 10,22$ g Trockensubstanz, was mit den obigen Befunden übereinstimmt.

Nachweis von Konservierungsmitteln.

Um die Milch längere Zeit haltbar zu machen und dadurch verkäuflich zu erhalten, werden derselben in betrügerischer Absicht Konservierungsmittel zugesetzt. Als Konservierungsmittel kommen alkalische Stoffe und Desinfektionsmittel in Betracht.

Die gebräuchlichsten alkalisch wirksamen Stoffe sind: Natriumkarbonat (Soda), Natriumbikarbonat (doppeltkohlensaures Natrium), Kaliumkarbonat (Pottasche), Kalziumkarbonat (Kreide) und Kalziumoxyd (Ätzkalk). Diese Stoffe binden die entstehende Milchsäure und verhindern dadurch die Gerinnung der Milch; andererseits aber wird durch sie die Bakterienentwicklung in der Milch nicht aufgehalten, so daß sich die Milch in einem stark zersetzten Zustand befinden kann, ohne daß äußere Anzeichen darauf hindeuten.

Als Desinfektionsmittel werden der Milch gewöhnlich hinzugesetzt: Borsäure und deren Salze, Salizylsäure, Benzoesäure, Formaldehyd und

Wasserstoffsuperoxyd. Die Desinfektionsmittel wirken bakterienabtötend, verhindern die Milchsäurebildung und damit die Gerinnung der Milch; ihr Genuß wirkt gesundheitsschädlich.

1. Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Kaliumkarbonat, Kalziumkarbonat und Kalziumoxyd.

Zum Nachweis der alkalischen Stoffe versetzt man nach E. Schmidt 10 ccm der fraglichen Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 Teil Rosolsäure : 100 Teilen Alkohol). Reine Milch nimmt nur eine braungelbe Farbe an; mit alkalischen Stoffen versetzte Milch hingegen wird rosenrot. Zur Sicherheit führe man immer einen Kontrollversuch mit reiner Milch aus.

Nach A. Hilger verfährt man zum Nachweis der alkalischen Stoffe folgendermaßen: Man versetzt 50 ccm Milch mit 250 ccm Wasser, erhitzt, setzt dann wenig Alkohol hinzu und bringt die Milch dadurch zur Gerinnung. Hierauf filtriert man und dampft das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens ein. Sind alkalische Stoffe vorhanden, so zeigt das Filtrat eine deutliche alkalische Reaktion.

2. Borsäure und deren Salze.

E. Meißl gibt zum Nachweis der Borsäure und ihrer Salze folgendes Verfahren an: 100 ccm Milch werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und über der Flamme eines Pilzbrenners verascht. Die Asche wird mit etwas Wasser angefeuchtet und mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Darauf filtriert man die Kohle ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein, wobei man gegen Schluß des Eindampfens mit einem Glasstabe häufig umrührt, so daß die überschüssige freie Salzsäure vollständig vertrieben wird. Alsdann befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen stark verdünnter Salzsäure, fügt einige Tropfen Kurkumatinktur hinzu und verdampft auf dem Wasserbade wieder zur Trockne. Bei Gegenwart von Borsäure oder deren Salzen färbt sich der Rückstand deutlich zinnober- bis kirschrot.

Die Kurkumatinktur stellt man durch Extraktion einiger Schnitzel Kurkumawurzeln mit Alkohol her; sie ist auch im Handel zu haben.

Man kann die Borsäure und deren Salze in der Asche, gleichgültig ob dieselbe mit Kurkumatinktur versetzt worden ist oder nicht, auch mit Hilfe der Flammenreaktion nachweisen. Zu diesem Zweck versetzt man die Asche mit etwa 5 ccm Alkohol (am besten Methylalkohol) und 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, rührt um und zündet den Alkohol an. Bei Gegenwart von Borsäure und Boraten erhält man eine grünesäumte Flamme infolge der Bildung von Borsäuremethyl-(äthyl-)ester.

3. Salizylsäure.

Der Nachweis der Salizylsäure erfolgt nach dem von Ch. Girard angegebenen Verfahren: Man vermischt 100 ccm Milch von 60° C mit 100 ccm Wasser ebenfalls von 60° C, setzt 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen Quecksilber(2)-nitrat hinzu, schüttelt und filtriert. Das Filtrat schüttelt man in einem kleinen Scheidetrichter mit 50 ccm Äther aus, welcher die Salizylsäure aufnimmt. Den Äther filtriert man durch ein trockenes Filter und läßt ihn in einer offenen Schale verdunsten; hierbei scheidet sich die Salizylsäure in Form weißer Kristalle ab. Hierauf löst man die Kristalle in wenig Alkohol und setzt einen Tropfen frisch bereitete 1% ige Eisenchloridlösung hinzu. Eine deutliche Blauviolett-färbung zeigt Salizylsäure an.

4. Benzoesäure.

Nach E. Meißl werden 250—500 ccm Milch mit etwas Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, auf ein Viertel des Volumens eingedunstet und unter Zusatz von Gipspulver zur Trockne verdampft. Der Gips, welcher nur den Zweck hat, die Trocknung zu beschleunigen, kann auch durch Sand ersetzt werden. Der Rückstand wird fein gepulvert, mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4 mal mit 50 % igem Alkohol kalt ausgezogen. Man nimmt jedesmal an Alkohol etwa das doppelte Volumen des Rückstandes. Die sauren alkoholischen Auszüge, welche außer Benzoesäure noch Milchzucker und anorganische Salze enthalten, werden vereinigt, mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Dieser Rückstand wird wieder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nun mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers bleibt fast reine Benzoesäure zurück; diese löst man in wenig warmem Wasser, setzt je einen Tropfen Natriumazetat-lösung und 1% ige Eisenchloridlösung hinzu, worauf ein rötlicher Niederschlag von benzoesaurem Eisen entsteht.

5. Formaldehyd.

Zum Nachweis des Formaldehyds dienen verschiedene Reaktionen, von welchen hier nur einige erwähnt seien:

a) Man versetzt 10 ccm Milch mit 5 Tropfen einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung (Schiff'sches Reagens) und mischt. Enthält die Milch Formaldehyd, so färbt sie sich nach etwa 5 Minuten rot.

Das Schiff'sche Reagens stellt man folgendermaßen her: Man versetzt 5 ccm einer 10 % igen Lösung von wasserfreiem schweflig-sauren Natrium mit 10,2 ccm $\frac{n}{2}$ -Salzsäure und 100 ccm einer

0,1%igen wässerigen Fuchsinlösung; nach etwa 4 Stunden ist die Lösung entfärbt und damit gebrauchsfertig.

b) Nach Utz werden 10 ccm Milch in einem Reagenzglas mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und einigen Körnchen Vanillin erwärmt. Bei gewöhnlicher Milch tritt eine schöne, intensiv violette Färbung ein. Ist jedoch Formaldehyd in der Milch vorhanden, wenn auch nur in Spuren, so wird die Farbe gelb statt violett.

6. Wasserstoffsuperoxyd.

Man versetzt 10 ccm der zu prüfenden Milch mit 10—15 Tropfen einer 0,2 % igen Lösung von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure, worauf bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd eine Gelbfärbung eintritt.

Nimmt man statt der Titansäurelösung eine Vanadinsäurelösung, welche man durch Auflösen von 1 g Vanadinsäure in 100 g verdünnter Schwefelsäure erhalten hat, so entsteht bei Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd eine Rotfärbung.

Biblioteca USV IASI

Untersuchung des Bodens.

Unter Boden versteht man die oberste lockere Schicht der Erdrinde, welche den Pflanzen als Standort und Nährquelle dient.

Je nachdem der Boden von Menschenhand bearbeitet wird oder ausschließlich der Einwirkung der Naturkräfte überlassen bleibt, unterscheidet man Kultur- und Naturboden.

Die vom Pfluge bewegte oberste Schicht des Kulturbodens nennt man Ackerkrume (oder Oberkrume oder Obergrund oder kurzweg Krume); sie ist infolge der Verwesung von Pflanzenresten und Zufuhr tierischer Dünger mehr oder weniger mit Humus angereichert und hebt sich von dem darunter liegenden Untergrund durch eine dunklere Farbe ab.

Man nennt die Ackerkrume

flach	bei einer Tiefe von	10—12 cm,
mitteltief	" " "	13—20 "
tief	" " "	21—30 "
sehr tief	" " "	über 30 "

Die Hauptgemengteile des Bodens sind Sand, Ton, Humus und kohlensaurer Kalk. Je nach dem Vorwalten des einen oder anderen Bestandteils unterscheidet man in praktischer Beziehung folgende Bodenarten:

Hauptgruppen der Bodenarten
nach A. Nowacki.

Bodenart	Ungefährer Mindestgehalt in Gewichtsprozenten an				
	Steinen	Sand	Ton	Kalk	Humus
Steinboden	80	—	—	—	—
Sandboden	—	80	—	—	—
Lehmboden	—	50	20	—	—
Tonboden	—	—	50	—	—
Mergelboden	—	—	20	5	—
Kalkboden	—	—	—	50	—
Humusboden	—	—	—	—	20

Mit den angegebenen Prozentzahlen soll nur die ungefähre untere Grenze für den charakteristischen Bestandteil einer Bodenart angegeben sein. Selbstverständlich läßt sich zwischen den einzelnen Gruppen keine scharfe Grenze ziehen; es finden sich zwischen ihnen allerlei Übergangsformen (siehe S. 227, 240, 241).

Die ersten sechs Bodenarten faßt man mit dem Namen Mineralböden zusammen im Gegensatz zu den Humusböden.

Das Pflanzenwachstum ist abhängig von der physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Bodens. Die Aufgabe der Bodenuntersuchung besteht deshalb in der Ermittlung:

1. der physikalischen Beschaffenheit des Bodens, z. B. seiner wasserhaltenden Kraft, seiner Hygroskopizität usw.;
2. der Bodenbestandteile, also des Gehaltes an Sand, Ton, Kalk und Humus;
3. der chemischen Zusammensetzung des Bodens, vor allem der in ihm enthaltenen und der von den Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe;
4. der Reaktion des Bodens.

Entnahme von Bodenproben.

Ist man vor die Aufgabe gestellt, den Boden eines Feldes zu untersuchen, so sind zunächst Proben zu entnehmen. Die Zahl der Bodenproben richtet sich nach der Gleichmäßigkeit und Größe des Feldes. Bei einigermaßen ausgeglichenen Bodenverhältnissen genügt die Probeentnahme an 25—50 gleichmäßig im Quadratverband über das Feld verteilten Stellen. Soll nur die Ackerkrume untersucht werden, so nimmt man die Proben bis zu einer Tiefe von 10—30 cm oder darüber, je nach der Tiefe der Ackerkrume. Für etwaige Untersuchung des Untergrundes werden die Proben bis zu einer Tiefe von 200 cm genommen. Die Probeentnahme hat bei einer Bodenfeuchtigkeit zu erfolgen, bei welcher der Boden nicht klebt, weil er sich sonst schlecht mischen läßt. Stoppel- und Wurzelrückstände entferne man aus der Probe, nachdem man die anhaftende Erde abgeschüttelt hat. Ist beabsichtigt, dem Boden Stallmist zu geben, so nehme man die Probe zweckmäßig vor der Stallmistdüngung, um nicht unzersetzte Stallmistteile in die Probe zu bekommen. Fernerhin ist die Probe vor der Minereraldüngung zu entnehmen.

Die Entnahme von Bodenproben in Ackerkrumtiefe erfolgt am vorteilhaftesten mittels Spaten. Man beseitigt an den Probestellen zunächst den Pflanzenbestand und hebt dann mit dem Spaten viereckige, gleichmäßig tiefe Gruben aus, deren Wände man senkrecht absticht. Die ausgehobene Erdmenge jeder Grube wird auf einen sauberen Plan geschüttet und mit den Händen gut durchgemischt. Davon entnimmt man die notwendige Bodenmenge. Die Probe wird sogleich in ein sauberes Säckchen gefüllt, verschnürt und bezeichnet unter Angabe des Feldes, des Besitzers, der Entnahmestelle und des Tages der Entnahme. Der Sicherheit halber wird die Bezeichnung doppelt vorgenommen, einmal auf einem starken, zusammenzufaltenden Papier, das oben in den Sack gelegt wird, und zweitens auf einem

Anhänger, der außen an der Verschnürung befestigt wird. Die einzelnen Probestellen zeichnet man sich auf einer Skizze ein.

Will man nicht die Einzelproben, sondern eine Durchschnittsprobe des Feldes untersuchen, so mischt man die einzelnen Proben und nimmt von der Mischung die erforderliche Menge. Dabei ist darauf zu achten, daß die Einzelproben möglichst gleich groß sind. Die Vermischung der Einzelproben zu einer Durchschnittsprobe darf

aber nur dann vorgenommen werden, wenn die ganze Ackerfläche einen einheitlichen Charakter trägt, in den Vorjahren gleichartig gedüngt und mit der gleichen Frucht bestellt worden ist. Die Vermischung erfolgt am zweckmäßigsten durch Umschaufeln auf einer sauberen Tenne. Sind unterschiedliche Bodenstellen auf dem Acker-schlage vorhanden, dieselben jedoch verhältnismäßig klein zur Größe des Schlages (Lehmader usw.), so bleiben diese Stellen von der Probe-entnahme ausgeschlossen.

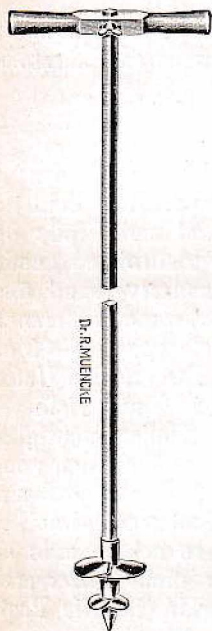


Abb. 74.
Amerikanischer
Tellerbohrer.

Zur Entnahme von Bodenproben aus dem Untergrund ist die Anlage von Gruben zu zeitraubend und unbequem. Man bedient sich deshalb am besten eines amerikanischen Tellerbohrers (Abb. 74). Dieser hat unten ein korkzieherartiges, nach oben zu einen Teller bildendes Gewinde. An der Stange des Bohrers sind vom Teller ab gerechnet in Entfernung von je 15 oder 20 cm Marken angebracht; wenn es nicht der Fall ist, so ritze man sie selbst mit der Feile ein. Die Probeentnahme geschieht auf folgende Weise: Man schraubt den Bohrer zunächst bis zur ersten Marke ein, hebt ihn dann vorsichtig heraus und entleert ihn; man erhält so eine Bodenprobe aus einer Tiefe von 15 bzw. 20 cm. Dann dreht man den Bohrer an derselben Stelle bis zur zweiten Marke (30 bzw. 40 cm) in den

Boden und zieht ihn wieder vorsichtig in die Höhe usw. So erhält man Proben aus allen gewünschten Tiefen. Es ist besonders darauf zu achten, daß bei der Bohrung von den nebenliegenden Stellen keine Erde in das Bohrloch fällt.

Die Probeentnahme hat sorgfältigst zu geschehen, da sonst die Untersuchung illusorisch ist.

Die Größe der Probe richtet sich nach der vorzunehmenden Untersuchung.

Als wertvolle Ergänzung für die Untersuchung des Bodens ist zu empfehlen, sich gleich bei der Probenahme an Ort und Stelle über folgende Fragen Aufklärung zu verschaffen:

1. Welcher Formation gehört der Boden an?
2. Wie tief ist die Ackerkrume?
3. Wie ist der Untergrund bis zu einer Tiefe von 1—2 m beschaffen?
Man gebe das Profil des Bodens durch eine Zeichnung an.
4. Ist Grundwasser vorhanden und in welcher Höhe?
5. Ist die Lage des Bodens horizontal oder geneigt?
6. Wie hoch waren in den letzten Jahren die durchschnittlichen Niederschlagsmengen und wie waren die Niederschläge verteilt?
7. Wie hoch war die durchschnittliche Jahres- und Monatstemperatur?
Können darüber, sowie über die Niederschlagsmengen keine zahlenmäßigen Angaben gemacht werden, so mache man sich wenigstens Aufzeichnungen über die Länge und Strenge des Winters, sowie über die Dauer und Wärme des Sommers und deren Niederschlagsreichtum.
8. Wie wurde der Boden bearbeitet?
9. Welche Früchte wurden in den letzten Jahren angebaut? Wann fand die Aussaat statt?
10. Wie hoch waren in den letzten Jahren die Ernteerträge? Wann wurden die Ernten eingebracht?
11. Welche Düngung wurde in den letzten Jahren verabreicht? Wann und in welcher Menge wurde sie gegeben?
12. Wurden die angebauten Früchte von Schädlingen und Krankheiten heimgesucht und von welchen?
13. Weist der Boden noch besondere Eigentümlichkeiten auf?
14. Wie ist der Boden katastermäßig eingeschätzt?

Vorbereitung der Bodenprobe zur Untersuchung.

Die Bodenprobe wird möglichst rasch an die Untersuchungsstelle geschafft, dort an einem vor Säure- und Ammoniakdämpfen, sowie vor Staub geschützten Ort auf einer sauberen Unterlage flach ausgebreitet und unter häufigem Umschaukeln und Zerdrücken der größeren Ballen so lange liegen gelassen, bis der Boden sich trocken anfühlt und gesiebt werden kann. Man bezeichnet ihn dann als lufttrocken. In diesem Zustand wird der Boden zur Untersuchung benutzt bzw. in verschließbaren Glasflaschen mit weitem Halse oder anderen Behältern bis zur Untersuchung aufbewahrt. Die Gefäße werden mit einer entsprechenden Bezeichnung versehen. Die Überführung des Bodens aus dem naturfeuchten in den lufttrockenen Zustand hat möglichst rasch, aber ohne Erwärmung zu erfolgen, um die bei der Trocknung stattfindenden Umsetzungen möglichst zu vermeiden.

Mechanische Bodenanalyse.

Siebung und Schlämmanalyse.

Die mechanische Bodenanalyse hat den Zweck, das Mengenverhältnis der den Boden zusammensetzenden gröberen und feineren Bestandteile zu bestimmen. Man bedient sich hierzu des Absiebens und Abschlämmens oder Abspülens mit Wasser.

Es sind hierfür verschiedene Verfahren im Gebrauche, von denen hier nur das vom Verbands landwirtschaftlicher Versuchstationen im Deutschen Reiche vereinbarte Verfahren angeführt sei unter Benutzung der vom Verbands für die einzelnen Korngrößen gewählten Bezeichnungen. Weitere Verfahren sind in den eingangs empfohlenen Werken von J. König, sowie F. Wahnschaffe und F. Schucht mitgeteilt.

Das Verbandsverfahren wird folgendermaßen ausgeführt:

Man schüttet den lufttrockenen Boden insgesamt auf eine saubere Unterlage, breitet ihn gleichmäßig flach aus und wägt auf der technischen Präzisionswaage 1000 g in eine vorher tarierte Porzellanschale, indem man wahllos von allen Teilen des ausgeschütteten Bodens nimmt.

Die abgewogene Bodenmenge gibt man dann auf ein Rundlochsieb, dessen kreisrund gebohrte Löcher einen Durchmesser von 5 mm haben. Das Sieb wird mit einem Deckel verschlossen und auf ein Aufnahmegefäß mit festem Boden gestellt. Nachdem man eine Zeitlang hin- und hergeschüttelt hat, entfernt man den Deckel vom Sieb und zerreibt etwa zurückgebliebene Bodenklümpchen auf dem Siebe mit den Fingern. Dann überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Absiebung, indem man das Aufnahmegefäß vom Siebe entfernt und den Siebrückstand über einem Bogen Glanzpapier nachsiebt. Fällt nichts mehr hindurch, so kehrt man mit einem Pinsel den auf dem Sieb zurückgebliebenen Staub in das Auffanggefäß. Damit ist die Siebung beendet. Man bezeichnet den auf dem 5 mm-Sieb verbleibenden Rückstand als Steine. Die Steine werden nun in einer vorher tarierten Schale auf der technischen Präzisionswaage gewogen; ihr Gewicht wird in Prozenten des Gesamtbodens angegeben. Haftet an den Steinen Erde, so spült man sie vor dem Wägen auf dem Siebe mit Wasser ab und wägt sie erst, nachdem sie wieder lufttrocken geworden sind.

Der durch das 5 mm-Sieb hindurchgegangene Boden wird nun durch ein 2 mm-Sieb getrennt. Die Siebung erfolgt wie oben. Der Siebrückstand, dessen Körner einen Durchmesser von 5—2 mm haben, wird als Grand bezeichnet. Man stellt wieder sein Gewicht fest, nötigenfalls, nachdem die Bodenkörner auf dem Siebe mit Wasser von

anhängenden Erdteilen gereinigt und wieder lufttrocken gemacht worden sind. Das Gewicht des Siebrückstandes wird in Prozenten des steinfreien Bodens angegeben.

Was durch das 2 mm-Sieb hindurchgefallen ist, wird als Feinerde oder Feinboden bezeichnet und dient als Ausgangsmaterial für die Schlämmanalyse und alle chemischen Untersuchungen.

Um die Menge der feinsten Teilchen eines Bodens zu bestimmen, bedient man sich der Abschlämmung mit Wasser.

Man wägt 50 g Feinerde ab, gibt die abgewogene Menge in eine größere Porzellanschale und rührt sie unter allmählichem Zusatz von 500 cem Wasser zu einem Brei an. Hierauf läßt man den Brei unter häufigem Umrühren und sanftem Zerdrücken der Brocken mit einem Gummipistill oder in Ermangelung eines solchen mit einem Hartholz- oder Glasstabe so lange gelinde sieden, bis alle Bodenteilchen völlig zer-kocht sind, was je nach der Bodenart 5—30 Minuten, mitunter mehrere Stunden dauert. Bei längerem Kochen muß man zeitweise das verdunstete Wasser wieder ersetzen. Geschieht das vorausgehende Anrühren des Bodens zu einem Brei gründlich, so wird dadurch die Kochdauer sehr abgekürzt.

Den zerkochten Boden läßt man abkühlen und spült ihn dann durch einen weiten Trichter in den Kühnschen Schlämmzylinder (Abb. 75). Derselbe ist ein 30 cm hohes, zylindrisches Glasgefäß mit einem lichten Durchmesser von 8,5 cm, das 5 cm über dem Boden einen mit einem Gummistopfen verschließbaren Tubus besitzt. Der Zylinder trägt 2 cm unterhalb des oberen Randes eine Marke und faßt bis zur Marke ein Volumen von etwas über 1,5 Liter.

Nachdem man die letzten Reste des Bodens mit Hilfe einer Gummifahne in den Zylinder übergespült hat, füllt man ihn mit Wasser bis zur Marke auf. Nun rührt man den Boden mit einem glatten Holzstab etwa 1 Minute lang gründlich auf, nimmt den Holzstab sofort heraus und läßt den Zylinder genau 10 Minuten lang ruhig stehen. Hierauf zieht man den Gummistopfen aus dem Tubus heraus und läßt die trübe Flüssigkeit abfließen. Alsdann schließt man den Tubus wieder durch den Gummistopfen, der genau mit der inneren Zylinderwand abschließen muß, damit keine Bodenteilchen in den Tubus gelangen. Danach füllt man den Zylinder wieder bis zur Marke mit Wasser, rührt um und läßt wieder nach 10 Minuten langer Ruhe ablaufen. Das setzt man so lange fort, bis das über dem Tubus stehende Wasser nach 10 Minuten langem Stehen

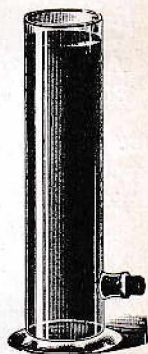


Abb. 75.
Kühnscher
Schlämmzylinder.

völlig klar erscheint, also frei von allen abschlämmbaren Bestandteilen ist.

Bei jedesmaligem Ablassen des Schlämmwassers fängt man eine kleine Probe in einem Becherglase zur mikroskopischen Untersuchung auf.

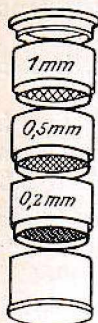


Abb. 76.
Siebsatz.

Den im Schlämmzylinder zurückgebliebenen Sand spült man mit Hilfe der Spritzflasche in eine vorher gewogene Porzellanschale und läßt ungefähr 15 Minuten lang ruhig stehen. Dann gießt man die über dem Sand stehende klare Flüssigkeit so weit wie möglich ab, und zwar vorsichtshalber zunächst in ein Becherglas. Sind keine Sandteilchen mit übergeschwemmt worden, so wird der Inhalt des Becherglases weggegossen. Die Schale mit dem Sande wird auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Danach läßt man die Schale 24 Stunden lang an einem vor Staub geschützten Orte stehen, damit der Sand die Luftfeuchtigkeit wieder anzieht. Schließlich wird die Schale mit dem Sande auf der analytischen Wage zurückgewogen. Wird nun das Gewicht des lufttrockenen Schlämmrückstandes vom Gewicht der zur Schlämmanalyse angewandten Bodenmenge (50 g) abgezogen, so erhält man das Gewicht der abschlämmbaren Bestandteile.



Abb. 77.
Wagnerscher
Schlämmzylinder.

Nach dem Wägen wird der Sand in einen Siebsatz gegeben, der aus drei Sieben mit den Lochweiten von 1, 0,5 und 0,2 mm und dem Aufnahmegefäß besteht (Abb. 76). Man bringt den Sand auf das oberste Sieb, verschließt den Siebsatz mit dem Deckel und schüttelt so lange, bis nichts mehr durch die einzelnen Siebe fällt, wovon man sich überzeugt, indem man jeden einzelnen Siebrückstand probeweise über einem Bogen Glanzpapier nachsiebt. Während des Siebens sind die Sieblöcher von Zeit zu Zeit mit einem geeigneten Pinsel auszubürsten. Etwa vorhandene Krümel zerkleinert man durch gelindes Reiben mit den Fingern. Die auf den einzelnen Sieben zurückbleibenden Sandmengen werden verlustlos in vorher gewogene Schalen gebracht und durch Wägung auf der analytischen Wage bestimmt. Somit ist der Sand in vier Größengruppen zerlegt, die man der Reihe nach bezeichnet als sehr grober Sand (2—1 mm),

grober Sand (1—0,5 mm), mittelkörniger Sand (0,5—0,2 mm) und feiner Sand (unter 0,2 mm)¹⁾. Das Gesamtgewicht der Siebanteile und abschlämbaren Teile muß gleich sein dem Gewicht der angewandten Bodenmenge, also gleich 50 g. Ergibt sich eine kleine durch Verstäuben entstandene Gewichts Differenz, so ist diese dem feinen Sand (unter 0,2 mm) hinzuzurechnen.

Das Gewicht der einzelnen Siebanteile und der abschlämbaren Teile wird ebenso wie das des Grandes in Prozenten des steinfreien lufttrockenen Bodens angegeben.

Statt des Kühnschen kann man auch den Wagnerschen Schlämmszylinder (Abb. 77) nehmen. Derselbe besteht aus einem Glaszylinder mit einer Messingkappe, in welcher ein Heberrohr und ein Anblasrohr aus Messing eingelötet sind. Beide Röhren werden durch Gummischläuche verlängert. Das an seinem unteren Ende kurz nach oben gebogene Heberrohr reicht soweit in den Zylinder, daß die Rohröffnung 4 cm über dem Boden des Zylinders sich befindet. Beim Gebrauch werden 50 g Feinerde in der oben geschilderten Weise mit Wasser gekocht und dann in den Zylinder gespült. Der Zylinder wird bis zu einer oben angebrachten Marke mit Wasser gefüllt, mit einem Gummistopfen verschlossen, kräftig umgeschüttelt und dann 10 Minuten lang stehen gelassen. Alsdann wird der Gummistopfen abgenommen, die Messingkappe mit Heber und Anblasrohr aufgesetzt, das Heberrohr durch Anblasen gefüllt und die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit abfließen gelassen. Der Rückstand wird wieder mit Wasser bis zur Marke übergossen und die Abschlämmung so oft wiederholt, bis die ablaufende Flüssigkeit klar erscheint. Mit dem Rückstand verfährt man weiter in der oben angegebenen Weise.

Beispiel.

Angewandte Bodenmenge:	1000 g;
Davon Steine (> 5 mm):	120,5 g = 12,05 % des Gesamtbodens;
Folglich steinfreier Boden:	879,5 g;
Davon Grand (5—2 mm):	27,2 g = 3,09 % des steinfreien Bodens;
Folglich Feinerde (< 2 mm):	852,3 g.

Zur Schlämmanalyse wurden angewandt	50 g Feinerde, entsprechend 51,6 g
Nach dem Schlämmen blieb im Zylinder zurück . .	[steinfreiem Boden; 23,73 g Sand;
Also enthielt die Feinerde an abschlämbaren Teilen	26,27 g = 50,91 % des steinfre. Bodens;

1) Die Siebung unter 0,5 mm ist häufig recht schwierig und zeitraubend; die Trennung des mittelkörnigen und feinen Sandes liefert deshalb nicht immer befriedigende Werte.

Die Siebung der 23,73 g Sand ergab folgende Werte:

Sehr grober Sand (2—1 mm):	0,50 g = 0,97% des steinf. Bodens;
Grober Sand (1—0,5 mm):	2,46 g = 4,77% " " "
Mittelkörniger Sand (0,5 bis 0,2 mm)	5,27 g = 10,22% " " "
Feiner Sand (unter 0,2 mm):	15,00 g = 30,04% " " "
Verlust durch Verstäuben:	0,50 g

Das Ergebnis ist im folgenden Schema noch einmal zusammengestellt:

In Prozenten des Gesamtbodens		In Prozenten des steinfreien Bodens					
Steine > 5 mm	Steinfreier Boden < 5 mm	Grand 5—2 mm	Sehr grober Sand 2—1 mm	Grober Sand 1—0,5 mm	Mittelkörn. Sand 0,5 bis 0,2 mm	Feiner Sand < 0,2 mm	Ab-schlämm-bare Teile
12,05	87,95	3,09	0,97	4,77	10,22	30,04	50,91

Die Umrechnung der bei der Abschlämmung und Siebung des Feinbodens gefundenen Gewichtsmengen in Prozente des steinfreien Bodens geschieht auf folgende Weise: In unserem Beispiel wurden erhalten 852,3 g Feinerde aus 879,5 g steinfreiem Boden; folglich entsprechen 50 g Feinerde $\frac{879,5 \cdot 50}{852,3} = 51,60$ g steinfreiem Boden.

Sind nun in 50 g Feinerde entsprechend 51,60 g steinfreiem Boden, a g Sand gefunden worden, so sind das $a \cdot \frac{100}{51,60} = a \cdot 1,938\%$ des steinfreien Bodens; also sind z. B. 0,50 g sehr grober Sand = $0,50 \cdot 1,938 = 0,97\%$ des steinfreien Bodens.

Charakterisierung der Böden auf Grund ihres Gehaltes an abschlämbbaren Tonteilchen.

Die abschlämbbaren Teile bestehen aus Ton, Sand, Kalk, Glimmer, Humus u. a. In der Mehrzahl der Fälle ist der Ton überwiegend. Bei kalkreichen Böden jedoch besteht das Abschlämbbare in der Hauptsache aus Kalk- und beim sog. Lößlehm Boden aus Sandteilchen. Es ist deshalb wichtig, die abschlämbbaren Teilchen einer mikroskopischen Betrachtung zu unterziehen. Zu diesem Zweck läßt man die in einem Becherglase aufgefangenen Proben der Schlämmlüssigkeit einige Tage ruhig stehen, sofern man sie nicht zentrifugiert oder abfiltriert. Unter dem Mikroskop erscheinen die Sandteilchen durchsichtig, eckig, kantig oder körnig, während die tonigen Bestandteile

formlose, zusammengeballte Klümpehen bilden. Zur Erkennung der Kalkteilchen fügt man einen Tropfen verdünnter Salzsäure zum Präparat, worauf bei Vorhandensein von Kalk ein Aufbrausen unter dem Mikroskop deutlich sichtbar wird.

Es sind an abschlämmbaren Tonteilchen enthalten in:

Sandboden	bis 5%
lehmigem Sandboden	5— 20%
sandigem Lehm Boden	20— 30%
mildem Lehm Boden	30— 40%
schwerem Lehm Boden	40— 50%
Tonboden	50— 75%
strengem Tonboden	75— 90%
reinem Tonboden	90—100%

Wenn auch die mechanische Zusammensetzung eines Bodens zweifellos am besten durch Siebung und Schlämmung vermittelt wird, so läßt sich doch häufig schon mit Hilfe unserer Sinne der ungefähre Gehalt eines Bodens an Sand und Ton bestimmen. Diese Art von Beurteilung eines Bodens soll nicht als Ersatz der mechanischen Bodenanalyse betrachtet werden; sie leistet aber häufig recht gute Dienste, hauptsächlich dann, wenn es sich darum handelt, einen Boden an Ort und Stelle zu beurteilen. Man versäume es deshalb nicht, an Böden, welche man mit Hilfe der mechanischen Analyse charakterisiert hat, sich die zur grobsinnlichen Beurteilung nötige Übung zu verschaffen.

Es mögen im folgenden die sinnfälligen Merkmale der wichtigsten Bodenarten erwähnt sein:

Reiner Sandboden ist an seiner Körnigkeit zu erkennen. Die Sandkörner sind mit dem bloßen Auge oder mit der Lupe zu sehen. Beim Zerreiben des Bodens zwischen den Fingern machen sich die Sandkörner durch ihre Rauigkeit fühlbar.

Tonboden ist im feuchten Zustand klebrig, knetbar und formbar; er fühlt sich zwischen den Fingerspitzen schlüpfrig, nicht körnig oder rau an. Im trockenen Zustand läßt er sich mit dem Fingernagel glätten und fühlt sich fettig oder seifig an.

Lehm Boden läßt sich kneten und formen wie der Tonboden, fühlt sich aber rau und körnig an.

Lehmiger Sand und sandiger Lehm sind beide rau und körnig; der sandige Lehm läßt sich im feuchten Zustand noch zu einer Kugel ballen, der lehmige Sand dagegen nicht.

Bestimmung der Trockensubstanz des Bodens.

Man wägt 10 g Boden in eine mit Deckel versehene Schale oder in ein Wägegläschen von bekanntem Gewicht. Dann stellt man die Schale oder das Wägegläschen offen in den Lufttrockenschrank und

trocknet bei 105°C . Nach 3—4 Stunden nimmt man das Trockengefäß aus dem Trockenschrank heraus, verschließt es, läßt im Exsikkator $\frac{1}{2}$ Stunde lang erkalten und wägt, nachdem man das Gefäß vor dem Wägen einen Augenblick geöffnet hat. Dann wiederholt man noch einmal die Trocknung 1 Stunde lang und wägt nach dem Erkalten wieder. Hat nach der zweiten Wägung das Gewicht nur noch einige (etwa 5) Milligramm abgenommen, so kann die Trocknung als beendet betrachtet werden. Andernfalls muß sie noch einmal wiederholt werden. Bei Lehm-, Ton- und Moorböden dauert die Trocknung länger als bei Sandböden und kann eine Zeit von 6—8 Stunden und darüber beanspruchen.

Der nach dem Trocknen verbleibende Rückstand entspricht der Trockensubstanz von 10 g Boden. Mit 10 multipliziert, ergibt den Trockensubstanzgehalt des Bodens in Prozenten.

Für besonders genaue Bestimmungen muß wegen der im Luftbade stattfindenden Oxydation der Humusstoffe das Trocknen des Bodens im Vakuum über Phosphorpentoxyd vorgenommen werden, wie auf Seite 237 angegeben ist. Für die meisten praktischen Fälle genügt aber eine Trocknung im Lufttrockenschrank bei 105°C .

Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Bodens.

Das spezifische Gewicht des Bodens ist das Gewicht von 1 ccm Boden und zwar ohne Hohlräume.

Verfahren: Das Verfahren beruht darauf, daß man das Volumen einer bestimmten Bodenmenge ermittelt, deren Gewicht bekannt ist. Dividiert man das Gewicht der Bodenmenge durch das Volumen, so erhält man das spezifische Gewicht des Bodens.

a) Verfahren nach E. A. Mitscherlich.

Ausführung: Zur Bestimmung bedient man sich eines Pyknometers, d. i. ein Glasgefäß (a) mit eingeschlifften Glasstopfen (b), der in eine offene Kapillare ausgezogen ist (Abb. 78). Die Kapillare trägt in ihrer Mitte eine eingezätzte Marke (c). Der Inhalt des Pyknometers beträgt etwa 80 ccm.

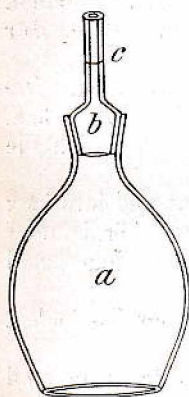


Abb. 78.

Pyknometer nach
E. A. Mitscherlich.

Die Untersuchung wird folgendermaßen ausgeführt: Man füllt das Pyknometer bis zum Rande mit ausgekochtem, destilliertem Wasser von 15°C , setzt vorsichtig den schwach eingefetteten Stöpsel auf und achtet darauf, daß keine Luftblasen vor-

handen sind. Alsdann saugt man mit Filtrierpapier das Wasser aus dem Kapillarrohr des Stöpsels genau bis zur Marke ab, trocknet das Pyknometer mit einem sauberen Tuche und läßt es etwa 10 Minuten lang an der analytischen Wage stehen. Hierauf wägt man es, vorausgesetzt, daß es noch bis zur Marke gefüllt ist. Das Gewicht sei = m g.

Alsdann wägt man von der lufttrockenen Feinerde so viel ab, daß das leere Pyknometer etwa halb gefüllt wird. Der Gehalt der Feinerde an Trockensubstanz sei zu $p\%$ ermittelt worden (siehe Seite 227). Daraus berechnet man die angewandte Bodenmenge in Trockensubstanz. Hierauf übergießt man den Boden mit destilliertem Wasser, bis dies etwa 2–3 mm über demselben stehen bleibt, stellt dann das Pyknometer in einen passenden Exsikkator und evakuiert diesen $\frac{1}{2}$ Stunde lang, damit die Luft aus dem Boden und Wasser entfernt wird; unter Umständen muß man etwas Wasser in das Pyknometer nachfüllen, falls das Wasser ganz in den Boden einsickern sollte. Ein wiederholtes leichtes Umschwenken oder Erschüttern des Gefäßes ist hierbei förderlich. Danach wird das Pyknometer mit ausgekochtem, destilliertem Wasser vollgefüllt, der Stöpsel aufgesetzt und wie oben weiter behandelt. Das Gewicht sei = n g.

Berechnung: Angewandt: a g lufttrockene Feinerde.

Die lufttrockene Feinerde enthalte $p\%$ Trockensubstanz.

Demnach entsprechen die angewandten a g lufttrockene Feinerde

$$\frac{a \cdot p}{100} = c \text{ g trockenem Boden.}$$

Das Gewicht des von der angewandten Bodenmenge verdrängten Wassers, also das Volumen des angewandten Bodens = $m + c - n$ = v cem.

Folglich ist das spezifische Gewicht des Bodens $s = \frac{c}{v}$.

b) Verfahren nach J. v. Wrochem, R. Albert und O. Bogs.

Schneller als nach dem oben geschilderten Verfahren läßt sich das spezifische Gewicht des Bodens nach der Methode von J. v. Wrochem, R. Albert und O. Bogs bestimmen. Sie beruht darauf, daß trockene Substanzen leicht von der von ihnen eingeschlossenen Luft befreit werden, wenn man sie mit organischer Flüssigkeit, z. B. mit Terpeninöl benetzt.

Zu diesem Zweck wird eine genau abgewogene Menge, etwa 20 g, trockener Boden in ein genau 50 cem fassendes Kölbchen gebracht, welches man zuvor aus einer ebenfalls genau 50 cem fassenden Bürette etwa zur Hälfte mit reinem Terpeninöl gefüllt hat. Durch mehrmaliges Umschwenken des Kölbchens gelingt es leicht — ohne daß Evakuieren erforderlich ist — sämtliche Luft aus den Bodenporen

auszutreiben. Ist dies geschehen, so füllt man das Kölbchen bis zur Marke aus der Bürette auf.

Durch Division der noch in der Bürette vorhandenen Anzahl Kubikzentimeter Terpentinöl in das Gewicht des angewandten Bodens erhält man das spezifische Gewicht.

Spezifisches Gewicht einiger Bodenarten. Im folgenden sei das spezifische Gewicht einiger Bodenarten angeführt:

Sandboden	2,63	Humusreicher Sandboden . .	2,45
Lehmiger Sandboden . .	2,62	Strenger Tonboden	2,70
Sandiger Lehmboden . .	2,64	Moorboden	2,03

Die einzelnen Bodenarten zeigen nur geringe Unterschiede im spezifischen Gewicht. Nur bei stark humushaltigen Böden ist das spezifische Gewicht infolge des spezifisch leichten Humus geringer.

Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes oder Volumgewichtes des Bodens.

Unter scheinbarem spezifischen Gewicht oder Volumgewicht eines Bodens versteht man das Gewicht der Volumeneinheit eines Bodens unter Einrechnung der Hohlräume oder Poren. Das Volumgewicht gibt also an, was 1 Kubikzentimeter oder ein vielfaches Volumen trockener Boden mit Hohlräumen wiegt.

Verfahren: Es wird ein bestimmtes Volumen Feinerde gewogen und das Gewicht des Bodens durch das Volumen dividiert.

Ausführung: Die lufttrockene Feinerde wird in drei Teilen in einen vorher gewogenen Meßzylinder von genau 100 ccm Inhalt und 2–3 cm Lichtweite eingefüllt. Nach jeder Füllung wird nach einem Vorschlage von E. Krüger der Zylinder 300mal auf eine weiche Unterlage, etwa auf eine Filzplatte, und 200mal auf eine harte Unterlage z. B. auf die mit Linoleum bespannte Tischplatte gestoßen. Die letzte Teilfüllung ist derart bemessen, daß das Volumen des Bodens genau bis zur Marke reicht. Zum Schlusse wird der Zylinder mit dem Bodeninhalte gewogen.

Nebenher bestimmt man in einer besonderen Probe den Trockensubstanzgehalt des Bodens durch Trocknen bei 105° (s. S. 227).

Berechnung: Das Gewicht des leeren Meßzylinders sei = n g.
Das Gewicht des Meßzylinders + Boden sei = m g.

Also wiegen 100 ccm lufttrockene Feinerde $m - n = a$ g.

Ist der Gehalt des Bodens an Trockensubstanz = p ‰, so

enthalten a g lufttrockene Feinerde $\frac{p \cdot a}{100} = c$ g trockenen Boden bzw.
 $a - c = d$ g Wasser.

Nun nehmen aber c g trockner Boden + d g Wasser ein Volumen von 100 ccm ein.

Demnach wiegen 100 — d ccm trockene Feinerde c g; also wiegt

$$1 \text{ ccm trockener Boden } v_s = \frac{c}{100 - d} \text{ g.}$$

Volumgewicht einiger Bodenarten. Nachfolgend ist das Volumgewicht (in Gramm je Kubikzentimeter) einiger Bodenarten angegeben:

Sandboden	1,39	Humusreicher Sandboden .	1,00
Lehmiger Sandboden . .	1,31	Strenger Tonboden . . .	1,15
Sandiger Lehm Boden . .	1,16	Moorboden	0,45

Bestimmung des Porenvolumens des Bodens.

Unter Porenvolumen versteht man den Raum, den die mit Luft und Feuchtigkeit erfüllten Hohlräume in 100 ccm Boden einnehmen.

Man findet das Porenvolumen v_p , wenn man das scheinbare spezifische Gewicht (Volumgewicht) v_s durch das wirkliche spezifische Gewicht s dividiert, mit 100 multipliziert und von 100 subtrahiert.

$$v_p = 100 - \frac{v_s \cdot 100}{s}.$$

Die Ableitung für diesen Ausdruck ergibt sich aus dem folgenden Beispiel: Angenommen, das wirkliche spezifische Gewicht s sei = 2,63 und das scheinbar spezifische Gewicht oder Volumgewicht v_s sei = 1,39.

Nach den gegebenen Definitionen wiegt also 1 ccm Boden ohne Hohlräume 2,63 g und bei Vorhandensein von Hohlräumen 1,39 g.

Wenn aber 2,63 g feste Bodenteilchen ein Volumen von 1 ccm einnehmen, so ist das Volumen von 1,39 g festen Bodenteilchen = $\frac{1 \cdot 1,39}{2,63} = 0,5285$ ccm.

In 1 ccm Boden mit Hohlräumen beanspruchen also die festen Bodenteilchen einen Raum von 0,5285 ccm; das übrige Volumen von $1 - 0,5285 = 0,4715$ ccm besteht aus Hohlräumen oder Poren.

Demnach beträgt der in 100 ccm Boden von den festen Bodenteilchen erfüllte Raum $100 \cdot 0,5285 = 52,85$ ccm und das Porenvolumen $100 - 52,85 = 47,15$ ccm.

Das Volumen der festen Bodenteilchen beträgt also 52,85% und das Porenvolumen 47,15%.

Porenvolumen für einige Bodenarten. Es sei für einige Bodenarten das Porenvolumen angegeben:

Sandboden	47%	Humusreicher Sandboden .	59%
Lehmiger Sandboden . .	50%	Strenger Tonboden . . .	59%
Sandiger Lehm Boden . .	56%	Moorboden	78%

Bestimmung der Wasserkapazität des Bodens.

Unter Wasserkapazität versteht man die Wassermenge, welche ein Boden bis zu seiner Sättigung aufzunehmen vermag.

Diese Fähigkeit ist abhängig von der Korngröße der Bodenteilchen, insbesondere von seinem Gehalt an quellbaren Stoffen, sowie von der Lagerungsweise des Bodens. Je feiner das Korn, je zahlreicher die kapillaren Poren und je größer die Menge an Kolloiden ist, desto höher ist die Wasserkapazität. Im Krümelzustand nimmt der Boden weniger Wasser auf als in Einzelkornstruktur.

Verfahren: Man sättigt eine abgewogene Bodenmenge mit Wasser und bestimmt das Gewicht des zurückgehaltenen Wassers.

Man gibt die Wasserkapazität in Gewichtsprozenten der trockenen Feinerde an, d. h. man bestimmt jene Wassermenge, welche von 100 g der trockenen Feinerde zurückgehalten wird.

Ausführung: Zur Bestimmung benutzt man einen Zylinder aus Zinkblech von etwa 16 cm Höhe und 4 cm Durchmesser (Abb. 79).

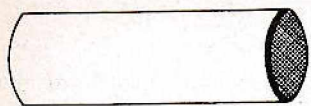


Abb. 79.

Zylinder zur Bestimmung der Wasserkapazität.

Der Zylinder ist unten mit einem Drahtnetzsieb oder einem Stück feiner Leinwand abgeschlossen.

Vor dem Gebrauch bringt man den Zylinder¹⁾ in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, läßt ihn einige Zeit darin und stellt ihn dann auf mehrfach zusammengelegtes Filtrierpapier. Hierbei ist darauf zu achten, daß das

Filtrierpapier mit dem Drahtnetz oder der Leinwand des Zylinders in engste Berührung kommt und daß das Filtrierpapier stets feucht bleibt. Den Zylinder hält man mit Hilfe einer an einem Stativ befestigten Klammer und bedeckt ihn mit einem Glasschälchen. Nach etwa 10 Minuten trocknet man den Zylinder außen ab, stellt ihn in ein trockenes Becherglas und wägt beides zusammen auf der technischen Präzisionswaage. Man erhält auf diese Weise die Tara (t g).

Nun beschickt man den Zylinder mit lufttrockener Feinerde, indem man immer nur kleine Mengen einfüllt und jedesmal durch gelindes Aufklopfen auf eine weiche Unterlage für gleichmäßige Füllung sorgt. Den obersten Zentimeter läßt man frei, da einige Bodenarten stark quellen und deshalb Platz zur Ausdehnung haben müssen. Nun wägt man den Zylinder wieder zusammen mit dem Becherglas und

1) E. A. Mitscherlich empfiehlt den Zylinder zunächst mit einer etwa 1,5 cm hohen Kiesschicht zu füllen; der Kies soll einen Korndurchmesser von $1\frac{1}{2}$ –3 mm haben.

erhält so das Gewicht von Tara + Boden und durch Abzug der Tara das Gewicht des Bodens (a g).

Alsdann setzt man den mit Boden gefüllten Zylinder in ein Gefäß, welches so weit mit Wasser gefüllt ist, daß der obere Rand des Zylinders etwas oberhalb des Wasserspiegels steht. Nun läßt man den Boden von unten her sich mit Wasser vollsaugen. Ist der Boden bis zur Oberfläche durchfeuchtet, so nimmt man den Zylinder aus dem Gefäß heraus, trocknet ihn außen ab, stellt ihn auf das mit Wasser gesättigte Filtrierpapier und bedeckt ihn oben mit einem Glasschälchen. Nach ungefähr zwei Stunden stellt man das Gewicht fest (Tara + Boden + Wasser = c g). Hierauf bringt man den Zylinder wieder in das mit Wasser gefüllte Gefäß zurück und wägt nach einiger Zeit nochmals. Das setzt man so lange fort, bis zwei aufeinander folgende Wägungen nahezu gleiches Gewicht ergeben.

Die Bestimmung ist mehrfach auszuführen und der Durchschnittswert anzugeben.

In einer besonderen Probe wird der Wassergehalt der angewandten lufttrockenen Feinerde bestimmt.

Berechnung: Angewandt: a g lufttrockener Boden = b g trockener Boden.

Die Tara sei = t g, das Endgewicht = c g.

Folglich enthalten die angewandten b g trockener Boden bei ihrer Sättigung $c - b - t = w$ g Wasser.

Somit ist die Wasserkapazität des Bodens in Gewichtsprozenten

$$= \frac{w \cdot 100}{b}.$$

Wasserkapazität für einige Bodenarten:

Sandboden	18,8%	Humusreicher Sandboden	52,8%
Lehmiger Sandboden . .	21,9%	Strenger Tonboden . .	80,9%
Sandiger Lehm Boden . .	20,2%	Moorboden	126%

Bestimmung der Hygroskopizität des Bodens nach E. A. Mitscherlich.

Unter Hygroskopizität eines Körpers versteht man dessen Fähigkeit, aus der umgebenden Luft Feuchtigkeit an seiner Oberfläche niederzuschlagen. Diese Fähigkeit ist abhängig von der Dampfspannung der Luft und der Größe der Oberfläche. Bei ein und derselben Dampfspannung ist die Hygroskopizität eine der Oberfläche proportionale Größe.

Die Hygroskopizität des Bodens gibt deshalb einen Maßstab für die Größe der Bodenoberfläche, d. h. für die Summe aller Oberflächen der einzelnen festen Bodenteilchen.

Das hygroskopisch gebundene Wasser ist für die Pflanzenwurzeln nicht zugänglich. Um deshalb das freie zugängliche Wasser eines Bodens zu ermitteln, muß man von seinem Gesamtwassergehalt das hygroskopisch gebundene Wasser in Abzug bringen.

Auf Grund theoretischer Überlegungen und praktischer Versuche von H. Rodewald und E. A. Mitscherlich nehmen Böden über einer Schwefelsäure von 10% H_2SO_4 -Gehalt so viel Wasser auf, als ihrer Hygroskopizität entspricht.

Verfahren: Lufttrockene Feinerde wird zunächst in ein mit 10%iger Schwefelsäure gefülltes Gefäß gebracht und nach Ausgleich der Dampfspannung, was einige Tage beansprucht, gewogen. Als-

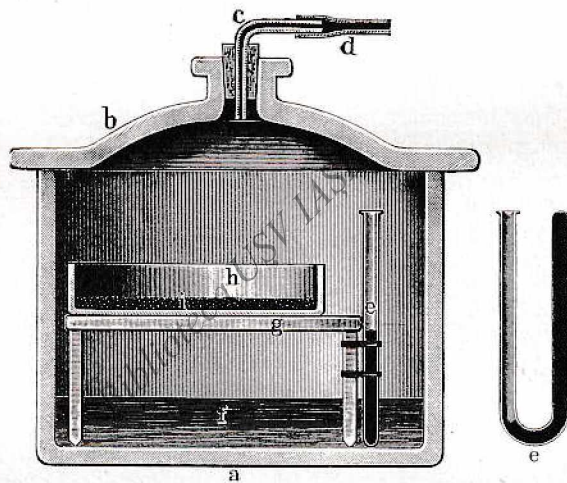


Abb. 80.

Hygroskopizitätsgefäß nach E. A. Mitscherlich.

dann wird derselbe Boden bei 100° getrocknet. Da sich bei dieser Temperatur die Humusstoffe des Bodens an der Luft zum Teil zersetzen, geschieht die Trocknung im Vakuum über Phosphorpentoxid, das bekanntlich eine stark wasseranziehende Substanz ist. Die beim Trocknen stattfindende Gewichtsabnahme, auf 100 g trockenen Boden berechnet, ist die Hygroskopizität desselben.

Beschreibung der Apparate: Zur Bestimmung dienen zwei Glasgefäße nach Art der Exsikkatoren. Das eine Gefäß, das sog. Hygroskopizitätsgefäß (Abb. 80), ist ein Vakuumexsikkator, also ein dickwandiges Glasgefäß (a) mit geschliffenem Rande und einem Glasdeckel (b), dessen Rand ebenfalls geschliffen ist. Beide Ränder werden

gut eingefettet¹⁾. Der Exsikkator hat seitlich oder oben auf dem Deckel eine Öffnung; in dieser sitzt ein durchbohrter Gummistopfen; dessen Durchbohrung enthält eine rechtwinklig gebogene Glasröhre (c), über welche ein dickwandiger Schlauch (d) gezogen ist, der durch ein passendes Glasstäbchen verschlossen werden kann. Der Exsikkator wird mit 100 cem 10%iger Schwefelsäure (f) beschickt. Auf einem Glasdreifuß (g) sitzt ein mit dem zu prüfenden Boden (i) gefülltes Glaschälchen (h). Das Schälchen (h) hat einen geschliffenen Rand, damit es beim Wägen mit einer eben geschliffenen Glasscheibe möglichst luftdicht abgedeckt werden kann. Das zur Messung des Drucks notwendige Manometer (e) ist an einem Fuße des Glasbänkchens befestigt. Statt dessen kann man, wie unten beschrieben ist, das Manometer außen zwischen dem Exsikkator und dem Sicherheitsgefäß einschalten.

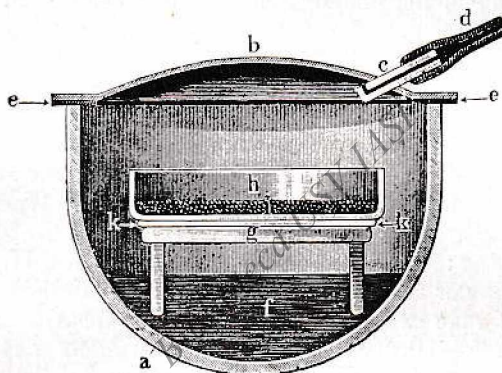


Abb. 81.

Vakuummexsikkator nach E. A. Mitscherlich.

Das zweite Gefäß (Abb. 81) ist ebenfalls ein Vakuummexsikkator und besteht aus 3—4 mm starkem Jenaer Glase und hat die Form einer Halbkugel (a) mit eben geschliffenem Rande. Das Gefäß trägt einen schwach gewölbten Messingdeckel (b), dessen Rand ebenfalls plan geschliffen ist. An einer Seite des Deckels ist ein Tubus (c) eingelötet, welcher zum Auspumpen des Gefäßes dient. Der Verschuß des Tubus c erfolgt durch Aufziehen eines grauen dick-

1) Als „Fett“ zum Dichten empfiehlt Mitscherlich folgendes Gemisch: 80 Teile ausgelassener Rindertalg werden mit 30 Teilen unvulkanisiertem Gummi und 15 Teilen Leinöl so lange unter dem Abzuge gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Das erstarrte Gemisch ist gebrauchsfertig; sollte es in kalter Jahreszeit zu fest sein, so kann man ihm leicht durch weitere Beimengung von Öl jede beliebige Konsistenz geben.

wandigen Gummischlauches (sog. „Dampfqualität“) (d), welcher an seinem freien Ende durch ein kurzes Glasstäbchen verschlossen werden kann. Deckel und Gefäßrand werden ebenfalls schwach eingefettet; außerdem wird zwischen beiden ein etwa 0,8 mm starker, 1—1,5 cm breiter Ring aus Paragummi (e) gelegt. Auf den Boden des Gefäßes wird chemisch reines Phosphorpentoxyd gebracht (f). In das Phosphorpentoxyd wird ein Glasdreifuß (g) gestellt, welcher mit einer flachen Glasscheibe (k) bedeckt ist. Der Durchmesser der Glasplatte ist von der Größe des darauf gesetzten Glasschälchens (h), in dem sich der Boden (i) befindet. Die Glasscheibe soll ein Verstäuben des Phosphorpentoxyds beim Auspumpen des Gefäßes verhindern.

Das Vakuum wird durch ein Quecksilbermanometer geprüft, das zweckmäßig mit einem eingeschliffenen Dreiweghahn versehen ist (Abb. 32). Der eine Schenkel des Manometers wird mit dem Exsikkator verbunden, der andere Schenkel steht mit einem Sicherheitsgefäß in Verbindung, d. i. eine dickwandige Flasche mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch welche zwei rechtwinklig gebogene, kurze Glasröhren gehen. Die eine Röhre ist mit dem Manometer, die andere mit der Wasserstrahlluftpumpe verbunden. Sämtliche Verbindungen werden durch dickwandige Schläuche hergestellt. Die Sicherheitsflasche hat den Zweck, ein Rücksteigen des Pumpwassers in das Manometer zu verhindern, was bei schwankendem Wasserdruck vorkommen kann.

Ausführung: Man wägt auf der analytischen Wage das leere Schälchen h mit der aufgeschliffenen Glasplatte (Gewicht = t g). Alsdann beschickt man es mit 30—50 g lufttrockenem Boden (bei Moorböden genügen 5—10 g) und stellt durch Wägung das Gewicht der Bodenmenge genau fest. Nun bringt man das Schälchen in den mit 100 ccm 10% iger Schwefelsäure (spez. Gewicht = 1,068) gefüllten Vakuumexsikkator. Hierauf bedeckt man den Exsikkator mit dem Deckel, verbindet den Schlauch d mittels einer kurzen Glasröhre durch einen dickwandigen Schlauch mit der Sicherheitsflasche und diese mit der Wasserstrahlluftpumpe und evakuiert bis auf 1—2 cm Quecksilberdruck. Alsdann schließt man den Exsikkator, indem man den Schlauch d zunächst mit einem Schraubenquetschhahn zusammenpreßt, den zur Sicherheitsflasche führenden Verbindungsschlauch loslöst und dann d mit einem passenden Glasstäbchen verschließt. Nach dem Verschuß durch das Glasstäbchen wird der Quetschhahn zur Schonung des Schlauches wieder entfernt. Den abgeschlossenen Exsikkator stellt man nun in einen dunklen Schrank. Nach 2—3 Tagen läßt man, nachdem man sich vom Bestehen des Vakuums überzeugt hat, langsam Luft in den Exsikkator eintreten. Zu diesem Zweck ersetzt man das im Schlauch d steckende Glasstäbchen durch eine kapillar ausgezogene

Glasröhre, nachdem man vorher den Schlauch durch den Quetschhahn abgeschlossen hat. Alsdann nimmt man das mit dem Boden beschickte Glasschälchen aus dem Exsikkator heraus, bedeckt es sogleich mit der plangeschliffenen Glasplatte und stellt es auf die Seite. Dann entfernt man mit einer Pipette die Schwefelsäure aus dem Exsikkator und ersetzt sie durch 100 ccm einer ebenfalls 10%igen Schwefelsäure. Sodann bringt man das Schälchen wieder in den Exsikkator und evakuiert von neuem. Nach abermals 3 Tagen wird wieder Luft langsam eingelassen, welche man zweckmäßig durch zwei mit 10%iger Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen streichen läßt. Schließlich wird der Boden sofort mit der zugehörigen und anfangs mitgewogenen Glasplatte bedeckt und gewogen (Gewicht = m g).

Das gleiche Schälchen mit dem Boden wird dann in den mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator gestellt¹⁾ und unter Vorschaltung des Manometers und der Sicherheitsflasche evakuiert. Während des Evakuierens stellt der Dreiweghahn die Verbindung der Manometerröhre mit dem Exsikkator und der Luftpumpe her. Nach dem Evakuieren schließt man den Exsikkator zunächst durch Zusammenpressen des Schlauches d mit einem Quetschhahn; alsdann stellt man den Dreiweghahn des Manometers so, daß dieses nicht mehr mit dem Sicherheitsgefäß in Verbindung steht, und löst den Schlauch, der vom Manometer zum Sicherheitsgefäß führt. Nun stellt man durch Drehung des Dreiweghahns die Verbindung des Manometers mit der Außenluft her. Dabei darf man den Hahn nur ganz langsam in diese Stellung bringen, um ein zu schnelles Zurücksteigen des Quecksilbers und ein Mitreißen von Luft oder gar eine Zertrümmerung des Manometers zu vermeiden. Nun verschließt man den Schlauch d durch ein Glasstäbchen und entfernt den Quetschhahn. Alsdann stellt man den geschlossenen Exsikkator auf ein passendes Gestell in einen Kochtopf von etwa 45 cm Durchmesser und 45 cm Höhe. Der Boden des Kochtopfes ist bis zu einer Höhe von 5—7 cm mit Wasser bedeckt, das durch eine Bunsenflamme derart im Kochen erhalten wird, daß der Raum des Kochtopfes dauernd mit Wasserdampf gefüllt ist. Der Kochtopf wird mit einem Deckel lose geschlossen, so daß wenig Dampf daraus entweichen kann. In dem Dampfbade läßt man den Exsikkator 4 Stunden lang stehen; dann nimmt man ihn heraus, trocknet ihn ab und läßt ihn erkalten. Hierauf überzeugt man sich vom Vakuum des Exsikkators. Zu diesem Zweck schließt man den Schlauch d wieder mit dem Quetschhahn ab und verbindet den Exsikkator mit dem Manometer und der Saug-

1) Damit der Boden einen Teil seines Wassers abgibt und nicht unnötig viel Phosphorpentoxyd zur Trocknung benötigt, kann man das Schälchen mit dem Boden vorher 1—2 Tage lang in einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Exsikkator stehen lassen.

pumpe, ohne zunächst den Quetschhahn zu öffnen. Hierauf evakuiert man und entfernt auf diese Weise die Luft aus den Verbindungsschläuchen. Nun stellt man den Dreiweghahn so, daß nur eine Verbindung zwischen Manometer und Exsikkator besteht, löst die Verbindung mit dem Sicherheitsgefäß, stellt die Pumpe ab und öffnet den Quetschhahn des Exsikkators. Das Manometer darf keinen oder nur einen wenig höheren Druck aufweisen als der Exsikkator vor dem Erhitzen hatte. Hat man sich auf diese Weise vom Vakuum des Exsikkators überzeugt, so schließt man ihn wieder ab, verbindet ihn dann mit zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen und läßt langsam Luft einströmen. Ist der Exsikkator mit trockener Luft gefüllt, so wird der Gummiring herausgezogen, der Deckel abgenommen und das Schälchen, in dem sich der trockene Boden befindet, sofort mit der abgeschliffenen Glasscheibe bedeckt und gewogen (Gewicht = n g). Um beim Öffnen des Exsikkators den Gummiring nach Möglichkeit zu schonen, erhitzt man zweckmäßig ein wenig den Messingdeckel. Dieser läßt sich dann mit einer schwach drehenden Bewegung leicht abheben. Die absolute Trocknung des Bodens wird nicht erreicht, wenn nach dem Trocknen kein festes Phosphorpentoxyd im Exsikkator mehr vorhanden ist.

Berechnung: Tara (= Schale und Glasscheibe) = t g.

Tara + Boden + hygroskopisches Wasser = m g.

Tara + trockener Boden = n g.

$$\text{Hygroskopizität } w_H = 100 \cdot \frac{m - n}{n - t}$$

Aus der Hygroskopizität w_H läßt sich die absolute Größe der Bodenoberfläche berechnen. Nach E. A. Mitscherlich ist die Oberfläche der einzelnen harten Teilchen von 1 g Boden = $w_H \cdot 4$ qm.

Hygroskopizität und Bodenoberfläche einiger Bodenarten.

Bodenart	Hygroskopizität	Bodenoberfläche von 1 g Boden in qm
Sandboden	1,06	4,24
Lehmiger Sandboden . .	1,40	5,60
Sandiger Lehm Boden . .	2,09	8,36
Milder Lehm Boden . . .	3,00	12,00
Humusreicher Sandboden	4,20	16,80
Strenger Lehm Boden . .	6,54	26,16
Moorboden	18,42	73,68
Tonboden	23,81	95,24

Bestimmung der an Erdalkalien (Kalzium und Magnesium) gebundenen Kohlensäure des Bodens.

Die Kohlensäure ist im Boden vorwiegend an Kalzium und Magnesium gebunden. Da die kohlensauren Erdalkalien durch Herstellung einer guten Krümelstruktur günstig auf den physikalischen Zustand des Bodens wirken, so ist ihre Ermittlung auf Grund des Gehaltes an gebundener Kohlensäure von Wichtigkeit.

In der Regel stellt man die auf Grund der Analyse gefundene Kohlensäuremenge als kohlensauren Kalk in Rechnung ohne Rücksicht auf die Magnesiumverbindungen.

Verfahren: Die Bestimmung der an Kalzium und Magnesium gebundenen Kohlensäure erfolgt nach den auf S. 49 ff. angegebenen Verfahren, also

1. auf gasvolumetrischem Wege nach Scheibler;
2. gewichtsanalytisch nach Fresenius-Classen.

Ausführung: Man geht von lufttrockener Feinerde aus, deren Feuchtigkeitsgehalt in einer besonderen Probe ermittelt wird.

Die Feinerde wird in einer Reibschale aus Achat fein gepulvert; dabei dürfen etwa schwer zu pulverisierende Teilchen nicht ausgeschaltet werden, weil sonst die Probe keinen richtigen Durchschnitt darstellt. Vom gepulverten Boden wägt man 1—10 g in eine Porzellanschale. Die Höhe der abzuwägenden Menge richtet sich nach dem vermutlichen Kohlensäuregehalt des Bodens, wofür die Vorprüfung mit Salzsäure einen ungefähren Anhaltspunkt gibt. Man berücksichtigt bei der Wahl der Bodenmenge, daß 1 g reiner kohlensaurer Kalk 0,44 g Kohlensäure enthält, welche ein Volumen von etwa 235 cem einnehmen (vgl. Anmerkung S. 50). Demnach wird man sich bei Kalkböden mit der Anwendung von 1—2 g begnügen.

Der abgewogene Boden wird im Lufttrockenschrank 1 Stunde lang bei 100° C getrocknet, um die im Boden vorhandene gasförmige Kohlensäure auszutreiben. Danach überführt man die gesamte Bodenmenge verlustlos aus der Porzellanschale in das zur Entwicklung der Kohlensäure bestimmte Gefäß und verfährt weiter, wie auf S. 49 bzw. 53 angegeben ist.

Enthält der Boden Manganoxyde, so würde er bei Anwendung von Salzsäure Chlor entwickeln, wodurch die Bestimmung zu falschen Ergebnissen führen würde. In einem solchen Fall gibt man etwas Zinn(2)-chlorid in das Kölbchen, wodurch das Chlor infolge Bildung von Zinn(4)-chlorid unschädlich gemacht wird.

Bei humushaltigen Böden wird beim Erhitzen mit Salzsäure aus dem Humus Kohlensäure abgespalten; man findet infolgedessen mehr Kohlensäure, als in Wirklichkeit an kohlensauren Erdalkalien gebunden

vorhanden ist. H. Immendorff empfiehlt deshalb, die Austreibung der Kohlensäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur vorzunehmen, wobei man die Salzsäure genügend lange, etwa 3 Stunden lang, auf den Boden einwirken lassen muß.

Berechnung: Die Menge der gefundenen Kohlensäure wird auf kohlensauren Kalk berechnet, indem man das gefundene Gewicht an Kohlensäure mit dem Faktor 2,2743 multipliziert. Der Kalkgehalt wird in Prozenten des trockenen Bodens angegeben.

Charakterisierung der Böden auf Grund ihres Kalkgehaltes: Man bezeichnet nach A. Nowacki einen Boden als „kalkhaltig“, wenn er 2—4% kohlensauren Kalk enthält; man spricht dann je nach dem vorwiegenden Bestandteil (siehe S. 218) von einem kalkhaltigen Sand-, Lehm-, Ton- oder Humusboden. Böden, welche neben hauptsächlich Ton 5—50% kohlensauren Kalk enthalten, nennt man Mergelböden. Böden von mehr als 50% Kalk werden Kalkböden genannt. Je nachdem der Restbestandteil der Mergel- und Kalkböden vorwiegend aus Sand, Lehm, Ton oder Humus besteht, unterscheidet man sandige, lehmige, tonige oder humose Mergel- bzw. Kalkböden. Besteht der Boden fast ganz aus Kalk, so spricht man von reinen Kalkböden.

Bestimmung des Humus im Boden durch Glühen.

Unter Humus versteht man die dunkel gefärbten organischen Verbindungen des Bodens, welche durch die Zersetzung von Pflanzenresten hervorgegangen sind.

Verfahren: Der Boden wird zunächst bei 105° C getrocknet, um das hygroskopisch gebundene Wasser auszutreiben; dann wird er schwach geblüht und der dadurch entstandene Gewichtsverlust durch Wägung ermittelt.

Infolge des Glühens finden außer der Zerstörung des Humus noch allerlei Veränderungen im Boden statt. Es werden (2)-Oxydverbindungen (Eisen(2)-oxyd und Mangan(2)-oxyd) in (3)-Oxyde übergeführt, Nitrate zerstört, Ammoniumverbindungen verflüchtigt und Karbonate zum Teil zerstört; außerdem wird das von einzelnen Bodenbestandteilen (Ton, Gips u. a. m.) chemisch gebundene Wasser ausgetrieben.

Bei Sand- und Moorböden gibt der Glühverlust einen brauchbaren Maßstab für deren Humusgehalt an.

Das Verfahren eignet sich aber nicht für andere Böden. Enthält der Boden nur wenig Kalk, so kann der durch Glühen entstandene Kohlensäureverlust dadurch ersetzt werden, daß man den Glührückstand mit Ammoniumkarbonat eindampft und den Überschuß desselben durch schwaches Erhitzen verjagt.

Ausführung: Man wägt 5—10 g lufttrockene Feinerde in einen vorher tarierten größeren Porzellantiegel. Dann bestimmt man durch Trocknen bei 105° C die Menge des hygroskopisch gebundenen Wassers in der auf S. 227 angegebenen Weise.

Alsdann stellt man den Tiegel mit dem getrockneten Boden schräg auf ein Tondreieck und erwärmt ihn mit einem Bunsenbrenner vom Rande her. Danach wird der Tiegel mit einem vorher angewärmten (um ein Zerspringen zu vermeiden) Deckel lose bedeckt und von unten her zur schwachen Rotglut erhitzt. Die Erhitzung hat solange zu erfolgen, als noch Kohleteilchen im Boden vorhanden sind. Durch wiederholtes Drehen des Tiegels mit der Zange und durch Umrühren des Bodens mit einem Platinspatel kann man die Verbrennung beschleunigen.

Nach dem Glühen läßt man erkalten, befeuchtet den Boden, um den Verlust an Kohlensäure möglichst wieder zu ersetzen, mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat und trocknet auf dem Wasserbade ein. Alsdann erhitzt man den Tiegel, ohne ihn zu bedecken, mit kleiner Flamme bis zur vollständigen Verjagung des überschüssigen Ammoniumkarbonats. Schließlich läßt man den Tiegel im Exsikkator erkalten und wägt.

Beispiel. Angewandte Bodenmenge: 5,0 g.

Rückstand nach dem Trocknen bei 105° C: 4,56 g.

Glühen: 4,32 g.

Folglich Glühverlust des bei 105° C getrockneten Bodens: 4,56 — 4,32 = 0,24 g.

Somit Humusgehalt: $\frac{0,24 \cdot 100}{4,56} = 5,26\%$ des wasserfreien Bodens.

Charakterisierung der Böden auf Grund ihres Humusgehaltes: Man bezeichnet den Boden als

humusarm,	wenn er bis	2%	Humus enthält,
normal,	" "	2—5%	" "
humos,	" "	5—10%	" "
humusreich,	" "	10—15%	" "
anmoorig,	" "	15—20%	" "
Humus(Moor-)boden,	" "	20—100%	" "

Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes des Bodens nach M. Dennstedt.

Genauer als durch Glühen läßt sich der Humusgehalt eines Bodens durch Ermittlung seines Kohlenstoffgehaltes mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmen.

Es gibt dafür zwei Verfahren; das eine stammt von J. v. Liebig, das andere von M. Dennstedt. Da die Dennstedtsche Methode ein-

facher auszuführen ist als die Liebigsche, so sei nur sie hier besprochen.

Verfahren: Der Humus des Bodens wird im Sauerstoffstrom mit Platin als Kontaksubstanz (Sauerstoffüberträger) verbrannt. Die dabei entstehende Kohlensäure wird von den sich etwa gebildeten Stickstoff- und Schwefeloxiden mit Hilfe eines Gemisches von Bleisuperoxyd und Mennige befreit, mit Chlorkalzium getrocknet, durch Natronkalk gebunden und gewogen. Aus dem Kohlensäure- bzw. Kohlenstoffgehalt kann man Rückschlüsse auf die Humusmenge ziehen.

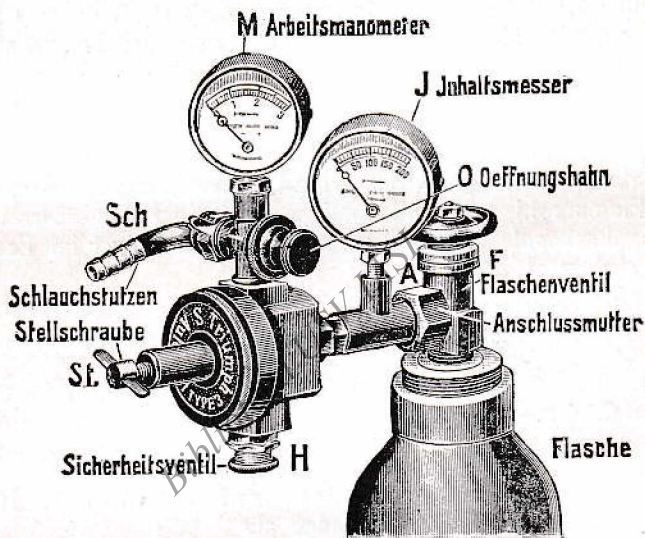


Abb. 82. Stahlflasche.

Beschreibung der Apparate: Zur Ausführung der Bestimmung sind die folgenden Apparate und Stoffe erforderlich.

Der Sauerstoff wird am bequemsten im komprimierten Zustand in Stahlflaschen (Abb. 82) bezogen. Dieselben haben einen Inhalt von 4—10 Litern und stehen unter einem Druck von 100—200 Atmosphären. Die Flasche trägt am Kopfe ein Ventil, das sog. Flaschenventil F, das durch einen Radhahn geöffnet werden kann. Auf dem Ansatzstutzen A des Flaschenventils ist mit Vulkanfaserdichtung ein Reduzierventil aufgeschraubt. Der Sauerstoff strömt nach dem Öffnen des Flaschenventils zunächst nach dem Inhaltsmesser J, d. i. ein Manometer, welches in Atmosphären (kg je qcm) den Druck angibt, unter welchem der Sauerstoff in der Flasche steht. Auf Grund

des angegebenen Drucks kann man die Sauerstoffmenge berechnen, welche in der Flasche enthalten ist. Der Rauminhalt der Flasche ist bekannt und auf der Stahlflasche angegeben; er sei = v Liter. Ist der abgelesene Manometerdruck = p Atmosphären, so beträgt die in der Flasche vorhandene Sauerstoffmenge $p \cdot v$ Liter. Vom Inhaltsmesser J aus gelangt das Gas in eine Ventilkammer, welche mit dem Arbeitsmanometer M und dem Sicherheitsventil H ausgestattet ist. Das Arbeitsmanometer zeigt Druck bis zur Höhe von 3 Atmosphären an. Vermittels der Stellschraube St kann man den Arbeitsdruck regulieren. Hineindreihen der Stellschraube (nach rechts drehen) erhöht den Arbeitsdruck, Herausdrehen (nach links drehen) schwächt ihn ab. Übersteigt der Gasdruck jene Grenze, auf welche man ihn eingestellt hat, so bläst der Überschuß des Gases aus dem Sicherheitsventil H ab. Nach der Öffnung des Öffnungshahnes O gelangt der Sauerstoff in die am Schlauchstutzen Sch angemachte Schlauchleitung und in die Apparatur oder den Gasometer.

Beim Gebrauch der Stahlflasche öffnet man zunächst langsam den Radhahn und überzeugt sich vom herrschenden Druck in der Flasche. Hierauf schraubt man die Stellschraube St vorsichtig so weit hinein, bis das Arbeitsmanometer M den gewünschten Arbeitsdruck anzeigt. Dann öffnet man den Öffnungshahn O und läßt den Sauerstoff austreten. Der Druck des austretenden Gases bleibt nach der Regulierung mit der Stellschraube ziemlich gleichmäßig, sofern der Überdruck in der Flasche noch genügend groß ist.

Nach der Benutzung dreht man zunächst den Radhahn ab, läßt den in der Ventilkammer vorhandenen Rest des Sauerstoffs austreten, schließt dann den Öffnungshahn und dreht die Stellschraube soweit heraus, bis kein Federdruck auf ihr mehr lastet, was sich am leichten Gang der Schraube bemerkbar macht.

In Anbetracht des starken Überdrucks in der gefüllten Flasche ist beim Umgang mit derselben Vorsicht geboten. Man treffe Vorkehrungen, damit sie nicht umfallen kann, und entziehe sie der Einwirkung der Sonnenstrahlen und anderer Wärmequellen (Öfen, Heizquellen).

Der Sauerstoff wird von der Stahlflasche in einen Gasometer (Abb. 83) übergeführt und diesem dann entnommen. Der Gasometer besteht aus einem Zylinder aus Blech oder Glas (A), über dem sich ein kleineres zylindrisches Gefäß B befindet. Die beiden Gefäße sind durch zwei mit Hähnen abschließbare Rohre verbunden, von denen das eine Rohr a bis nahezu auf den Boden des unteren Zylinders reicht. Das Gefäß A besitzt außerdem unten einen Tubus b mit Verschraubung und oben ein Ablaßrohr c, das durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. Vor der Füllung des Gasometers mit Sauerstoff schließt man

den Tubus b und öffnet die Hähne der Rohre a und c. Dann füllt man den Gasometer vom Gefäß B aus mit Wasser. Bei Gasometern aus Blech zeigt ein seitlich angebrachtes Wasserstandsrohr den Wasserspiegel im Innern des Zylinders an. Ist der Gasometer vollständig mit Wasser angefüllt, so verschließt man die Röhren a und c, öffnet den Tubus b und läßt durch diesen das mit einer Schlauchleitung aus der Stahlflasche entnommene Gas einströmen. Ist das Gefäß mit Sauerstoff gefüllt, so verschließt man den Tubus. Will man nun dem Gasometer Sauerstoff entnehmen, so füllt man den oberen Zylinder B

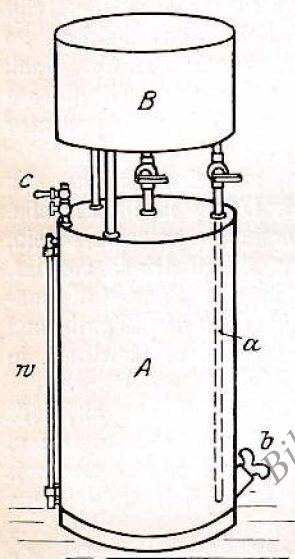


Abb. 83. Gasometer.

mit Wasser und läßt dieses durch Öffnen des Rohres a in den Gasbehälter A fließen. In dem Maße, wie Wasser unten eintritt, entweicht der Sauerstoff aus dem geöffneten Abflußrohr c.

Der aus dem Gasometer entweichende Sauerstoff wird zunächst getrocknet. Das geschieht in einem Trockenturm (Abb. 84). Dieser besteht aus einem etwa 8–10 cm breiten und 30 cm hohen Gefäß, welches im unteren Drittel etwas eingeschnürt ist. Der untere Teil des Gefäßes hat einen Tubus, durch welchen ein gebogenes und mit einem Hahn versehenes Glasrohr vermittels eines wenig eingefetteten Glasstopfens luftdicht eingesetzt ist. Durch den Tubus wird das Gefäß bis zu einer Höhe von etwa 2 cm mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, so daß die Glasröhre etwa 1 cm tief in die Schwefelsäure eintaucht. Der durch die Schwefelsäure vorgetrocknete Sauerstoff tritt durch die Einschnürung in den oberen zylindrischen Teil, dessen untere Hälfte mit Natronkalk und dessen obere Hälfte mit

gekörntem Chlorkalzium gefüllt ist. Um ein Durchfallen des Natronkalks zu verhindern, legt man auf die Einschnürung eine passende Porzellanscheibe und darauf etwas Glaswolle oder Watte. Die obere Öffnung des Trockenturmes ist mit einem festsitzenden, durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen Durchbohrung eine knieförmig gebogene Glasröhre enthält. An die Glasröhre schließt sich ein etwa 30 cm langer Gummischlauch an, der durch einen mit Schraubengewinde versehenen Quetschbahn verschlossen werden kann. Der Gummistopfen des Turmes kann auch durch einen eingeschliffenen, seitlich durchbohrten, schwach eingefetteten Glasstopfen ersetzt werden,

dessen seitliche Öffnung mit einem am Turm angebrachten Ansatzrohr korrespondiert. Es empfiehlt sich, den Gummi- oder Glasstopfen des Turmes mit einer aus Messingdraht gebogenen Klammer festzuhalten, damit er bei etwa eintretendem Sauerstoffüberdruck nicht herausgeschleudert wird. Der von der oberen Öffnung des Turmes abgehende Gummischlauch führt zum Verbrennungsrohr.

Das Verbrennungsrohr besteht aus schwerschmelzbarem Glase und besitzt eine Länge von etwa 90 cm und lichte Weite von 16 bis 18 mm. Es ist an dem einen Ende mit einem durchbohrten Gummistopfen abgeschlossen, durch dessen Durchbohrung eine kleine Glasröhre geht, welche mit dem vom Trockenturm abzweigenden Gummischlauch verbunden ist. Das Verbrennungsrohr ruht auf einer etwa 80 cm langen, winklig gebogenen Eisenrinne, die von zwei Stützen getragen wird. Die Eisenrinne ist mit Asbestpapier ausgelegt, damit die Verbrennungsröhre nicht an dem rotglühenden Eisen festklebt und beim Abkühlen springt. Über dem Verbrennungsrohr liegen zum Schutze gegen Wärmeausstrahlung Dächer aus Eisenblech, welche mit Asbest gefüllt sind.

Als Heizquelle zur Verbrennung des Bodens dienen gewöhnliche Bunsen-, Allihn- oder Teclubrenner von 11–12 mm Rohrweite, deren Flamme durch einen auf- und absetzbaren, etwa 5 cm langen Schlitzaufsatz in die Breite gezogen werden kann. Das hintere Ende des Rohres, wo die mit Bleisuperoxyd gefüllten Schiffchen (siehe unten) liegen, muß auf eine Temperatur von $300 - 320^{\circ}$ erhitzt werden. Das geschieht mit einem Bunsenbrenner, auf dem ein Flammenrohr mit 20 Gasaustrittsstellen aufgesetzt wird. Man probiert durch Einlegen eines Thermometers ein für allemal aus, wie hoch die Flämmchen zu brennen haben, und wie lange es bei aufgesetzten Dächern dauert, bis diese Temperatur erreicht ist.

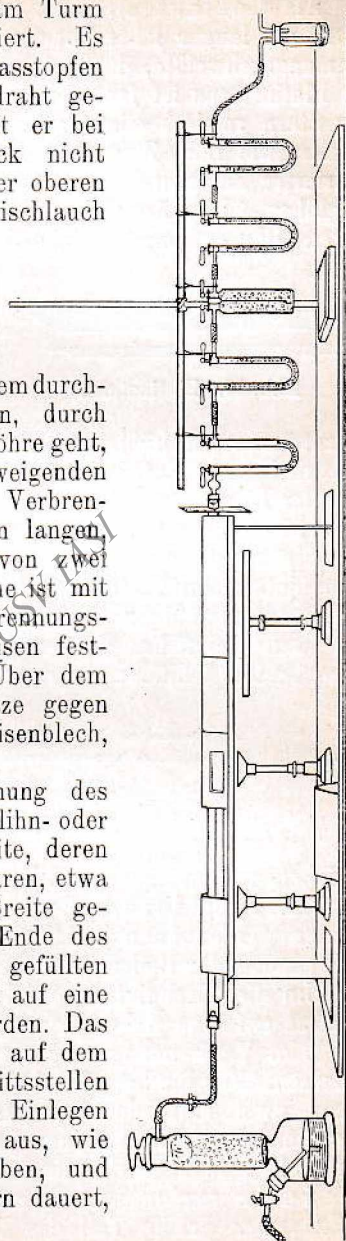


Abb. 84. Verbrennungsapparat nach M. Dennstedt.

Als Kontaksubstanz (Sauerstoffüberträger) dient ein etwa 6 bis 10 cm langer Platinstern, d. s. sechs in Form eines Sterns zusammengeschweißte, dünne Platinstreifen (Abb. 85). Der Durchmesser des Platinsterns ist fast ebenso groß wie der des Verbrennungsrohres. Der Stern verliert seine sauerstoffübertragende Kraft, wenn er durch Metalle, wie Blei, Zinn, Zink „vergiftet“ wird. Er ist dann mit konzentrierter Salzsäure kurze Zeit auszukochen und im Anschluß daran zu glühen. Das Ausglühen erfolgt im oberen Teil der nicht leuchtenden Bunsenflamme (siehe S. 26). Auf seine Gebrauchsfähigkeit



Abb. 85. Platinstern.

prüft man den Stern folgendermaßen: Man bringt ihn in der Bunsenflamme zur Rotglut und erlöscht dann die Flamme. Hierauf läßt man ihn abkühlen, bis er nicht mehr glühend ist. Ist der Stern gebrauchsfähig, so bringt

er trotz seiner Abkühlung das aus dem Bunsenbrenner ausströmende Gas wieder zur Entzündung.

Der Platinstern wird in die Mitte des Verbrennungsrohres gelegt. Etwa 10 cm vor ihm befindet sich der zu untersuchende Boden in einem etwa 15 cm langen Porzellanschiffchen (Abb. 86). Ungefähr 8 cm hinter dem Platinstern liegen zwei weitere Porzellanschiffchen, welche zweckmäßig nach dem Platinstern zu offen (abgesprengt) sind. Das zweite Schiffchen liegt etwa 10 cm von der Rohrmündung entfernt. Diese beiden Schiffchen werden mit einem von Dennstedt vorge-



Abb. 86. Porzellanschiffchen.

schriebenen Gemenge von Bleisuperoxyd und Mennige gefüllt, welches von C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof oder E. Merck, Darmstadt, bezogen werden kann. Das Gemenge dient zur Bindung der bei der Verbrennung des Bodens frei werdenden Stickstoff- und Schwefeloxyde.

Um die Tischplatte vor Wärmestrahlung zu schützen, wird der Apparat auf eine Asbestpappe gestellt.

Dem Verbrennungsrohr sind die Absorptionsapparate angeschlossen. Zur Bindung des bei der Verbrennung entstehenden Wassers dienen zwei hintereinander geschaltete, mit gekörntem, nicht etwa geschmolzenem Chlorkalzium gefüllte U-Röhren. Das erste U-Rohr wird mit seinem seitlichen Ansatzröhrchen durch die Durchlochung eines im Verbrennungsrohr sitzenden durchbohrten Gummistopfens gesteckt. Der größte Teil des Wasserdampfes wird von den oberen

Chlorkalziumstückchen zurückgehalten. Diese zerfließen und würden nach ihrem darauffolgenden Festwerden das Rohr verstopfen, während das übrige Chlorkalzium kaum noch Wasser aufgenommen hat. Man füllt deshalb das erste Rohr entweder nur in der Biegung mit Chlorkalzium oder aber man füllt den dem Verbrennungsrohr zugekehrten Schenkel bis zu zwei Drittel seiner Höhe mit Chlorkalzium, legt einen Wattebausch darauf und füllt das übrige Rohrende nur auf einer Hälfte des Rohrquerschnittes mit Chlorkalzium, die andere Hälfte stopft man locker mit Watte aus. Beginnen nun nach einer Reihe von Verbrennungen die oberen seitlich liegenden Chlorkalziumstückchen zu zerfließen, so entfernt man sie samt der Watte und erneuert sie in gleicher Weise. Damit erspart man eine Nachfüllung des ganzen Rohres. Vor der erstmaligen Benutzung der beiden Chlorkalziumrohre leite man, wie auf Seite 55 angegeben ist, trockene Kohlensäure hindurch und verdränge dieselbe wieder durch Sauerstoff. Auf das zweite Chlorkalziumröhrchen folgen zur Bindung der Kohlensäure zwei mit mittelkörnigem Natronkalk gefüllte U-Röhren oder ähnliche Apparate in der auf Seite 56 bezeichneten Schaltungsweise. Daran schließt sich ein mit Chlorkalzium gefülltes U-Rohr, welches die Aufnahme der Feuchtigkeit von außen her verhindert. Die Füllung der Chlorkalzium- und Natronkalkröhrchen erfolgt in der auf S. 54 ff. angegebenen Weise. Vor dem Einfüllen werden Chlorkalzium und Natronkalk durch Absieben von feinem Pulver befreit. Der Natronkalk darf nicht zu trocken sein, da er sonst die Kohlensäure nicht vollkommen bindet. Zu diesem Zwecke prüft man zunächst den Natronkalk, indem man eine kleine Probe im Reagenzglase erhitzt; es muß sich an den Wänden reichlich Wasser niederschlagen. Ist das nicht der Fall, so befeuchte man den Natronkalk wenig durch Aufsprühen von Wasser.

Den Abschluß der Apparatur bildet eine kleine Waschflasche, welche mit etwa 15 cem 1%iger Palladiumchlorürlösung gefüllt ist. Diese Lösung stellt man dadurch her, daß man 1 g käufliches Palladiumchlorür (bezogen von E. Merck-Darmstadt) mit etwa 100 cem kaltem Wasser übergießt und unter häufigem Umschütteln einige Zeit stehen läßt. Von der Lösung filtriert man 15 cem in die Waschflasche. Die entnommene Flüssigkeitsmenge kann durch Hinzugabe kalten Wassers wieder ersetzt werden, solange noch ungelöstes Palladiumchlorür in der Flasche vorhanden ist. Die filtrierte Lösung ist goldgelb und klar. Bei unvollständiger Verbrennung entstehen Kohlenoxyd und andere reduzierend wirkende Substanzen, welche aus der Palladiumchlorürlösung schwarzes metallisches Palladium abscheiden. Schwärzt sich also die goldgelbe Palladiumchlorürlösung, so ist dies ein Zeichen mißglückter Verbrennung. In einem solchen Fall filtriert

man die geschwärzte Lösung in die Vorratsflasche zurück und reinigt die Waschflasche aufs sorgfältigste.

Ausführung der Verbrennung: Vor der Verbrennung wird das Verbrennungsrohr beim erstmaligen Gebrauch sorgfältigst gesäubert, indem man mit einem langen Holzstabe einige Male befeuchtete Filtrierpapierpfropfen hindurchstößt und mit Wasser nachspült. Dann läßt man das senkrecht aufgestellte Rohr abtropfen und trocknen. Nach dem Trocknen wird das Verbrennungsrohr samt Platinstern und Bleisuperoxyd-Schiffchen im mäßigen Sauerstoffstrome unter Aufsetzen sämtlicher Dächer einige Zeit erhitzt, um es auf diese Weise auszu-glühen. Danach läßt man es im Sauerstoffstrome erkalten. Das Erhitzen- und Erkaltenlassen muß allmählich geschehen, um ein Zerspringen des Rohres zu vermeiden. Aus dem gleichen Grunde darf man das heiße Rohr nicht mit einem Dach berühren.

Inzwischen bereitet man den Boden für die Analyse vor. Man geht von lufttrockener Feinerde aus, die man in einem Achatmörser fein pulvert. In einer besonderen Probe wird der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens festgestellt. Nun prüft man den Boden auf Karbonate, was zweckmäßig durch Übergießen mit Salzsäure auf einem Uhrglase geschieht. Läßt sich mit der Lupe keine Kohlensäureentwicklung beobachten, so kann die Kohlenstoffbestimmung ohne weiteres vorgenommen werden. Im andern Falle muß erst die Kohlensäure durch Zusatz von Phosphorsäure oder schwelliger Säure ausgetrieben werden, weil sonst die Kohlensäure bei der Verbrennung, wenigstens teilweise, frei werden und einen zu hohen Kohlenstoffgehalt des Bodens vortäuschen würde. Zur Kohlenstoffbestimmung wendet man bei humusarmen Böden 5—10 g, bei humusreichen Böden entsprechend weniger an. Enthält der Boden keine Karbonate, so wägt man ihn direkt in das tarierte Verbrennungsschiffchen. Sind im Boden aber Karbonate enthalten, so wägt man ihn in eine kleine Glas- oder Porzellanschale, feuchtet ihn mit Wasser zu einem dünnen Brei an und gibt langsam eine wässerige Lösung von Phosphorsäure oder schwelliger Säure hinzu. Der mit Säure versetzte Boden wird dann auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren mit einem Glasstäbchen zur Trockene eingedampft. Während des Eindampfens überzeugt man sich von der schwach sauren Reaktion des Bodenbreies, indem man blaues Lackmuspapier mit einer Spur des Breis betüpfelt und danach wieder mit dem Wasser in die Schale hinein abspült. Wird das Lackmuspapier gerötet, so genügt der Säurezusatz. Nach dem Eindampfen trocknet man den Schaleninhalt etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang in einem Trockenschrank bei 100—110°. Schließlich überführt man den Boden verlustlos in das Verbrennungsschiffchen. Zu diesem Zweck stellt man das Schiffchen auf gelbes Glanzpapier und bringt den Boden mit Hilfe

eines Metallspatels und guten Haarpinsels in das Schiffchen; etwa daneben fallende Teilchen werden mit dem Pinsel zusammengekehrt und ebenfalls in das Schiffchen gebracht. Sollten sich beim Eindampfen des Bodens mit der Säure Klümpchen gebildet haben, so sind dieselben vor ihrer Einfüllung in das Schiffchen mit dem Glasstäbchen zu zerreiben.

Nun beschickt man das inzwischen gesäuberte, erhitzte und wieder erkaltete Rohr mit dem Schiffchen mit Boden. Der Platinstern liegt in der Mitte des Rohres, die Schiffchen sind beiderseits etwa 8—10 cm vom Platinstern entfernt. Hierauf wird auf der einen Seite des Verbrennungsrohres der mit dem Gasometer verbundene Trockenturm, auf der anderen Seite die Absorptionsröhrchen in obengenannter Reihenfolge angeschlossen.

Die beiden Natronkalkröhren werden vorher gewogen, nachdem man beim erstmaligen Gebrauch zur Verdrängung der Luft kurze Zeit einen trockenen Sauerstoffstrom hindurchgeleitet hat. Vor jeder Wägung öffnet man bei jedem Röhrchen für einen Augenblick den Hahn, um etwa vorhandene Druckunterschiede auszugleichen.

Die nächste Aufgabe ist die Prüfung des Apparates auf seine Dichtheit. Zu diesem Zwecke leitet man vom Gasometer her Sauerstoff hindurch und schließt den äußeren Hahn des letzten Chlorkalziumröhrchens. Ist die Apparatur dicht, so darf nach einiger Zeit kein Sauerstoffstrom mehr hindurchgehen, was daran erkenntlich ist, daß das Durchtreten von Gasblasen durch die Schwefelsäure des Trockenturmes aufhört. Ist das nicht der Fall, so muß die undichte Stelle aufgesucht werden, indem man die Hähne der U-Röhrchen von vorn nach hinten (vorn ist die Seite, wo der Sauerstoff eintritt) nacheinander schließt und jedesmal feststellt, ob die Blasen im Schwefelsäurebehälter des Trockenturmes aufhören. Ist der Apparat in Ordnung, so beginnt man mit der Verbrennung. Man sperrt zunächst den Sauerstoffzustrom mit dem Quetschhahn zwischen Trockenturm und Verbrennungsrohr ab, öffnet langsam den äußeren Hahn des letzten Chlorkalziumröhrchens und läßt den unter Überdruck im Apparat vorhandenen Sauerstoff austreten.

Nun öffnet man den Quetschhahn wieder und leitet Sauerstoff durch die Apparatur. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes kann man sowohl im Schwefelsäurebehälter des Trockenturmes, als auch in der mit Palladiumchlorür gefüllten Waschflasche beobachten. Man reguliert den Sauerstoffstrom mit dem Quetschhahn derart, daß in der Sekunde etwa 1 Blase durch die Flüssigkeit des Palladiumfläschchens tritt.

Jetzt entzündet man den Brenner mit dem Flammenrohr und erhitzt nach Aufsetzen der hinteren Dächer das mennigehaltige Bleisuperoxyd auf 300—320°. Danach zündet man den Brenner mit dem

Spalt unter dem Platinstern an und läßt ihn kurze Zeit zum allmählichen Anwärmen des Rohres mit niedriger Flamme brennen; dann setzt man das zugehörige Dach auf und verstärkt die Flamme, bis die Eisenschiene unter dem Stern rot glüht. Schließlich entzündet man den dritten, zunächst ohne Schlitzaufsatz belassenen Brenner und stellt ihn etwa in die Mitte zwischen den vorderen Stopfen des Verbrennungsröhres und das mit Boden gefüllte Schiffchen. Allmählich rückt man den Brenner näher an das Schiffchen heran, setzt schließlich den Spaltaufsatz auf und erhitzt dann den Boden im Schiffchen selbst. Man setzt nun die vorderen Dächer auf und wandert in dem Maße, wie die Kohlenstoffsubstanzen des Bodens verbrennen, d. h. der Boden hellfarbig wird, mit dem Brenner immer weiter, so daß man nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden am Ende des Schiffchens angelangt ist. Je humusreicher ein Boden ist, desto langsamer muß seine Verbrennung erfolgen.

Während der Verbrennung hat man darauf zu achten, daß der Sauerstoffstrom stark genug ist; das ist der Fall, wenn durch Flüssigkeit im Palladiumchlorürfläschchen in der Sekunde 1 Blase tritt. Andernfalls wird die Verbrennung unvollkommen, was sich an der Schwärzung der vorgelegten Palladiumchlorürlösung kundgibt. In einem solchen Fall führt man trotzdem die Verbrennung zu Ende, um das Rohr für die nächste Verbrennung wieder gebrauchsfähig zu machen. Am Ende der Verbrennung dreht man die Flammen zunächst kleiner, erlöscht sie schließlich ganz und läßt den Apparat im Sauerstoffstrom erkalten. Für eine Verbrennung rechnet man $\frac{3}{4}$ —1 Stunde.

Nach dem Erkalten werden die beiden Natronkalkröhrchen abgenommen, mit einem nicht fasernden Tuche abgewischt, an die Wage gestellt und nach frühestens 1 Stunde zurückgewogen. Die Gewichtszunahme der beiden Röhrchen gibt die Menge der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure an. Daraus läßt sich der Kohlenstoffgehalt des Bodens berechnen.

Die beiden Natronkalkröhrchen können wiederholt benutzt werden; man schaltet sie zweckmäßig immer in der gleichen Reihenfolge hintereinander (siehe S. 56). Beträgt die Gewichtszunahme des zweiten Röhrchens mehr als 10 mg, so ist das erste Röhrchen erschöpft und muß erneuert werden.

Das mennigehaltige Bleisuperoxyd wird im ersten Schiffchen nach jeder zweiten Verbrennung erneuert.

Berechnung: Die Berechnung sei an einem Beispiel erläutert.

Angewandt: 7,5875 g lufttrockener Boden.

Gefunden: 0,1188 g Kohlensäure.

Nun entspricht 1 Molekül Kohlensäure = 1 Atom Kohlenstoff. Das Molekulargewicht der Kohlensäure = 44,0, das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 12,0.

Die in den gefundenen 0,1188 g Kohlensäure enthaltene Kohlenstoffmenge ergibt sich zu 0,0324 g aus der folgenden Gleichung:

$$44,0 : 12,0 = 0,1188 : x$$

$$x = \frac{12 \cdot 0,1188}{44} = 0,2727 \cdot 0,1188 = 0,0324 \text{ g Kohlenstoff.}$$

Der Wassergehalt des lufttrockenen Bodens sei = 2,65 %.

Demnach sind in 7,5875 g lufttrockenem Boden an Wasser enthalten

$$\frac{2,65 \cdot 7,5875}{100} = 0,2011 \text{ g.}$$

Folglich wurden angewandt $7,5875 - 0,2011 = 7,3864$ g trockener Boden.

Es sind also in 7,3864 g trockenem Boden 0,0324 g Kohlenstoff enthalten.

Mithin enthält der trockene Boden $\frac{0,0324 \cdot 100}{7,3864} = 0,439$ % Kohlenstoff.

Will man aus dem Kohlenstoffgehalt des Bodens seinen Humusgehalt wenigstens annähernd berechnen, so legt man für Humus einen durchschnittlichen Kohlenstoffgehalt von 58 % zugrunde.

Danach entspricht 1 g Kohlenstoff $\frac{100}{58} = 1,724$ g Humus.

Der untersuchte Boden hat somit einen Humusgehalt von $0,439 \cdot 1,724 = 0,757$ %.

Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Boden.

Der Stickstoff kann in drei Formen im Boden vorhanden sein, als Ammoniumsalz, als salpetersaures Salz und in Form organischer Verbindungen.

Verfahren: Um die Menge des Gesamtstickstoffs zu bestimmen, wird der Salpeter nach M. Jodlbauer oder O. Foerster reduziert und das Ganze mit Quecksilber und konzentrierter Schwefelsäure nach Kjeldahl aufgeschlossen. Aus dem beim Aufschluß entstandenen Ammoniumsulfat wird das Ammoniak durch Kochen mit Natronlauge abdestilliert und in $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure aufgefangen.

Ausführung: Man verwendet zur Bestimmung lufttrockenen Boden (Feinerde), pulverisiert denselben fein in einem Stahlmörser, nimmt eine gute Durchschnittsprobe und wägt 10 g in einen Kjeldahlkolben. Von humusreichen Böden nimmt man 5—10 g und von Moorböden 2 g. Der Boden wird nach dem Verfahren von M. Jodlbauer und O. Foerster aufgeschlossen (siehe S. 111 ff.).

Während des Aufschlusses ist der Kolben, hauptsächlich zu Beginn, häufig umzuschütteln, damit der Boden nicht anbackt. Schäumen

wird durch vorsichtiges Erhitzen und Zusatz von etwa $\frac{1}{2}$ g stickstoff-freiem Paraffin verhindert. Nach dem Aufschließen nimmt der Boden die helle graue Farbe des unlöslichen Tones oder Sandes und die darüber stehende Schwefelsäure eine wasserklare oder bei stark eisenhaltigen Böden eine hellgelbe Färbung an. Ist der Kolben soweit abgekühlt, daß er sich nicht mehr allzu heiß anfühlt, so fügt man vorsichtig 50 cem Wasser hinzu, schwenkt hin und her, läßt etwas stehen und gießt die Flüssigkeit verlustlos vom Bodensatz ab durch einen Trichter in einen Destillierkolben von etwa 1 Liter Inhalt. Alsdann gibt man von neuem 50 cem Wasser hinzu, schwenkt wieder um und gießt die Flüssigkeit in den Kolben. Das wiederholt man so oft, bis der als Ammoniumsulfat vorhandene Stickstoff extrahiert ist; es läßt sich dies mit etwa 250 cem Wasser erreichen; die Spülflüssigkeit darf zuletzt nicht mehr sauer reagieren. Da man auf diese Weise nur wenig Sand in den Destillierkolben bringt, verhütet man das Eintreten lästigen Stoßens beim Destillieren.

Das Ammoniak wird nach Zusatz von Natronlauge und Kaliumsulfid und einer Messerspitze voll Zinkkörnern abdestilliert und in 20—25 cem $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure aufgefangen. Durch Zurücktitrieren der nicht gebundenen Schwefelsäure mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge wird der Verbrauch an Schwefelsäure ermittelt und daraus die Stickstoffmenge berechnet.

Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Boden durch Ausziehen mit Salzsäure.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche hat zur Bereitung des sauren Bodenaus-zuges vorgeschlagen:

1. auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumteile 25%iger Salzsäure unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens und öfterem Umschütteln 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur oder

2. auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumteile 10%iger Salzsäure unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens und häufigem Umschütteln 3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade einwirken zu lassen.

Es sei hier nur das zweite Verfahren beschrieben.

Herstellung des Bodenaus-zuges mit 10%iger Salzsäure.

Ermittlung der Basizität des Bodens: Man ermittelt zunächst den Gehalt des Bodens an Karbonaten, besser gesagt an jenen Bestandteilen, welche Salzsäure zu neutralisieren vermögen. Das ist deshalb

nötig, weil durch die Neutralisation ein Teil der Salzsäure gebunden wird, so daß diese nicht mehr in ihrer ursprünglichen Stärke auf den Boden wirken kann.

Man bestimmt die Basizität des Bodens folgendermaßen: Man übergießt 5 g lufttrockene, fein zerriebene Feinerde in einem 300 ccm-Becherglas mit etwas Wasser und einem Überschuß Salzsäure von bekanntem Titer, bedeckt das Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglas und kocht unter wiederholtem Umschwenken auf dem Drahtnetz über dem Pilzbrenner $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Hierauf spült man das Uhrglas mit Wasser in das Becherglas ab und überzeugt sich von der sauren Reaktion mit Hilfe eines Stückchens Lackmuspapier, das man danach in das Becherglas hinein abspritzt. Alsdann filtriert man verlustlos durch ein 9 cm-Filter in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben und wäscht das Filter mehrmals mit heißem Wasser aus, bis die letzten Reste des Filtrats keine Chlorreaktion mehr ergeben. Zum Filtrat setzt man einige Tropfen alkoholische Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit Natronlauge von bekanntem Titer zurück. Aus dem Verbrauch an Natronlauge kann man die Menge der von den basischen Bestandteilen gebundenen Salzsäure berechnen.

Beispiel: Angewandt: 5 g Boden.

Versetzt mit: $25,0 \text{ ccm } \frac{n}{4}$ -Salzsäure.

Zur Rücktitration verbraucht: $7,0 \text{ ccm } \frac{n}{4}$ -Natronlauge.

Folglich wurden durch die basischen Bodenbestandteile gebunden:

$$25,0 - 7,0 = 18,0 \text{ ccm } \frac{n}{4} \text{- Salzsäure.}$$

5 g Boden beanspruchten also zur Neutralisation $18,0 \text{ ccm } \frac{n}{4}$ -Salzsäure.

Folglich beanspruchen 200 g Boden (siehe unten) zur Neutralisation $40 \cdot 18,0 \text{ ccm} = 720 \text{ ccm } \frac{n}{4}$ -Salzsäure.

Nun ist in 1 ccm $\frac{n}{4}$ -Salzsäure $\frac{0,03647}{4} = 0,00912 \text{ g HCl}$ enthalten.

Somit sind in 720 ccm $\frac{n}{4}$ -Salzsäure $720 \cdot 0,00912 = 6,5664 \text{ g HCl}$ enthalten.

Es fragt sich nun, in wieviel ccm 10%iger Salzsäure sind 6,5664 g HCl enthalten.

10 g HCl sind in 100 g oder, da das spez. Gewicht der 10%igen Salzsäure = 1,049 ist, in $\frac{100}{1,049} = 95,33 \text{ ccm}$ 10%iger Salzsäure enthalten.

Mithin sind 6,5664 g HCl in $\frac{95,33 \cdot 6,5664}{10} = 62,60$ ccm 10%iger Salzsäure enthalten.

Also werden zur Neutralisation von 200 g Boden 62,60 ccm 10%ige Salzsäure benötigt.

Ausziehen des Bodens mit 10%iger Salzsäure: 200 g lufttrockene Feinerde werden in einem Kolben von etwa 1 Liter Inhalt mit 400 ccm 10%iger Salzsäure (spezifisches Gewicht = 1,049) übergossen, sofern der Boden keine oder nur sehr wenig basische Bodenbestandteile enthält. Sind basische Bestandteile vorhanden, so muß dementsprechend mehr Salzsäure angewandt werden. Im obigen Beispiel sind nicht 400, sondern 462,6 ccm 10%ige Salzsäure zu nehmen. Nach Zusatz der Salzsäure wird der Kolben samt Inhalt auf der technischen Präzisionswaage gewogen. Das Gewicht sei a g. Dann wird der Kolben unter häufigem Umschütteln 3 Stunden lang auf das kochende Wasserbad gestellt. Damit während des Erhitzens aus dem Kolben nicht zu viel Wasser verdampft, setzt man einen kleinen Trichter auf.

Nach dem Erhitzen läßt man den Kolben auf Zimmertemperatur abkühlen und bringt ihn wieder auf die Waage. Man ersetzt nun das verdunstete Wasser und wägt noch soviel Wasser hinzu, daß das Flüssigkeitsvolumen genau 500 ccm beträgt. Demnach ist bei Anwendung von 400 ccm Salzsäure so viel Wasser hinzuzufügen, bis das Gewicht des Kolbens samt Inhalt (a + 100) g und bei Anwendung von 462,6 ccm Salzsäure (a + 37,4) g beträgt.

Nach dem Wasserzusatz schüttelt man den Kolben kräftig durch, läßt den Boden sich absetzen und filtriert die überstehende Flüssigkeit ohne Aufrühren des Bodens durch ein Faltenfilter. Das Filtrat dient zur Weiterverarbeitung; 500 ccm entsprechen 200 g Boden.

Bestimmung der Phosphorsäure im salzsauren Bodenauszug.

Verfahren: Da die organischen Stoffe und Kieselsäure eine genaue Bestimmung der im Bodenauszug enthaltenen Phosphorsäure verhindern, so müssen sie erst beseitigt werden. Zu diesem Zweck wird ein Teil der salzsauren Lösung bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand schwach geglüht. Im Filtrat des mit Salpetersäure aufgenommenen Rückstandes wird die Phosphorsäure gefällt.

Ausführung: 50 ccm der salzsauren Lösung, entsprechend 20 g Boden, werden in einer Quarz- oder dünnwandigen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit einem Glaspistill zu feinem Pulver zerrieben. Hierauf erhitzt man unter wiederholtem Umrühren über der Flamme eines Pilzbrenners zum schwachen Glühen, bis die organische Substanz zerstört ist.

Alsdann nimmt man den Rückstand mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure auf und dampft auf dem Wasser- bzw. Sandbade zur völligen Trockene ein. Danach versetzt man den Rückstand wieder mit etwa 5 ccm konzentrierter Salpetersäure, verreibt ihn mit einem Glasstabe, setzt unter Umrühren etwa 50 ccm heißes Wasser hinzu und erhitzt ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade. Nun filtriert man durch ein 7 cm-Filter in ein Becherglas und wäscht so lange mit heißem Wasser aus, bis die letzten Reste des Filtrates nicht mehr sauer reagieren.

a) Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat nach N. v. Lorenz.

Das Filtrat dampft man auf 20 ccm ein und fällt die Phosphorsäure in der auf Seite 39 bzw. 135 angegebenen Weise.

b) Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid.

Das Filtrat dampft man auf etwa 25 ccm ein und fällt die Phosphorsäure mit 25 ccm Ammoniummolybdatlösung in der auf Seite 38 bzw. 135 angegebenen Weise.

c) Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Man verfährt in der auf Seite 136 angegebenen Weise.

Der Phosphorsäuregehalt des Bodens wird in Prozenten P_2O_5 des trockenen Bodens angegeben.

Bestimmung des Kalziums und Magnesiums im salzsauren Bodenauszug.

Verfahren: Zunächst wird durch Eindampfen der salzsauren Lösung der Kieselsäure abgeschieden und durch Glühen des Rückstandes die organische Substanz zerstört. Die kieselsäurefreie, salzsaure Lösung des Rückstandes muß dann von Eisen, Aluminium, Phosphorsäure und Mangan befreit werden, bevor Kalzium und Magnesium bestimmt werden kann. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einem Überschuß von Natrium- oder Ammoniumazetat versetzt. In der essigsäuren Lösung fällt die Phosphorsäure mit dem in Lösung vorhandenen Eisen und Aluminium als phosphorsaures Eisen und Aluminium aus. Das übrige noch in Lösung befindliche Eisen und Aluminium wird durch Erhitzen der natrium- oder ammoniumazetathaltigen Lösung als basisches Eisen- und Aluminiumazetat gefällt. Da sich die genannten basischen Azetate in der Kälte wieder lösen, so muß die Flüssigkeit heiß filtriert werden (s. auch S. 138).

Enthält der Boden kein Mangan¹⁾ oder nur Spuren, so wird die von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure befreite Lösung auf Kalzium und Magnesium verarbeitet. Das Kalzium wird als Kalziumoxalat gefällt, durch Glühen in Kalziumoxyd verwandelt und als solches gewogen oder besser mit Schwefelsäure in Kalziumsulfat übergeführt und dann gewogen. Im Filtrat des Kalziumoxalatniederschlags wird Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden, geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Enthält der Boden Mangan, so versetzt man das von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure befreite Filtrat mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und fällt das Mangan mit Ammoniumsulfid als Mangansulfid. Das Filtrat, welches Kalzium und Magnesium enthält, wird zur Trockene eingedampft und durch schwaches Glühen von den Ammoniumsalzen befreit. Alsdann wird der Rückstand in Salzsäure gelöst und in der Lösung Kalzium und Magnesium bestimmt.

Ausführung: 50 ccm des salzsauren Bodenauszeuges, entsprechend 20 g Boden (bei Kalkböden nimmt man weniger), werden in einer Porzellan-, Quarz- oder Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Alsdann zerreibt man den Rückstand mit einem Glaspistill zu feinem Pulver und erhitzt unter wiederholtem Verreiben über der freien Flamme eines Pilzbrenners zur schwachen Rotglut, wodurch die organische Substanz zerstört wird. Nun durchfeuchtet man den Rückstand mit wenig konzentrierter Salzsäure, verreibt mit einem Glasstabe, fügt etwa 50 ccm heißes Wasser hinzu und erhitzt unter Umrühren ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade. Dabei bleibt die Kieselsäure und ein großer Teil des während des Glühens sich gebildeten Eisenoxides als ungelöst zurück, während Kalzium und Magnesium in Lösung gehen. Nun filtriert man durch ein 7 cm-Filter in ein 500 ccm-Becherglas und wäscht so lange mit heißem Wasser aus, bis die letzten Reste des Filtrates nicht mehr sauer reagieren. Zur Oxydation etwa vorhandenen zweiwertigen Eisens wird nun die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Hierauf versetzt man nach und nach mit geringen Mengen Ammoniak, bis eine schwache Trübung entsteht. Alsdann säuert man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure an, so daß die Lösung schwach danach riecht. Eine etwa bleibende Trübung bleibt unberücksichtigt (s. S. 138). Dann fügt man etwa 10 ccm einer konzentrierten Lösung von Natrium- oder Ammoniumazetat zur

¹⁾ Zur Prüfung des Bodens auf Mangan vermischt man 1 Teil fein gepulverten Boden mit 3 Teilen wasserfreier Soda und 2 Teilen Salpeter und schmilzt das Gemisch auf einem Platinblech über der freien Flamme eines Bunsenbrenners. Ist Mangan vorhanden, so entsteht eine grüne Schmelze, welche von der Bildung von Natriummanganat herrührt.

Flüssigkeit (für je 0,1 g Eisen oder Aluminium 1,5 g Natrium- oder Ammoniumazetat) und verdünnt mit siedend heißem Wasser auf etwa 300 ccm. Nun erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz über freier Flamme und läßt wenige Minuten aufkochen; dabei ballt sich der Niederschlag mehr oder weniger zusammen. Die Flüssigkeit wird heiß, am besten unter Verwendung eines Heißwasser- oder Dampftrichters, durch ein glattes Filter von 15 cm Durchmesser in ein 500 ccm-Becherglas filtriert. Damit die Flüssigkeit während der Dauer des Filtrierens nicht erkaltet, stellt man sie auf ein heißes Wasserbad. Dann werden Filter und Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen, dem man etwas Ammonium- oder Natriumazetat hinzugesetzt hat. Während des Filtrierens und Auswaschens läßt man den Niederschlag auf dem Filter nicht trocken werden, weil er andernfalls, sobald er mit Wasser wieder in Berührung kommt, durchs Filter geht. Das Filtrat muß vollkommen klar und farblos sein; ist das nicht der Fall, so hat der Azetatzusatz nicht ausgereicht oder aber der Niederschlag ist nicht heiß genug filtriert worden.

Zur Bestimmung des Kalziums und Magnesiums wird das Filtrat auf dem Wasserbade auf etwa 200 ccm eingedampft und nach den Angaben auf S. 64 ff. verarbeitet. Kalzium wird als Kalziumoxyd und Magnesium als Magnesiumoxyd in Prozenten des trockenen Bodens angegeben.

Ist der Boden manganhaltig, so versetzt man das von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure befreite Filtrat mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure, dampft auf etwa 50 ccm ein, spült in einen Erlenmeyerkolben von etwa 100 ccm Inhalt über, versetzt die Flüssigkeit mit kohlensäurefreiem Ammoniak, bis sie deutlich danach riecht und fällt das Mangan mit so viel frisch bereitetem, farblosem und kohlensäurefreiem Ammoniumsulfid¹⁾, bis die Flüssigkeit ebenfalls deutlich danach riecht. Hierauf wird der Kolben mit ausgekochtem, kaltem, destilliertem Wasser nahezu vollständig gefüllt, mit einem Korken gut verschlossen und 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit scheidet sich der fleischrote Niederschlag von Mangansulfid ab. Das Auffüllen des Kolbens mit ausgekochtem Wasser und das Verschließen des Kolbens hat den Zweck, die Kohlensäure fernzuhalten, damit in der ammoniakalischen Lösung kein Kalziumkarbonat ausfällt. Aus demselben Grunde muß das verwendete Ammoniak und Ammoniumsulfid frei von Karbonaten sein. Man filtriert nun den Mangansulfid-

1) Kohlensäurefreies Ammoniumsulfid erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in kohlensäurefreies Ammoniak (s. S. 64).

niederschlag ab, fängt das Filtrat in einer dünnwandigen Porzellanschale auf, dekantiert den Niederschlag mehrmals mit 2 % iger Ammoniumnitratlösung, der man wenig Ammoniumsulfid hinzugesetzt hat, bringt ihn dann aufs Filter und wäscht ihn schließlich mit ammoniumsulfidhaltigem Wasser aus. Während des Filtrierens und Auswaschens füllt man das Filter ständig mit der Waschflüssigkeit an, da sonst eine Oxydation des Mangansulfids zu Mangansulfat stattfindet und letzteres wieder in das Filtrat übergeht. Das Filtrat wird auf dem siedenden Wasserbade zur Trockene eingedampft und durch schwaches Glühen von den Ammoniumsalzen befreit. Der Rückstand wird mit Salzsäure gelöst und die Lösung nach Filtrieren und Auswaschen des Filters auf Kalzium und Magnesium weiter verarbeitet.

Bestimmung des Kaliums im salzsauren Bodenauszug.

Verfahren: Man zerstört zunächst die organischen Stoffe, indem man den Trockenrückstand des salzsauren Bodenauszuges wiederholt mit Salpetersäure eindampft. Alsdann wird nach Eindampfen mit Salzsäure und Trocknung des Rückstandes die Kieselsäure abfiltriert. Aus der nunmehr von den organischen Stoffen und der Kieselsäure befreiten Substanz werden Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisen, Aluminium, Mangan und Kalzium beseitigt. Zunächst entfernt man die Schwefelsäure durch Füllen mit Bariumchlorid in salzsaurer Lösung. Die übrigen Stoffe, samt dem überschüssigen Barium werden in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumkarbonat ausgefällt. Danach werden die Ammoniumsalze durch Erhitzen der eingedampften Lösung verjagt, der Rückstand mit wenig heißem Wasser aufgenommen und das in Lösung befindliche Kalium als Kaliumplatinchlorid oder als Kaliumperchlorat bestimmt. Magnesium braucht nicht abgeschieden zu werden, da sowohl Magnesiumplatinchlorid als auch Magnesiumperchlorat in Alkohol löslich ist zum Unterschied der entsprechenden Kalisalze.

Ausführung: 75 ccm der salzsauren Lösung, entsprechend 30 g Boden, werden in einer Porzellan- oder Quarzschale auf dem Wasserbade eingedampft. Gegen den Schluß des Eindampfens fügt man etwa 5 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzu und dampft unter häufigem Umrühren mit einem abgerundeten Glasstab zur völligen Trockene ein. Hierauf verreibt man den Rückstand sorgfältig mit einem Pistill zu feinem Pulver. Mitunter erreicht man auf dem Wasserbade keine vollständige Trocknung des Rückstandes. In diesem Falle erwärmt man die Schale unter häufigem Umrühren auf einem Sandbade bei etwa 180°. Durch den Zusatz der Salpetersäure werden die organischen Stoffe zerstört und gleichzeitig die Eisen(2)-oxyd- in Eisen(3)-oxydverbindungen übergeführt.

Der Rückstand nimmt dadurch je nach dem Eisengehalt eine hell- bis dunkelbraune Farbe an. Ist er noch schwarz gefärbt, so sind die organischen Stoffe noch nicht vollständig zerstört. Man wiederholt dann noch einmal das Eindampfen mit Salpetersäure.

Nach der Zerstörung der organischen Stoffe überführt man die Nitrate in Chloride und scheidet die Kieselsäure ab. Zu diesem Zweck befeuchtet man den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure und verdampft auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren vollständig zur Trockene. Das Eindampfen mit Salzsäure hat so oft zu erfolgen, bis beim Zusatz von Salzsäure zum Trockenrückstand kein Chlor mehr frei wird. Das Freiwerden von Chlor gibt sich beim Aufträufeln der Salzsäure an einer dunkeln Verfärbung zu erkennen. Ist die Salpetersäure verjagt, so zerreibt man den Rückstand mit einem kleinen Pistill zu feinem Pulver und läßt ihn so lange auf dem siedenden Wasserbade stehen, bis sich kein Geruch nach Salzsäure mehr bemerkbar macht, worauf man ihn 1—2 Stunden lang im Lufttrockenschrank bei 110—120° erhitzt. Dann befeuchtet man den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure, verreibt mit einem Glasstabe, fügt 50 ccm heißes Wasser hinzu und läßt unter wiederholtem Umrühren $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade stehen. Alsdann filtriert man durch ein 9 cm-Filter in einen 300 ccm-Meßkolben. Die Schale wird mehrmals mit heißem Wasser ausgespült und das Filter gut ausgewaschen, bis die letzten Reste des Filtrates nicht mehr sauer reagieren. Dann fällt man in der Siedehitze mit Bariumchloridlösung die Schwefelsäure, läßt den Niederschlag auf dem siedenden Wasserbade sich absetzen und prüft mit einigen Tropfen Bariumchloridlösung auf Vollständigkeit der Fällung. Alsdann macht man die Flüssigkeit ammoniakalisch, fällt mit Ammoniumkarbonat und läßt den Niederschlag wieder auf dem heißen Wasserbade sich absetzen. Fällt nach erneutem Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und Ammoniumkarbonat nichts mehr aus, so läßt man abkühlen, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein Faltenfilter in einen trockenen Filtrierstutzen. Vom Filtrat dampft man 200 ccm = 20 g Boden in einer Platin- oder dünnwandigen Porzellanschale ein und verjagt die Ammoniumsalze. Dann nimmt man den Rückstand mit wenig heißem Wasser auf, filtriert von etwa vorhandenen Kohleteilchen durch ein kleines glattes Filter ab, fängt das Filtrat in einer etwa 100—150 ccm fassenden Glas- oder schwarz glasierten Porzellanschale auf, wäscht aus und bestimmt das Kalium als Kaliumplatinchlorid oder als Kaliumperchlorat.

Das Kalium wird in Prozenten K_2O des trockenen Bodens angegeben.

Über Einzelheiten der Bestimmung siehe S. 65 ff. und 139 ff.

Chemische Zusammensetzung einiger Bodenarten.

Im folgenden seien einige Angaben gemacht über die in verschiedenen Bodenarten enthaltenen Pflanzennährstoffe.

Nährstoffe in Prozenten	Sand- boden	Lehmiger Sandboden	Lehm- boden	Kalk- boden	Ton- boden
Gesamtstickstoff . . .	0,147	0,129	0,158	0,237	0,172
In 10%iger Salzsäure löslich					
Kali (K_2O)	0,081	0,110	0,163	0,124	0,718
Kalk (CaO)	0,229	0,209	0,612	30,680	1,244
Magnesia (MgO) . . .	0,084	0,186	0,282	0,296	0,702
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,116	0,095	0,114	0,140	0,077

Wesen und Bestimmung der Bodenreaktion.

Die Reaktion des Bodens ist von großem Einfluß auf das Pflanzenwachstum. Es gibt säureverträgliche und säurefliehende oder kalkfeindliche und kalkfreundliche Pflanzen.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Untersuchungen, insbesondere von H. Kappen¹⁾ und seinen Schülern, über die Reaktion des Bodens und ihren Einfluß auf das Pflanzenwachstum angestellt worden. Nach H. Kappen unterscheidet man 4 charakteristisch voneinander verschiedene Aziditätsformen, über deren Kennzeichen, Schädlichkeit, Ursache der Schädlichkeit und Vorkommen die folgende Zusammenstellung Aufschluß gibt.

Aziditätsformen.

Name	Kennzeichen	Schädlichkeit	Ursache der Schädlichkeit	Vorkommen
Hydrolytische Azidität	Bindung der Base aus hydrolytisch gespaltenen Salzen unter Freiwerden der entsprechenden Säuremenge	Nicht unmittelbar schädlich, nur mittelbar bei schweren Böden	Verschlechterung der physikalisch. u. biologisch. Bodeneigenschaft, infolge Kalkarmut	Bei allen Böden, die eine der drei anderen Aziditätsformen besitzen; für sich allein bei vielen kalkarmen u. humusreichen Böden

1) Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 1916. Bd. 88, S. 13; 1917. Bd. 89, S. 39; 1917. Bd. 90, S. 321; 1918. Bd. 91, S. 1; 1919. Bd. 93, S. 135; 1920. Bd. 96, S. 277; 1922. Bd. 99, S. 191; Ztschr. für Pflanzenernährung und Düngung. Teil A. 1922. Bd. 1, S. 345; 1924. Bd. 3, S. 65, 209 u. 289; 1925. Bd. 4, S. 1 u. 202; 1925. Bd. 5, S. 129.

Name	Kennzeichen	Schädlichkeit	Ursache der Schädlichkeit	Vorkommen
Austausch-azidität	Bildung von Aluminiumsalzen bei Behandlung des Bodens mit Neutral-salzlösung	Verschieden je nach Aziditäts-grad, Empfindlichkeit der Pflanzen und Bodenart	Großer Basenmangel; Aluminium-, vielleicht untergeordnet auch Eisenion	Sehr häufig bei allen kalkarmen Böden
Neutralsalz-zersetzung	Bildung von freier Säure bei Behandlung des Bodens mit Neutralsalzlösung	Sehr schädlich für alle Kulturpflanzen	Nicht mit Sicherheit bekannt	Nur bei humusreichen Böden; auf Kulturböden selten
Aktive oder aktuelle Azidität	Saure Reaktion des wässerigen Bodenzuges	Sehr schädlich für alle Kulturpflanzen	Freie Säuren (Wasserstoff-ion)	Selten; am ehesten bei unkultivierten Moorböden

Wesen der hydrolytischen Azidität.

Die hydrolytische Azidität ist die Fähigkeit des Bodens, aus hydrolytisch spaltbaren Salzen einen Teil der Base zu adsorbieren und dadurch eine äquivalente Menge Säure in Freiheit zu setzen. Hydrolytisch spaltbare Salze sind solche, die aus einer starken Base und einer schwachen Säure bestehen und in wässriger Lösung zum Teil in Base und Säure zerlegt werden. Behandelt man z. B. einen sog. hydrolytisch sauren Boden mit Natriumazetat, so wird ein Teil des Natriums als Hydroxyd adsorbiert und eine äquivalente Menge Essigsäure in Freiheit gesetzt. Diese läßt sich durch Titration quantitativ bestimmen.

Eine klare Vorstellung von dem Zustandekommen der Zersetzung einer Natriumazetatlösung durch saure feste Stoffe kann man wohl nur erhalten, wenn man nach H. Kappen die in einer wässerigen Natriumazetatlösung vorhandenen Stoffe ins Auge faßt. Eine verdünnte Natriumazetatlösung enthält folgende Ionen: Natrium-Ionen und Azetat-Ionen und zwar in weit überwiegender Menge, ferner OH'-Ionen in einer Menge, die infolge der, wenn auch nur schwachen Hydrolyse die Menge der OH'-Ionen in reinem Wasser übersteigt, außerdem H'-Ionen und zwar in geringerer Menge als in reinem Wasser, weil sie unter dem Einfluß überschüssig vorhandener Azetationen zur Bildung nichtdissoziierter Essigsäuremoleküle verbraucht werden. Von allen diesen Stoffen sind die OH'-Ionen bekanntlich die am stärksten ad-

sorbierbaren. Da aber die OH' -Ionen, wie überhaupt alle Ionen für sich allein nicht adsorbiert werden können, sondern immer andere Ionen von entgegengesetzter elektrischer Ladung in äquivalenter Menge mitschleppen, so kommt es zur Adsorption der OH' -Ionen nur unter Mitnahme von Natrium-Ionen. Diese Adsorption von OH' -Ionen ist nun nicht beschränkt auf die Menge derjenigen OH' -Ionen, die von Anfang an in der Natriumazetatlösung zugegen waren, sondern sie geht weit über diese Menge hinaus. Das kann sie deswegen, weil das Wasser dauernd OH' -Ionen nachzuliefern vermag und weil die dabei auftretenden und an sich natürlich dem Fortgange der Reaktion hinderlichen H' -Ionen durch ihre Vereinigung mit den Azetationen zu undissoziierter Essigsäure aus dem Wege geschafft werden. So schreitet die Reaktion fort, bis das Bindungsvermögen des Bodens für Natriumhydroxyd und die lösende Wirkung der freien, aber in ihrer Dissoziation und damit in ihrer Wirkung beschränkten Essigsäure einander das Gleichgewicht halten. Die OH' -Ionen, die zur Bindung des Natriums aus dem Natriumazetat führen, und die H' -Ionen, die zur Bildung der freien Essigsäure führen, stammen also aus dem Wasser.

Der wässrige Auszug eines Bodens, der eine hydrolytische Azidität bis zu mittleren Graden besitzt, zeigt noch eine schwach alkalische Reaktion. Erst bei höheren Graden der hydrolytischen Azidität tritt in der wässrigen Bodenlösung neutrale, nicht aber eine saure Reaktion auf, sofern der Boden keine andere als hydrolytische Azidität besitzt. Messungen der Wasserstoffionenkonzentration eines wässrigen Bodenausguges sind daher für die Erfassung der hydrolytischen Azidität des Bodens unbrauchbar, weil ja Pflanzenschädigungen durch H' -Ionen auf hydrolytisch-sauren Böden nicht vorkommen können.

Hydrolytische Azidität zeigt dann ein Boden, wenn die in ihm enthaltenen zeolithischen Silikate nicht mehr durch Basen abgesättigt sind. So gibt also die hydrolytische Azidität ein Maß für den Grad des Basenverlustes der zeolithischen Silikate im Boden.

Auf Böden, die nur hydrolytische Azidität zeigen, sind bisher Ertragsverminderungen nur bei kalkbedürftigen Pflanzen, wie Luzerne, Erbsen, Bohnen, Klee, beobachtet worden. Auf das Wachstum der Luzerne z. B. stellte H. Kappen folgenden Einfluß gesteigerter hydrolytischer Azidität fest:

Pflanzenlänge in cm . . .	:	85	74	43	38	0
Hydrolytische Azidität in cem:		2,5	2,6	6,2	6,8	10,1

Die Getreidearten werden durch Böden, welche nur hydrolytische Azidität besitzen, noch nicht nachteilig beeinflusst.

Das Vorhandensein hydrolytischer Azidität ist als warnendes Zeichen für die Kalkarmut eines Bodens zu betrachten.

Bestimmung der hydrolytischen Azidität.

Verfahren: Man schüttelt Boden mit einer normalen Natriumazetatlösung aus und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrats die entstandene Essigsäure mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zurück.

Ausführung: Man wägt 100 g lufttrockenen, auf 2 mm gesiebten Boden in eine Stohmannsche Halbliterflasche, übergießt den Boden mit 250 cem einer normalen Natriumazetatlösung, schüttelt in einem Schüttelapparat 1 Stunde lang aus und filtriert durch ein Faltenfilter in einen trockenen Erlenmeyerkolben. Der erste Anteil des Filtrates wird weggeschüttet. Vom Filtrat werden 125 cem in einen Erlenmeyerkolben gemessen und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert.

Man gibt die hydrolytische Azidität in Kubikzentimetern $\frac{n}{10}$ -Natronlauge an, die zum Titrieren von 125 cem Filtrat verbraucht worden sind.

Herstellung der normalen Natriumazetatlösung: Das Normalgewicht von Natriumazetat, $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$, beträgt 136,06. Man wägt also 136,06 g reines kristallisiertes Natriumazetat in einen Literkolben, löst in Wasser und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

Wesen der Austauschazidität.

Hat bei weiterfortschreitender Basenverarmung der zeolithischen Silikate eines Bodens die hydrolytische Azidität einen bei verschiedenen Bodenarten etwas schwankenden Wert von etwa 9—12 cem $\frac{n}{10}$ -Natron-

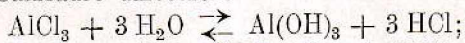
lauge bei der Titration von 125 cem Filtrat der Ausschüttelung erreicht, so gesellt sich zu der Fähigkeit, hydrolytisch gespaltene Salze zu zerlegen, nun auch die, mit Neutralsalzen in Reaktion zu treten.

Bei derart weit fortgeschrittener Entbasung des Bodens wird nämlich das in natürlichen Böden stets vorhandene Aluminium und schließlich sogar das Eisen in Ionenform mobil gemacht und tritt an Stelle von Alkalien und Erdalkalien in die kolloiden, zum Ionenaustausch befähigten Bodenbestandteile ein.

Das austauschfähige Aluminium und Eisen wird dann beim Ausschütteln des Bodens mit einer Neutralsalzlösung, wie Kaliumchloridlösung, gegen das Kation des Neutralsalzes ausgetauscht, so daß Aluminium- und Eisenchlorid entsteht:



Nun reagieren aber Aluminium- und Eisenchlorid als Salze schwacher Basen und starker Säuren sauer. Die saure Reaktion erklärt sich dadurch, daß die beiden genannten Chloride zum Teil hydrolysiert sind, d. h. sich mit Wasser zu Aluminium- bzw. Eisenhydroxyd und Salzsäure umsetzen:



Ein austauschsaurer Boden weist demnach nur beim Ausschütteln mit einer Neutralsalzlösung, nicht aber mit Wasser eine saure Reaktion auf.

Eine andere als die eben geschilderte, von H. Kappen gegebene Erklärung für die Austauschazidität geben E. Ramann¹⁾, D. J. Hissink²⁾ und van der Spek. Die genannten Forscher vertreten die Ansicht, daß in den sog. austauschsauren Böden sich Silikate vorfinden, die zum Teil entbast und unter Wasserstoffaufnahme in sog. „Ton- oder Permutitsäuren“ übergegangen sind. Diese Säuren sind unlöslich und deshalb nicht direkt schädlich; sie verursachen aber mit Neutralsalzen eine saure Reaktion, weil durch den Austausch der Wasserstoffionen mit dem Kation des Neutralsalzes freie Säuren entstehen, welche erst sekundär Aluminium aus den Bodensilikaten lösen.

Welche Auffassung auch die richtige sein mag, soll hier nicht weiter erörtert werden; sicher ist jedenfalls die Bildung von Aluminiumsalzen in den austauschsauren Böden unter dem Einfluß von Neutralsalzen.

Der Schaden, den auf austauschsauren Böden die landwirtschaftlichen Kulturpflanzen oft in hohem Grade erleiden, ist auf den starken Basenmangel der zeolithischen Silikate zurückzuführen. H. Kappen nimmt an, daß die Pflanzenschädigung infolge Aktivierung der Austauschazidität durch Umsetzung der Düngesalze im Boden verursacht werde, wobei neben dem Wasserstoffion der hydrolytisch gespaltenen Aluminiumsalze in erster Linie das Aluminiumion schädlich wirke.

Die Pflanzen sind gegen Austauschsäure verschieden empfindlich. Zur Gruppe der empfindlichen Pflanzen zählen Gerste, Weizen, Rübe, Erbse, Buschbohne, Klee, Luzerne, Senf, Raps. Zur Gruppe der weniger empfindlichen Pflanzen gehören Hafer, Roggen, Mais, Kartoffel, Serradella und Lupine.

Nach H. Kappen ist die Bestimmung der Austauschazidität als die beste Grundlage zur Beurteilung der Bodenreaktion zu betrachten.

1) E. Ramann, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung. Teil A. 1924. Bd. 3, S. 257; 1925. Bd. 4, S. 217.

2) A. J. Hissink, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung. Teil A. 1925. Bd. 4, S. 235.

Bestimmung der Austauschazidität nach Daikuhara.

Verfahren: Man schüttelt Boden mit einer normalen Kaliumchloridlösung aus und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrats das durch Basentausch entstandene Aluminium- bzw. Eisenchlorid, sowie die durch Hydrolyse der beiden Salze entstandene Salzsäure mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zurück. Die Anzahl der verbrauchten ccm Lauge wird nach H. Kappen als Titrationsazidität bezeichnet. Aus dem Verbrauch an Natronlauge kann man unter Zuhilfenahme eines von Daikuhara gefundenen empirischen Faktors die sog. Totalazidität und daraus den Kalkbedarf des Bodens berechnen.

Ausführung: Man wägt 100 g lufttrockenen, auf 2 mm gesiebten Boden in eine Stohmannsche Halbliterflasche, übergießt den Boden mit 250 ccm einer normalen Kaliumchloridlösung, schüttelt in einem Schüttelapparat 1 Stunde lang aus und filtriert durch ein Faltenfilter in einen trockenen Erlenmeyerkolben. Der erste Anteil des Filtrates wird weggeschüttet. Dann werden vom Filtrat 125 ccm in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge titriert. Der Verbrauch an ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge gibt die Titrationsazidität an.

Durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -Natronlauge mit dem Faktor 3,5 erhält man die Totalazidität von 100 g Boden, woraus sich der Kalkbedarf des Bodens berechnen läßt.

Berechnung des Kalkbedarfs auf Grund der Austauschazidität: Die Berechnung sei an einem Beispiel durchgeführt.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{-Natronlauge entspricht } \frac{1}{1000} \cdot \frac{\text{CaCO}_3}{2 \cdot 10} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{100,07}{20} \\ = 0,005 \text{ g CaCO}_3 \text{ bzw. } \frac{1}{1000} \cdot \frac{\text{CaO}}{2 \cdot 10} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{56,07}{20} = 0,0028 \text{ g CaO.}$$

Nimmt man das Bodengewicht von 1 Hektar in Ackerkrumtiefe rund zu 3000000 kg an, so entspricht jedem Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -NaOH, welcher zur Neutralisation von 100 g Boden verbraucht wird, je Hektar $30 \cdot 5 = 150 \text{ kg CaCO}_3$ bzw. $30 \cdot 2,8 = 84 \text{ kg CaO}$.

Angenommen, es seien zur Neutralisation von 125 ccm Filtrat 1,8 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge verbraucht worden.

Es entspricht dann die Totalazidität von 100 g Boden $1,8 \cdot 3,5 = 6,30 \text{ ccm } \frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Folglich bedarf der Boden je Hektar zur Absättigung der Austauschazidität $6,3 \cdot 150 = 945 \text{ kg} = 9,45 \text{ dz CaCO}_3$ bzw. $6,3 \cdot 84 = 529 \text{ kg} = 5,29 \text{ dz CaO}$.

In Anbetracht der in der Praxis nur mangelhaft durchführbaren Verteilung des Kalkes und infolge Adsorption des Kalkes durch die kolloiden Bodenbestandteile empfiehlt es sich, dem Boden mindestens die $1\frac{1}{2}$ fache berechnete Kalkmenge zuzuführen, in unserem Beispiel also mindestens $1,5 \cdot 9,45 = 14,17$ (rund 15) dz CaCO_3 bzw. $1,5 \cdot 5,29 = 7,93$ (rund 8) dz CaO je Hektar.

Zur Bezeichnung des Reaktionszustandes eines Bodens ist folgende „Reaktionsskala“ vorgeschlagen worden¹⁾:

Reaktions- bezeichnung	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ - NaOH für 125 ccm Filtrat	„Totalazidität“ für 100 g Boden in ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	Entsprechend dz CaCO_3 für 1 ha	Entsprechend dz CaO für 1 ha
alkalisch . . .	0	0	0	0
neutral . . .	0	0	0	0
schwach sauer	0—2	0—7,0	0—10,5	0—5,9
sauer	2—3,5	7,0—12,25	10,5—18,4	5,9—10,3
stark sauer .	3,5—7,0	12,25—24,5	18,4—36,8	10,3—20,6
sehr stark sauer	> 7,0	> 24,5	> 36,8	> 20,6

Herstellung der normalen Kaliumchloridlösung: Das Normalgewicht von Kaliumchlorid beträgt 74,56 g. Man wägt also 74,56 g reines Kaliumchlorid in einen Literkolben, löst in Wasser und füllt den Kolben mit Wasser bis zur Marke auf.

Qualitativer Nachweis der Austauschazidität nach Comber²⁾.

Verfahren. Man versetzt den zu prüfenden Boden mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium, KCNS. Es wird dann das Eisen des austauschfähigen Bodens gegen das Kalium des Rhodankaliums ausgetauscht, so daß rot gefärbtes Eisenrhodanid, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, entsteht.

Feuchte Böden dürfen nicht verwendet werden, weil sonst das Eisenrhodanid hydrolysiert, d. h. unter Wasseraufnahme in Eisenhydroxyd und Rhodanwasserstoffsäure zerlegt wird und infolgedessen keine Rotfärbung eintreten kann. Die Combersche Methode kann deshalb nicht mit naturfeuchtem Boden angestellt werden und eignet sich darum nur in sehr beschränktem Maße als „Feldprobe“.

1) O. Lemmermann, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung. Teil A. 1925. Bd. 4, S. 222.

2) Mitteilungen der Deutsch. Landwirtschafts-Gesellschaft. 1922. Bd. 37, S. 461.

Fernerhin kann die Combersche Methode nicht zur quantitativen Bestimmung der Austauschazidität benutzt werden, weil ja nur die Menge des austauschfähigen Eisens, nicht aber die Menge des austauschfähigen Aluminiums gemessen wird. Bei Böden, welche kein austauschfähiges, dreiwertiges Eisen besitzen, versagt die Combersche Methode. Auch bei Humusböden läßt sie häufig im Stiche. So ist der positive Ausfall der Comberschen Methode zwar ein Zeichen vorhandener Austauschazidität; umgekehrt aber spricht der negative Ausfall nicht mit Sicherheit gegen eine solche. Die Tiefe der Rotfärbung ist kein sicherer Maßstab für den Grad der Azidität. So wurde beobachtet¹⁾, daß andersartig zusammengesetzte Böden bei verschiedenen Säuregraden zu gleichen Farbtönen führen können.

Ausführung: Man versetzt 2—3 g trockenen Boden in einem Reagenzglas mit etwa 5 cem einer ungefärbten alkoholischen Lösung von Rhodankalium (40 g Rhodankalium in 1 Liter 95%igem Alkohol), verschließt das Glas mit einem Stopfen und schüttelt kräftig, was nach einigen Minuten wiederholt wird. Danach läßt man absetzen und beobachtet die Farbe der überstehenden klaren Flüssigkeit. Rotfärbung zeigt Austauschazidität des Bodens an. Es empfiehlt sich, die Färbung nach 24-stündigem Stehenlassen noch einmal zu beobachten.

Wesen der Neutralsalzzersetzung.

Bei austauschsauren Mineralböden besteht Äquivalenz zwischen der titrierten Säuremenge des Kaliumchloridauszuges und dem Gehalt des Auszuges an Aluminium und Eisen. Die Erklärung für die Äquivalenz ergibt sich aus den früheren Ausführungen (s. Seite 263). Saure Humusböden zeigen diese Äquivalenz nicht. Das beruht auf ihrer Eigenschaft, Neutralsalze wie Kaliumchlorid zu zersetzen; die Base des Neutralsalzes wird von der Humussäure adsorbiert, wodurch die entsprechende Menge Säure in Freiheit gesetzt wird. Die Säure entsteht hier also nicht durch Basenaustausch mit darauffolgender Hydrolyse, sondern durch direkte Zersetzung des Salzes.

Gemeinsam mit der Austauschazidität besitzt die Neutralsalzzersetzung die Eigenschaft, erst beim Behandeln des Bodens mit Neutralsalzlösung in Erscheinung zu treten, während der wässrige Bodenauszug keine titrierbare Menge von Säure zu enthalten braucht.

Die Ursache des schädlichen Einflusses, welchen neutralsalzzersetzende, humusreiche Böden auf das Pflanzenwachstum ausüben, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

1) E. Knickmann, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung. 1925. Bd. 5, S. 37.

Wesen der aktiven oder aktuellen Azidität.

Im Wasser sind neben den Wassermolekülen auch freie Wasserstoffionen und Hydroxylionen, wenn auch nur sehr wenige vorhanden. Die Spaltung oder Dissoziation des Wassers in seine Ionen erfolgt nach dem Massenwirkungsgesetz, so daß ein Gleichgewichtszustand zwischen den Mengen an Wasserstoff- und Hydroxylionen einerseits und der nicht gespaltenen Wassermenge andererseits eintritt. Bezeichnet man die je Liter vorhandene Menge an Gramm-Ionen Wasserstoff¹⁾ mit $[H']$, an Gramm-Ionen Hydroxyl mit $[OH']$ und an Gramm-Molekülen¹⁾ nicht-dissoziierten Wassers mit $[H_2O]$, so ist:

$$\frac{[H'] \cdot [OH']}{[H_2O]} = k.$$

d. h. je Liter Wasser ist das Verhältnis zwischen dem Produkt der vorhandenen Mengen an Gramm-Ionen Wasserstoff und Hydroxyl und den Gramm-Molekülen nichtdissoziierten Wassers eine konstante Größe.

Bringt man in der obigen Gleichung $[H_2O]$ auf die rechte Seite, so ergibt sich:

$$[H'] \cdot [OH'] = k \cdot [H_2O].$$

Da ein Teil des Wassers dissoziiert ist, so erleidet die je Liter vorhandene Menge an Gramm-Molekülen undissoziierten Wassers oder die Konzentration des undissoziierten Wassers eine Abnahme. Diese Verminderung beträgt aber in Anbetracht der geringen Dissoziation nur sehr wenig, so daß die Konzentration des nichtdissoziierten Wassers, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, der Gesamtkonzentration des Wassers gleich gesetzt werden kann. Nun ist aber die Gesamtkonzentration des Wassers, d. h. die Menge der in 1 Liter vorhandenen Wassermoleküle bei gegebener Temperatur eine konstante Größe. Es ist also $k \cdot [H_2O]$ konstant $= k_w$. Folglich ist:

$$[H'] \cdot [OH'] = k_w.$$

Das Produkt der in 1 Liter Wasser vorhandenen Mengen an Gramm-Ionen Wasserstoff und Hydroxyl, kurz gesagt das Ionenprodukt des Wassers, ist konstant. Man bezeichnet das Ionenprodukt k_w auch als Dissoziationskonstante des Wassers. Die Konstanz gilt jedoch nur für eine bestimmte Temperatur. Mit der Temperatur ändert sich auch die Dissoziationskonstante.

Die Dissoziationskonstante des Wassers wurde mit Hilfe verschiedener Verfahren bei 22° C. zu 10^{-14} gefunden; bei 22° C. beträgt also $[H'] \cdot [OH'] = 10^{-14}$.

1) Unter Gramm-Molekül eines Stoffes versteht man das Molekulargewicht, ausgedrückt in Gramm und unter Gramm-Ion das Iongewicht, ausgedrückt in Gramm. Demnach ist das Gramm-Molekül Wasser = 18 g, das Gramm-Ion Wasserstoff = 1 g und das Gramm-Ion Hydroxyl = 17 g. Die je Liter vorhandene Anzahl Gramm-Moleküle, bzw. Gramm-Ionen bezeichnet man als Konzentration.

Da das Wasser bei der Dissoziation in gleichviel Wasserstoff- und Hydroxylionen zerfällt, so kann man in der Gleichung an Stelle von $[\text{OH}']$ auch $[\text{H}']$ setzen und umgekehrt. Man kann also schreiben:

$$\begin{array}{ll} [\text{H}'] \cdot [\text{H}'] = 10^{-14}; & \text{oder } [\text{OH}'] \cdot [\text{OH}'] = 10^{-14}; \\ [\text{H}']^2 = 10^{-14}; & [\text{OH}']^2 = 10^{-14}; \\ [\text{H}'] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}. & [\text{OH}'] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}. \end{array}$$

Diese Gleichungen besagen, daß in 1 Liter Wasser von 22° C. 10^{-7} oder $\frac{1}{10000000}$ Gramm-Ionen Wasserstoff und 10^{-7} oder $\frac{1}{10000000}$ Gramm-Ionen Hydroxyl enthalten sind. Da das Gramm-Ion Wasserstoff = 1 g und das Gramm-Ion Hydroxyl = 17 g, so sind also in 1 Liter bei 22° C. $\frac{1}{10000000} \cdot 1$ g Wasserstoff und $\frac{1}{10000000} \cdot 17$ g Hydroxyl oder in 10000000 Liter Wasser 1 g Wasserstoff und 17 g Hydroxyl in Form von Ionen enthalten.

Reines Wasser reagiert neutral. Bei neutraler Reaktion sind also gleichviel H' - und OH' -Ionen vorhanden und zwar je 10^{-7} Gramm-Ionen im Liter.

Löst man in Wasser jedoch einen Stoff auf, der H' -Ionen abspaltet, so wird dadurch die Zahl der Wasserstoffionen im Wasser vermehrt und die Lösung sauer. Das Ionenprodukt $[\text{H}'] \cdot [\text{OH}']$ bleibt aber immer konstant, nämlich 10^{-14} . Wird nun aber die Zahl der H' -Ionen vermehrt, so muß infolgedessen eine Verminderung der OH' -Ionen eintreten. Demnach wird die Zahl der H' -Ionen größer ($>$) als 10^{-7} und die Zahl der OH' -Ionen kleiner ($<$) als 10^{-7} . In einer sauren Lösung ist also $[\text{H}']$ größer als 10^{-7} und $[\text{OH}']$ kleiner als 10^{-7} . In einer sauren Lösung beträgt also $[\text{H}']$ z. B. 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} usw. und $[\text{OH}']$ z. B. 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} usw.

Löst man in Wasser einen Stoff auf, der OH' -Ionen abspaltet, so wird dadurch die Zahl der OH' -Ionen vermehrt; die Lösung reagiert alkalisch. Infolge der Vermehrung der OH' -Ionen tritt eine Verminderung der H' -Ionen ein. In einer alkalischen Lösung ist demnach $[\text{H}']$ kleiner als 10^{-7} und $[\text{OH}']$ größer als 10^{-7} ; es beträgt also z. B. $[\text{H}']$ 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} usw. und $[\text{OH}']$ 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} usw.

In einer wässrigen Lösung sind also immer sowohl H' -Ionen als auch OH' -Ionen vorhanden, mag die Lösung neutral, sauer oder alkalisch reagieren. Die Reaktion wird nur bedingt durch die verschieden große Zahl von H' - und OH' -Gramm-Ionen. Man gibt deshalb die Reaktion einer Flüssigkeit, auch wenn sie alkalisch ist, durch die Zahl der Gramm-Ionen Wasserstoff je Liter an und bezeichnet diesen Wert als Wasserstoffionenkonzentration oder kurz als Wasserstoffzahl.

Nach einem Vorschlage von S. P. L. Sørensen drückt man die Gramm-Ionen Wasserstoff je Liter oder die Wasserstoffionenkonzentration durch ihren negativen Logarithmus aus; man nennt diese Zahl den Wasserstoffexponenten und schreibt dafür p_H . Es ist also bei: neutraler Reaktion $[H^+] = 10^{-7}$ und $p_H = 7$;¹⁾

saurer " $[H^+]$ größer als 10^{-7} und p_H kleiner als 7, also z. B. 6, 5, 4 usw.;²⁾

alkalischer " $[H^+]$ kleiner als 10^{-7} und p_H größer als 7, also z. B. 8, 9, 10 usw.³⁾.

Man kann ohne weiteres aus dem gegebenen Wasserstoffexponenten p_H die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ berechnen und umgekehrt.

Ist z. B. $p_H = 5,329$, so ist also $[H^+] = 10^{-5,329} = 10^{-6+0,671} = 10^{-6} \cdot 10^{0,671}$ ⁴⁾ $= 4,69 \cdot 10^{-6}$. Die Zahl 4,69 ergibt sich folgendermaßen: Setzt man $10^{0,671} = a$, so ist $\log a = \log 10^{0,671} = 0,671 \log 10$ ⁵⁾ $= 0,671$ ⁶⁾; demnach ist $a = 4,69$.

Ist $[H^+] = 4,3 \cdot 10^{-4}$, so ist $\log [H^+] = \log 4,3 + (-4) \cdot \log 10$ ⁷⁾ $= 0,6335 - 4 = -3,3665$. Nun ist aber $p_H = -\log [H^+]$; demnach ist $p_H = -(-3,3665) = 3,367$.

Im folgenden sei für Salzsäure und Natronlauge verschiedener Verdünnung $[H^+]$ und p_H angegeben:

	$[H^+]$	p_H		$[H^+]$	p_H
$\frac{n}{1}$ -HCl	0,80	0,10	$\frac{n}{1}$ -NaOH	$9,0 \cdot 10^{-14}$	14,05
$\frac{n}{10}$ -HCl	0,084	1,076	$\frac{n}{10}$ -NaOH	$8,6 \cdot 10^{-14}$	13,07
$\frac{n}{100}$ -HCl	0,0095	2,2022	$\frac{n}{100}$ -NaOH	$7,6 \cdot 10^{-13}$	12,12
$\frac{n}{1000}$ -HCl	$9,7 \cdot 10^{-4}$	3,013	$\frac{n}{1000}$ -NaOH	$7,4 \cdot 10^{-11}$	11,13
$\frac{n}{10000}$ -HCl	$9,8 \cdot 10^{-4}$	4,009			

- 1) $\log [H^+] = \log 10^{-7} = -7$
 $-\log [H^+] = 7$
 $-\log [H^+] = p_H$
 $p_H = 7$
- 2) $[H^+]$ größer als 10^{-7}
 $\log [H^+] = \log 10^{-7} + \log 10$
 $" " -7 \log 10$
 $" " -7$
 folglich $-\log [H^+]$ klein, als 7
 $-\log [H^+] = p_H$
 also p_H klein, als 7.
- 3) $[H^+]$ kleiner als 10^{-7}
 $\log [H^+] = \log 10^{-7} + \log 10$
 $" " -7 \log 10$
 $" " -7$
 folgl. $-\log [H^+]$ größer als 7
 $-\log [H^+] = p_H$
 also p_H größer als 7.

4) $a^m + n = a^m \cdot a^n$; also ist $10^{-6+0,671} = 10^{-6} \cdot 10^{0,671}$.

5) $\log a^m = m \cdot \log a$; folglich ist $\log 10^{0,671} = 0,671 \log 10$.

6) $\log 10 = 1$; somit ist $0,671 \cdot \log 10 = 0,671$.

7) $\log a \cdot b = \log a + \log b$; also ist $\log 4,3 \cdot 10^{-4} = \log 4,3 + \log 10^{-4} = \log 4,3 + (-4) \log 10$.

Die Reaktion einer Lösung, welche durch die freien Wasserstoffionen bewirkt wird, bezeichnet man als aktuelle oder aktive Azidität.

Davon verschieden ist die Titrationsazidität. Durch Titration der Säure mit irgend einer basischen Lösung, etwa Natronlauge, werden nicht nur die freien Wasserstoffionen bestimmt, sondern alle Wasserstoffionen, welche aus der vorhandenen Säure frei werden können, wenn diese vollständig in ihre Ionen zerfällt.

Angenommen, man habe $\frac{n}{1}$ -Salzsäure und $\frac{n}{1}$ -Essigsäure. Mißt man in beiden Lösungen die Wasserstoffionenkonzentration, so ergibt sich als $[H]$ für $\frac{n}{1}$ -Salzsäure 0,8 und für $\frac{n}{1}$ -Essigsäure $4,3 \cdot 10^{-3}$. In 1 Liter $\frac{n}{1}$ -Salzsäure sind also 0,8 g und in 1 Liter $\frac{n}{1}$ -Essigsäure $\frac{4,3}{1000} = 0,0043$ g ionisierter Wasserstoff vorhanden.

Titriert man hingegen die beiden Normalsäuren mit Natronlauge, so findet man, daß zur Neutralisation gleiche Mengen Natronlauge erforderlich sind. Es beruht dies darauf, daß zunächst die freien Wasserstoffionen mit Natronlauge neutralisiert werden. Dadurch aber wird das Gleichgewicht gestört, das zwischen dem ionisierten und nichtionisierten Teil der Säuren besteht, und es entstehen auf Kosten der undissoziierten Moleküle neue Wasserstoffionen. Diese werden vom Hydroxyl der hinzugefügten Natronlauge wieder fortgefangen; es bilden sich wieder neue nach; das geht so weiter, bis die letzte Spur Säure dissoziiert ist und keine neuen Wasserstoffionen mehr entstehen können. Da $\frac{n}{1}$ -Salzsäure und $\frac{n}{1}$ -Essigsäure je Liter die gleiche Menge an Gesamt-Säurewasserstoff enthalten, so benötigen sie zur Neutralisation die gleichen Mengen Natronlauge. Durch die Titration werden also nicht nur die von vornherein vorhandenen freien oder aktiven Wasserstoffionen, sondern alle Wasserstoffionen gemessen, welche überhaupt entstehen können.

Die Titration kann also nicht zur Bestimmung der aktuellen Azidität benutzt werden; hierzu bedient man sich der Indikatorenmethoden und der elektrometrischen Messung. Es seien hier nur die erstgenannten Verfahren beschrieben.

Herstellung des Bodenauszeuges zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (p_H).

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration eines Bodens erfolgt entweder in einem Auszug des Bodens mit normaler Kaliumchloridlösung oder in einem wässrigen Bodenauszug.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche¹⁾ schlägt die Messung im Kaliumchloridauszug vor. Es werden 100 g lufttrockener, auf 2 mm gesiebter Boden mit 250 ccm einer normalen (7,5%igen) Kaliumchloridlösung 1 Stunde lang geschüttelt. Hierauf filtriert man in einen gesäuberten, trockenen Erlenmeyerkolben. Beim Filtrieren bringt man möglichst viel Boden auf das Filter, um eine Reaktionsbeeinflussung (Pufferwirkung) durch das Filtrierpapier zu vermeiden; aus demselben Grunde schüttet man den ersten Anteil des Filtrates weg. Außerdem ist ein unnötig langes Stehenlassen an der Luft zu verhindern, um den Einfluß der Kohlensäure der Luft auszuschalten.

O. Arrhenius²⁾ empfiehlt die Herstellung von wässerigen Bodenauszügen und stellt diese in folgender Weise her: 20 g lufttrockener, auf 2 mm gesiebter Boden (von Sand wird mehr, von Torf weniger genommen) wird mit so viel Wasser übergossen, daß die über dem Boden stehende Flüssigkeitsschicht etwa das gleiche Volumen einnimmt wie die Bodenmenge. Dann wird 2—3 Mal durchgeschüttelt und über Nacht (12—24 Stunden) stehen gelassen. Es ist nicht ratsam, die Probe häufiger zu schütteln, da durch das Schütteln Aufschwemmungen entstehen, die sich danach schlecht filtrieren lassen. Zum Filtrieren muß gutes Filtrierpapier genommen werden. Um ein möglichst klares Filtrat zu erhalten und die Reaktionsbeeinflussung des Filtrierpapiers auszuschalten, bringt man beim Filtrieren sogleich möglichst viel Boden auf das Filter. Der erste Anteil des Filtrates wird fortgeschüttet.

Je nachdem man den Boden mit einer Kaliumchloridlösung oder mit Wasser ausschüttelt, erhält man eine verschiedene Wasserstoffzahl. Im letzteren Falle wird nur eine etwa vorhandene aktive Azidität bestimmt, während bei Verwendung des Kaliumchloridauszuges neben dieser auch die in dem betreffenden Boden latent vorhandene Austauschazidität gemessen wird. Es muß daher immer angegeben werden, ob der p_H -Wert eines Bodens im wässerigen oder Kaliumchloridauszug bestimmt wurde. Vergleichbar sind nur die p_H -Werte gleichartiger Bodenauszüge.

Um bei der kolorimetrischen Bestimmung eine möglichst scharfe Beurteilung des Farbtones zu ermöglichen, ist es wünschenswert, eine ungetrübte Lösung zu verwenden. Dies ist aber bei der Ausschüttelung mit Wasser meist nur schwer zu erreichen; die Filtrate sind sehr oft mehr oder weniger gelb gefärbt. Der Kaliumchlorid-

1) O. Lemmermann, Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung. 1924. Teil A. Bd. 3, S. 249.

2) O. Arrhenius, Bodenreaktion und Pflanzenleben 1922. Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig. Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung 1924. Teil A. Bd. 3, S. 129.

auszug hingegen ergibt ein klares Filtrat. Man kann aber auch die Trübung und Färbung von Filtraten optisch unschädlich machen, wie bei den nun folgenden kolorimetrischen Verfahren gezeigt werden soll.

Zur Bezeichnung des Reaktionszustandes hat der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche für die Kaliumchlorausschüttelung des Bodens folgende Reaktionsskala vorgeschlagen:

Reaktionsbezeichnung	pH-Zahl der KCl-Ausschüttelung
alkalisch	> 7,5
neutral	7,4—6,5
schwach sauer	6,4—5,3
sauer	5,2—4,6
stark sauer	4,5—4,1
sehr stark sauer	< 4,0

Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach dem kolorimetrischen Verfahren mit Hilfe von Testlösungen nach S. P. L. Sørensen¹⁾.

Verfahren: Die Grundlage des Indikatoren- oder kolorimetrischen Verfahrens besteht darin, daß viele organische Farbstoffe (Indikatoren) ihre Nüance mit der Wasserstoffionenkonzentration ändern. Man versetzt eine Reihe Lösungen (Standard- oder Testlösungen), deren Wasserstoffionenkonzentrationen bekannt sind, mit einem geeigneten Indikator; die Lösungen erfahren je nach ihrer Wasserstoffionenkonzentration eine verschiedene Färbung. Gleichzeitig versetzt man die zu messende Flüssigkeit mit demselben Indikator und vergleicht nun ihre Färbung mit jener der Standardlösungen. Die zu messende Flüssigkeit hat die gleiche Wasserstoffionenkonzentration wie jene Standardlösung, welche die gleiche Färbung besitzt.

Herstellung der Testlösungen: Zur Herstellung der Testlösungen dienen folgende Stammlösungen²⁾:

1. $\frac{n}{10}$ -Salzsäure.

2. $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

1) S. P. L. Sørensen, Biochem. Ztschr. 1909, Bd. 21, S. 131.

2) Die hier angeführten Stammlösungen genügen in den meisten Fällen zur Messung der Bodenreaktion.

3. Eine Lösung von 9,078 g primärem Kaliumphosphat = $\frac{1}{15}$ Gramm-Molekül KH_2PO_4 in 1 Liter Wasser. Man benützt das primäre Kaliumphosphat „nach Sörensen“ von C. A. F. Kahlbaum.

4. Eine Lösung von 11,876 g sekundärem Natriumphosphat = $\frac{1}{15}$ Gramm-Molekül $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1 Liter Wasser. Es wird das sekundäre Natriumphosphat „nach Sörensen“ von C. A. F. Kahlbaum angewandt. Das Sörensensche Salz enthält 2 Moleküle Wasser und ist als solches beständig, während das gewöhnliche Phosphat 6 Moleküle Wasser enthält und leicht verwittert.

5. Eine Lösung von $\frac{1}{10}$ -Gramm-Molekül sekundärem Natriumzitat in 1 Liter Wasser. Die Lösung wird hergestellt durch Auflösen von 21,008 g Zitronensäure, von C. A. F. Kahlbaum bezogen, in 200 ccm $\frac{n}{1}$ -Natronlauge und Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter.

Das zur Herstellung der Lösungen benutzte Wasser muß kohlen säurefrei sein. Man kocht zu diesem Zwecke destilliertes Wasser in einem alten, oft gebrauchten Glaskolben etwa 5 Minuten lang aus und läßt es unter kohlen säuresicherem Verschuß abkühlen. Dieser Verschuß wird dadurch bewirkt, daß man dem Kolben einen durchbohrten Gummistopfen aufsetzt, der in seiner Durchbohrung ein mit Natronkalk gefülltes Rohr enthält.

Die Prüfung des Wassers auf Kohlensäurefreiheit erfolgt nach L. Michaelis folgendermaßen: Man koche etwa 1 ccm „Lackmuslösung nach Kubel-Tiemann“ (bezogen von C. A. F. Kahlbaum) in einem Reagenzglas aus und gieße den Inhalt bis auf einen kleinen, den Wänden anhaltenden Rest in noch heißem Zustand weg. Dann fülle man etwa 10 ccm des zu prüfenden Wassers in das Reagenzglas. Die Färbung muß, wenn das Wasser Zimmertemperatur hat, blauviolett und nicht rotviolett oder gar rot sein.

Zur Herstellung der $\frac{n}{10}$ - und $\frac{n}{1}$ -Natronlauge benutzt man „Natriumhydroxyd aus Natrium“ von C. A. F. Kahlbaum. Die Lauge muß karbonatfrei sein. Das wird nach Sörensen auf folgende Weise erreicht: Man löst in einem engen, mit einem Glasstöpsel verschließbaren Glaszylinder 100 g Natriumhydroxyd in so viel Wasser (etwa 120 ccm) auf, daß noch reichlich Bodenkörper bleibt. In dieser Lauge ist Soda unlöslich und setzt sich nach wenigen Tagen ab. Dann nimmt man von der klaren Flüssigkeit mit Hilfe einer Pipette vor-

sichtig so viel heraus, als zur Herstellung der Lösungen erforderlich ist. Die Lauge wird gegen $\frac{n}{10}$ - bzw. $\frac{n}{1}$ -Salzsäure eingestellt.

Sämtliche Lösungen müssen kohlen säure sicher aufbewahrt werden, was am zweckmäßigsten in geräumigen Wulffschen Flaschen (Abb. 87) erfolgt. Die eine Öffnung der Flasche steht mit einem mit Natronkalk gefüllten Turm, die andere Öffnung mit einer Bürette mit automatischer Nullpunktseinstellung in Verbindung. Die Bürette ist oben durch ein Natronkalkrohr abgeschlossen, das beim Nichtgebrauch der Bürette durch einen Gummistopfen ersetzt wird. Die Füllung der Bürette erfolgt durch Einblasen von Luft mittels eines Ventilgummiballs, der mit dem Natronkalkturm verbunden ist. Beim Nichtgebrauch des Apparates wird die untere Öffnung des Trockenturmes mit einem Gummistopfen verschlossen.

Die Testlösungen werden in dem in der Tabelle auf S. 277 angegebenen Mengenverhältnis in peinlichst gesäuberte Reagenzgläser von möglichst gleichem Durchmesser gefüllt und nach ausreichender Durchmischung mit je 5 Tropfen Indikatorlösung versetzt und durch Umschütteln gemischt.

Indikatoren: Als Indikatoren dienen Bromphenolblau¹⁾, Methylrot, Bromthymolblau¹⁾ und Phenolrot¹⁾. Jeder Indikator ist nur innerhalb eines bestimmten p_H -Bereiches anwendbar; es ist dies das Bereich, innerhalb dessen der Indikator Farbenveränderungen zeigt. So zeigt z. B. der Indikator Bromphenolblau bei $p_H = 3,0$ eine gelbe und bei $p_H = 4,6$ eine blaue Farbe und dazwischen die verschiedensten Mischfarben von gelb und blau; außerhalb $p_H = 3$ und $p_H = 4,6$ sind keine Farbenveränderungen mehr wahrnehmbar. Die Wasserstoffexponenten $p_H = 3$ und $p_H = 4,6$ sind also die Grenzpunkte für die Wahrnehmbarkeit

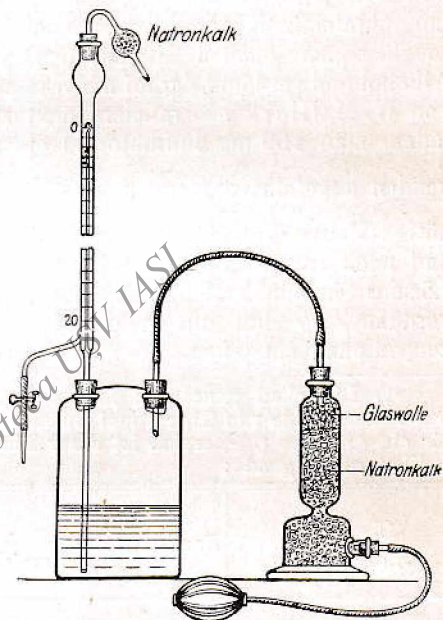


Abb. 87. Vorratsgefäß mit Bürette für die Stammlösungen.

1) Diese Indikatoren sind von W. M. Clark und A. Lubs eingeführt worden.

einer Farbenveränderung bei Bromphenolblau. Man nennt allgemein das Gebiet der Wasserstoffexponenten zwischen den beiden Grenzwerten das Umschlagsintervall oder Umschlagsgebiet des Indikators. Für Methylrot liegen die Grenzwerte zwischen $p_H = 4,2$ und $p_H = 6,3$, für Bromthymolblau zwischen $p_H = 6,0$ und $p_H = 7,6$ und für Phenolrot zwischen $p_H = 6,8$ und $p_H = 8,4$. Mit diesen Indikatoren reicht man im allgemeinen zur Bestimmung der Bodenreaktion aus¹⁾.

Die Indikatoren werden in Form von Lösungen angewandt, welche man folgendermaßen herstellt: Vom Methylrot löst man 100 mg in 300 ccm Alkohol auf und fügt 200 ccm Wasser hinzu. Von den Sulfophtaleinindikatoren Bromphenolblau, Bromthymolblau und Phenolrot löst man nach J. M. Kolthoff je 100 mg in 20 ccm warmem Alkohol und verdünnt darauf mit Wasser auf 100 ccm. Nach der Vorschrift von W. M. Clark neutralisiert man zunächst die Sulfonsäuregruppen, indem man 100 mg Indikator in einem Achatmörser mit den in folgenden angeführten Mengen $\frac{n}{20}$ -Natronlauge verreibt. Man gibt die nötige Menge Natronlauge zweckmäßig während des Verreibens nach und nach aus einer Bürette hinzu. Wenn alles gelöst ist, wird die Lösung in einem Meßkolben mit Wasser auf 250 ccm bzw. 500 ccm verdünnt, so daß die in der folgenden Tabelle angegebenen Konzentrationen entstehen.

1) Die oben genannten Indikatoren umspannen nur ein beschränktes p_H -Gebiet. Eine von Clark und Lubs angegebene Reihe schöner Indikatoren für ein größeres p_H -Bereich ist unter Einschluß der bereits oben angeführten Indikatoren folgende:

Chemische Bezeichnung	Handelsname	p_H -Bereich	Farbumschlag	$\frac{n}{20}$ -ccm-Natronlauge für 100 mg Indikator	Konzentration der Indikatorlösung
Thymolsulfophtalein	Thymolblau	1,2—2,8	rot-gelb	4,3	0,04%
Tetrabromphenolsulfophtalein	Bromphenolblau	3,0—4,6	gelb-blau	3,0	0,04%
Dimethylaminoazobenzol-o-karbonsäure	Methylrot	4,2—6,3	rot-gelb	—	0,02%
Dibromorthokresolsulfophtalein	Bromkresolpurpur	5,2—6,8	gelb-purpur	3,7	0,04%
Dibromthymolsulfophtalein	Bromthymolblau	6,0—7,6	gelb-blau	3,2	0,04%
Phenolsulfophtalein	Phenolrot	6,8—8,4	gelb-rot	5,7	0,02%
Orthokresolsulfophtalein	Kresolrot	7,2—8,8	gelb-rot	5,3	0,02%
Thymolsulfophtalein	Thymolblau	8,0—9,6	gelb-blau	4,3	0,04%

Die Indikatoren können von E. Merck in Darmstadt bezogen werden.

Indikator	$\frac{n}{20}$ - ccm - Natronlauge für 100 mg Indikator	Konzentration der Indikatorlösung
Bromphenolblau .	3,0	0,04%
Bromthymolblau .	3,2	0,04%
Phenolrot . . .	5,7	0,02%

Mischungsverhältnis der Testlösungen	pH	Indikator, Handelsname und chemische Bezeichnung	Farben- umschlag. pH - Bereich
4,75 ccm Zitrat + 5,25 ccm $\frac{n}{10}$ - HCl	3,53	Bromphenolblau = Tetrabrom- phenolsulfo- phthalein.	Von gelb über braunviolett nach blau. 3,0—4,6
5,0 " " + 5,0 " "	3,69		
5,5 " " + 4,5 " "	3,95		
6,0 " " + 4,0 " "	4,16		
7,0 " " + 3,0 " "	4,45		
8,0 " " + 2,0 " "	4,65		
9,0 " " + 1,0 " "	4,83		
9,5 " " + 0,5 " "	4,89		
10,0 " " + 0,0 " "	4,96		
9,5 " " + 0,5 " $\frac{n}{10}$ - NaOH	5,02	Methylrot = Dimethyl- aminoazobenzol- o-carbonsäure.	Von rot über orange nach gelb 4,2—6,3.
9,0 " " + 1,0 " "	5,11		
8,0 " " + 2,0 " "	5,31		
7,0 " " + 3,0 " "	5,57		
6,0 " " + 4,0 " "	5,97		
9,5 " KH_2PO_4 + 0,5 ccm Na_2HPO_4	5,59		
9,0 " " + 1,0 " "	5,91		
8,0 " " + 2,0 " "	6,24		
7,0 " " + 3,0 " "	6,47		
6,0 " " + 4,0 " "	6,64	Bromthymolblau = Dibrom- thymolsulfo- phthalein.	Von gelb über grün nach blau 6,0—7,6.
5,0 " " + 5,0 " "	6,81		
4,0 " " + 6,0 " "	6,98		
3,0 " " + 7,0 " "	7,17		
2,0 " " + 8,0 " "	7,38	Phenolrot = Phenolsulfo- phthalein.	Von gelb über rosa nach rot 6,8—8,4.
1,0 " " + 9,0 " "	7,73		
0,5 " " + 9,5 " "	8,04		

Ausführung: Man stellt sich zunächst einen Bodenauszug her und filtriert (s. S. 271 ff.). Alsdann führt man eine Vorprüfung aus, indem man je 10 ccm des Filtrates in 4 Reagenzgläser gibt und zu dem einen Reagenzglas Bromphenolblau, zum zweiten Methylrot, zum dritten Bromthymolblau und zum vierten Phenolrot und zwar je 5 Tropfen fügt. Angenommen, es färbt sich Bromphenolblau blau, Phenolrot und Bromthymolblau gelb, Methylrot aber orange; angenommen, es zeigen also

die ersten drei genannten Farbstoffe keine Mischfarbe¹⁾, wohl aber Methylrot, so liegt das p_H des Bodenausguges im Bereich des Methylrots. Es ist infolgedessen nicht nötig, sämtliche in der Tabelle auf S. 277 angegebenen Mischungen der Testlösungen herzustellen; es genügen vielmehr die dort angeführten Vergleichslösungen innerhalb des Methylrot-Bereiches. Bei einiger Übung wird man auf Grund der Mischfarbe die Reihe der Testlösungen noch weiter einschränken können.

Nun werden die Testlösungen in dem angegebenen Mischungsverhältnis in reine Reagenzgläser gefüllt und mit je 5 Tropfen Indikatorlösung (in unserem Fall Methylrotlösung) versetzt und gut gemischt. Gleichzeitig gibt man 10 ccm des Bodenfiltrates ebenfalls in ein gesäubertes, trockenes Reagenzglas und fügt 5 Tropfen der gleichen Indikatorlösung (Methylrot) hinzu und mischt gut durch. Unter den Testlösungen wird man nun eine Lösung finden, die mit dem Indikator (Methylrot) die gleiche Färbung zeigt wie die mit dem gleichen Indikator (Methylrot) versetzte Bodenlösung. Die Bodenlösung hat dann das gleiche p_H wie die farbengleiche Testlösung, deren p_H sich ohne weiteres aus der Tabelle ergibt.

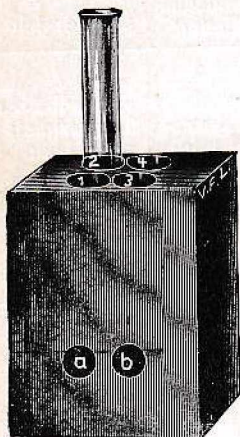


Abb. 88.
Zweilöchriger
Komparator,
von vorne gesehen.

Es ist besonders darauf zu achten, daß die zu untersuchende Bodenlösung gleichzeitig mit der gleichen Menge des Indikators versetzt wird wie die Testlösung. Die einzelnen Indikator-tropfen müssen gleich groß sein. Man gibt sie deshalb zweckmäßig nicht mit dem Tropfglas, sondern mit Hilfe einer kleinen, gleichmäßig tropfenden Pipette hinzu. Die Beobachtungen werden am besten sofort ausgeführt, da manche

Indikatoren bei längerem Stehen in ihrer Farbenintensität einbüßen. Die Reagenzgläser müssen den gleichen Durchmesser haben.

Sind die Bodenausschlämmungen trübe oder gefärbt, so muß die Eigenfarbe optisch unschädlich gemacht werden. Man bedient sich hierzu des Walpoleschen Prinzipes. Der dazu erforderliche einfache Apparat (Abb. 88) besteht aus einem Holzblock mit eingebohrten

1) Zur Erkennung der Farbe eines Indikators bei extrem saurer und bei extrem alkalischer Reaktion gibt man 10 ccm ungefähr $\frac{n}{2}$ -HCl in ein Reagenzglas und 10 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH in ein zweites Reagenzglas und versetzt beide Röhren mit je 5 Tropfen der Indikatorlösung.

Löchern, in welche die Reagenzgläser gesteckt werden, und den Gucklöchern a und b, durch welche man je zwei hintereinander stehende Gläser gleichzeitig durchblickt. An der Rückseite kann man eine Mattscheibe einsetzen. In das Loch 1 setzt man den mit Indikator versetzten Bodenauszug, in dem Loch 2 steht ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas. In das Loch 3 bringt man ein Röhrchen der mit Indikator versetzten Testlösung und in das Loch 4 ein Reagenzglas mit Bodenausschüttelung ohne Indikator; an Stelle des Indikators versetzt man mit 5 Tropfen Wasser. Die Hintereinanderschaltung ist aus der Abbildung zu ersehen.

Auf diese Weise hat man eine räumlich getrennte, optische Mischung des Indikators mit dem Farbstoff des Bodenauszuges erreicht. Nun hält man den Komparator mit der Mattscheibe gegen den Himmel und beobachtet von der anderen Seite her durch die Gucklöcher. Man wechselt die Testlösung im Loch 3 so lange aus, bis man die richtige Testlösung gefunden, d. h. Farbgleichheit erzielt hat. Der Bodenauszug hat dann das gleiche p_H wie diese Testlösung.

Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) nach dem kolorimetrischen Verfahren ohne Zuhilfenahme von Testlösungen nach L. J. Gillespie.¹⁾

Verfahren: Die Herstellung von Testlösungen ist zweifellos ziemlich zeitraubend. Es ist deshalb von Vorteil, die Wasserstoffionenkonzentration ohne Zuhilfenahme von Testlösungen zu bestimmen. Ein solches Verfahren wurde von L. J. Gillespie angegeben.

Man füllt in 18 Reagenzgläser von gleichem Durchmesser je 10 ccm Wasser; davon wird 9 Röhrchen eine saure, den übrigen 9 eine alkalische Reaktion erteilt. Die beiden Reihen von je 9 Reagenzgläsern werden nun hintereinander gestellt; zur vorderen sauren Reihe fügt man von rechts nach links eine steigende Tropfenanzahl des Indikators hinzu, so daß das erste Reagenzglas 1 Tropfen Indikatorlösung, das zweite Reagenzglas 2 Tropfen und schließlich das neunte Reagenzglas 9 Tropfen Indikatorlösung enthält. Die zweite alkalische Reihe versetzt man von links nach rechts mit einer steigenden Tropfenanzahl Indikator, so daß alle hintereinander gestellten Röhrchen insgesamt 10 Tropfen Indikator enthalten. Auf diese Weise erhält man, indem man durch die hintereinander gestellten Reagenzgläser sieht, Additionsfarben, welche die Farbenskala des betreffenden Indikators von der am stärksten saueren bis zu der am stärksten alkalischen Farbe durchlaufen. Jede Mischfarbe entspricht einem bestimmten p_H . So entspricht z. B. bei Methylrot

1) L. J. Gillespie, Soil science. 1920, Bd 9, S. 115,
O. Arrhenius l. c.

1 Tropfen alkalisch + 9 Tropfen sauer einem p_H von 4,05.

5 " " + 5 " " " p_H " 5,0.

9 " " + 1 " " " p_H " 5,95.

Man kann p_H nach einer von Gillespie angegebenen Formel berechnen. Danach ist

$$p_H = p_K + \log \frac{b_1}{b_2}$$

p_K ist eine für jeden einzelnen Indikator konstante Größe, der sog. Wendepunkt des Indikators und $\frac{b_1}{b_2}$ ist das Verhältnis der Tropfenzahl.

Für p_K gibt Gillespie für die einzelnen Indikatoren bei Zimmertemperatur folgende Werte an:

Indikator	p_K
Bromphenolblau	4,1
Methylrot	5,0
Bromkresolpurpur	6,3
Bromthymolblau	7,1
Phenolrot	7,7
Kresolrot	8,1
Thymolblau	8,8

Die Berechnung des p_H sei an einem Beispiel erläutert. Angenommen, es sei als Indikator Methylrot angewandt worden und das alkalische Röhrchen enthalte 3 Tropfen und das saure Röhrchen 7 Tropfen Indikator. Die Mischfarbe entspricht dann einem p_H von $5,0 + \log \frac{3}{7} = 5,0 + \log 3 - \log 7 = 5,0 + 0,4771 - 0,8451 = 4,632$.

Auf diese Weise wurden die in der Tabelle auf Seite 281 zusammengestellten p_H -Werte errechnet.

Ausführung: Will man nun das p_H eines Bodenauszuges messen, so füllt man davon 10 ccm in ein Reagenzglas, versetzt mit 10 Tropfen jenes Indikators, innerhalb dessen Bereiches das p_H des Bodenauszuges liegt (Vorprüfung s. Seite 277) und durchmischt gut.

Vorher hat man in der oben geschilderten Weise die beiden Reihen von je 9 Reagenzgläsern vorbereitet unter Zusatz einer steigenden Tropfenzahl jenes Indikators, innerhalb dessen Bereiches das p_H des Bodenauszuges liegt.

Die Reagenzgläser müssen gleichen Durchmesser haben. Die Indikatortröpfchen müssen gleich groß sein und werden am zweckmäßigsten aus einer kleinen Pipette hinzugegeben. Die Beobachtung erfolgt am besten sofort, da bei längerem Stehen sich die Farben ändern.

Tropfen- verhältnis Alkali Säure	pH für jedes Röhrchenpaar						
	Brom- phenol- blau	Methylrot	Brom- kresol- purpur	Brom- thymol- blau	Phenolrot	Kresolrot	Thymol- blau
1:9	3,1	4,05	5,3	6,15	6,75	7,15	7,85
1,5:8,5	3,3	4,25	5,5	6,35	6,95	7,35	8,05
2:8	3,5	4,4	5,7	6,5	7,1	7,5	8,2
3:7	3,7	4,6	5,9	6,7	7,3	7,7	8,4
4:6	3,9	4,8	6,1	6,9	7,5	7,9	8,6
5:5	4,1	5,0	6,3	7,1	7,7	8,1	8,8
6:4	4,3	5,2	6,5	7,3	7,9	8,3	9,0
7:3	4,5	5,4	6,7	7,5	8,1	8,5	9,2
8:2	4,7	5,6	6,9	7,7	8,3	8,7	9,4
8,5:1,5	4,8	5,75	7,0	7,85	8,45	8,85	9,55
9:1	5,0	5,95	7,2	8,05	8,65	9,05	9,75
Herstellung der sauren Reihe durch Zufügen von	1 ccm $\frac{n}{20}$ - HCl	1 Tropfen $\frac{n}{20}$ - HCl				1 Tropfen 2%ige KH ₂ PO ₄	
Herstellung der alkalischen Reihe durch Zufügen von	1 Tropfen starke NaOH						2 Tropfen starke NaOH

Die Eigenfarbe des Bodenauszugs schaltet man nach dem Walpole-
schen Prinzip (s. S. 278) dadurch aus, daß man hinter die alkalische
Reihe ein drittes Röhrchen mit Bodenauszug ohne Indikator bringt
und hinter den mit 10 Tropfen Indikator ver-
setzten Bodenauszug zwei mit Wasser gefüllte
Röhrchen stellt. Dadurch wird erreicht, daß
bei der Durchsicht das Licht gleichviel Glas,
Wasser, Indikator und eigengefärbte Lösung
durchleuchtet.

Zum Aufstellen der Röhrchen dienen zehn
Kästchen, welche man sich leicht selbst her-
stellen kann (Abb. 89 u. 90). Diese Kästchen
besitzen auf der Oberseite drei Löcher zum
Einstellen der Reagenzgläser; außerdem hat
die vordere und hintere Schmalseite eine Öffnung,
um die Reagenzgläser im durchfallenden Licht betrachten zu können. Das
Kästchen mit der Bodenlösung verschiebt man zwischen den übrigen
Kästchen solange, bis Farbgleichheit zwischen der zu prüfenden
Bodenlösung und einer der anderen Lösungen besteht. Das p_H der

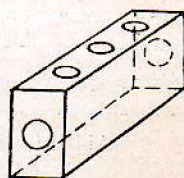


Abb. 89.
Kästchen zur Ausführung
der Methode
nach Gillespie.

Bodenlösung ist dann gleich dem p_H der betreffenden Mischfarbe und kann ohne weiteres aus der obigen Tabelle abgelesen werden.

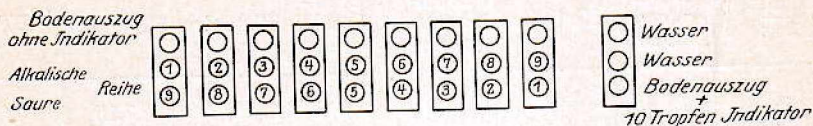


Abb. 90.

Schema der Apparatur für die Methode Gillespie.

Die Zahlen bedeuten die Anzahl zugesetzter Indikatortropfen.

Ist also z. B. bei Verwendung von Bromthymolblau die Färbung der Bodenlösung gleich der Mischfarbe vom Tropfenverhältnis $\frac{\text{Alkali}}{\text{Säure}} = \frac{7}{3}$, so beträgt das p_H der Bodenlösung = 7,5.

Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) nach dem kolorimetrischen Verfahren ohne Zuhilfenahme von Testlösungen mit dem Keilapparat von N. Bjerrum¹⁾-O. Arrhenius²⁾.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration beruht auf demselben Verfahren wie jene von Gillespie. Nur wird hier an Stelle der doppelten Reihe von Reagenzgläsern ein Doppelkeil angewandt.

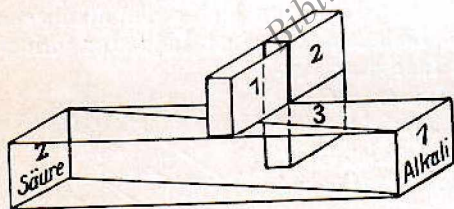


Abb. 91. Keilapparat.

Der Keilapparat³⁾ (Abb. 91) besteht aus einer Keilwanne, d. i. ein Glasgefäß von rechteckigem Grundriß, welches durch eine diagonale Glaswand in zwei Keile zerlegt ist. Jeder Keil wird mit der gleichen Wasser- und Indikatormenge (beispielsweise 150 ccm Wasser und 3 ccm Indikatorlösung)

gefüllt. Außerdem werden zum Inhalt des einen Keils einige Tropfen verdünnte Säure und zum Inhalt des anderen Keils einige Tropfen

1) N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. 1914, Bd. 21, Verl. F. Enke, Stuttgart.

2) O. Arrhenius l. c.

3) Derartige Keilapparate werden von Paul Altmann, Berlin NW. 6, Luisenstr. 47, sowie von F. und M. Lautenschläger, Berlin N. 39, Chausseestraße 92, in den Handel gebracht.

verdünnte Lauge hinzugefügt und gut vermischt. Dadurch erhält man in dem einen Keil die extreme Färbung des Indikators nach der sauren Seite und im anderen Keil die extreme Färbung des Indikators nach der alkalischen Seite hin. Es ist besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, daß jede Keilflüssigkeit bis in die Keilspitzen hinein gut durchmischt wird, was am zweckmäßigsten mit einem Glasstabe erfolgt. Infolge des Übereinandergreifens der beiden Keile kann man bei der Durchsicht ohne Unterbrechung sämtliche Übergangsfarben des betreffenden Indikators beobachten. Man kann also z. B. bei Verwendung von Methylrot sämtliche Mischfarben von gelb bis rot erhalten, entsprechend einem p_H von 4,2—6,3. Man verwendet jenen Indikator, innerhalb dessen Bereiches das p_H der Bodenlösung liegt, wovon man sich durch eine Vorprüfung überzeugt (s. Seite 277).

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Bodenlösung dient ein Glaskästchen (auch Reagenzglas). Die Bodenlösung wird mit so viel Indikatorlösung versetzt, daß die Konzentration des Farbstoffes die gleiche ist wie im Keil; man fügt also z. B. bei Anwendung von 15 ccm Lösung 0,3 ccm Indikatorlösung hinzu und mischt gut. Das mit der Bodenlösung gefüllte Gefäß wird in eine geeignete Vorrichtung über die Keilwanne gestellt (Abb. 91, 1) und solange mittels eines Rahmens seitlich verschoben, bis Farbgleichheit zwischen der zu untersuchenden Lösung und der Keilflüssigkeit eintritt. Zwei an der Vorderseite des Rahmens eingebaute Prismen vereinigen nebeneinander die beiden, das obere Gefäß und den Doppelkeil durchlaufenden Lichtstrahlen und erleichtern dadurch den Farbenvergleich der beiden Lösungen. Nach dem Indikatorzusatz läßt man nicht längere Zeit verstreichen, da sonst Farbänderungen eintreten.

Hat die zu untersuchende Lösung Eigenfarbe, was bei den meisten Bodenlösungen der Fall ist, so wird dieselbe nach dem Walpoleschen Prinzip ausgeschaltet. Man stellt zu diesem Zweck hinter den Keil ein Gefäß (3) von gleicher Größe wie das obere Gefäß 1 und füllt es mit der gleichen Menge Bodenlösung, aber ohne Indikatorzusatz; an Stelle der Indikatorlösung nimmt man die gleiche Menge Wasser. Ein weiteres Gefäß (2) von gleicher Größe wie die beiden anderen wird mit Wasser gefüllt und hinter das Gefäß 1 gestellt. So muß also sowohl der obere als auch der untere Lichtstrahl gleichviel Glaswände, Wasser, Indikator und eigengefärbte Lösung durchleuchten.

Es ist nun $p_H = p_K + \log \frac{b_1}{b_2}$, worin p_K der Wendepunkt des betreffenden Indikators und $\frac{b_1}{b_2}$ das Verhältnis der alkalischen zur sauren Flüssigkeitsschicht des Doppelkeiles ist. In der Mitte der Keilwanne

ist z. B. das Dickenverhältnis $= \frac{1}{1}$; demnach ist $\log \frac{1}{1} = 0$ und $p_H = p_K$. In der Mitte der Keilwanne ist also p_H gleich dem Wendepunkt des Indikators. Die Werte für die Wendepunkte der Indikatoren sind bekannt und auf S. 280 angegeben. Von der Mitte aus sind nach der sauren Seite hin Abzüge und nach der alkalischen Seite Zuschläge zum p_K -Wert des Indikators zu machen, entsprechend dem Dickenverhältnis der Keile ($\log \frac{b_1}{b_2}$). Diese Abzüge bzw. Zuschläge sind unabhängig vom Indikator; im folgenden seien sie für einige Dickenverhältnisse berechnet.

Dickenverhältnis der Keile $\left(\frac{\text{Alkalischer Keil}}{\text{Saurer Keil}} \right)$
und
Abzüge bzw. Zuschläge zum p_K -Wert des Indikators

$\frac{b_1 \text{ (Alkali)}}{b_2 \text{ (Säure)}}$	Abzug $\log \frac{b_1}{b_2}$	$\frac{b_1 \text{ (Alkali)}}{b_2 \text{ (Säure)}}$	Zuschlag $\log \frac{b_1}{b_2}$
1:9	— 0,95	5:5	± 0,00
1,5:8,5	— 0,75	6:4	+ 0,18
2:8	— 0,60	7:3	+ 0,37
3:7	— 0,37	8:2	+ 0,60
4:6	— 0,18	8,5:1,5	+ 0,75
5:5	= 0,00	9:1	+ 0,95

Man eicht ein für allemal den Doppelkeil, indem man in der Mitte der Keillänge die Marke 0 anbringt und dafür den dem benutzten Indikator entsprechenden Wert seines Wendepunktes sich eingesetzt denkt. Links und rechts davon werden die aus dem jeweiligen Dickenverhältnis der beiden Keile sich ergebenden p_H -Zuschläge bzw. Abzüge angeschrieben. Bei den in den Handel gebrachten Keilapparaten ist die Eichung bereits vorgenommen.

Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens.

Der salzsaure Bodenauszug gibt uns ein Bild über die Zusammensetzung des Bodens, verschafft uns einen Einblick in die in ihm stattfindenden chemischen Vorgänge und ermöglicht uns einen Vergleich der einzelnen Bodenarten. Er gibt uns aber nur ausnahmsweise Aufschluß über die für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe. Man mußte deshalb zur Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens andere Verfahren ausfindig machen, von denen die zur Zeit wichtigsten im folgenden angeführt sind. Es sei jedoch bemerkt, daß diese Methoden zum Teil noch des Ausbaues bedürfen und daß insbesondere die für die einzelnen Nährstoffe angegebenen Grenzzahlen durch weitere Untersuchungen noch gefestigt werden müssen. Die einzelnen Verfahren haben bisher noch nicht eine allgemeine Anerkennung gefunden; bezüglich der gegen sie gemachten Einwände sei auf die einschlägigen Fachzeitschriften¹⁾ verwiesen. In Anbetracht der Bedeutung aber, welche bereits die eine und andere Methode erlangt hat, ist es erforderlich, daß sich der Studierende damit vertraut macht.

Die erste Bedingung für das Gelingen einer Untersuchung zur Bestimmung des Düngungsbedürfnisses ist eine richtige Probeentnahme des Bodens; darüber sind auf Seite 219 nähere Angaben gemacht.

Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens für Stickstoff, Kali und Phosphorsäure mit Hilfe 1%iger Zitronensäure.

Man hat schon seit langer Zeit versucht, das Düngungsbedürfnis des Bodens mit Hilfe schwacher Lösungsmittel, insbesondere auch schwacher Zitronensäure, zu ermitteln. In neuerer Zeit wurde das Verfahren mit 1%iger Zitronensäure wieder aufgenommen.

Verfahren: Man schüttelt den Boden mit 1%iger Zitronensäure aus und bestimmt im Filtrat die gelösten Nährstoffe. Aus den ge-

1) Als Fachzeitschriften kommen in erster Linie in Betracht: Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung. Verlag Chemie G. m. b. H., Leipzig-Berlin. — Landwirtschaftl. Jahrbücher. Verlag Paul Parey, Berlin. — Die landwirtschaftl. Versuchsstationen. Verlag Paul Parey, Berlin. — Journ. f. Landwirtschaft. Verlag Paul Parey, Berlin. — Mitteil. d. Internat. Bodenkundlichen Gesellschaft Rom. (Bis 1924 Internat. Mitteil. für Bodenkunde. Verlag Franz Wunder, Berlin NW 23.) — Mitteil. d. Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft. Verlag Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft Berlin.

lösten Nährstoffmengen zieht man Rückschlüsse auf die Nährstoffbedürftigkeit des Bodens.

Dem Boden ist von vornherein eine der Kalkmenge entsprechende Menge Zitronensäure hinzuzusetzen.

Bei kalkreichen Böden ist die Methode nicht anwendbar, weil zur Umsetzung des überschüssigen Kalziumkarbonats zu große Mengen Zitronensäure erforderlich wären, wodurch eine starke Volumenvermehrung stattfinden würde. Geringe Mengen Kalziumkarbonat (1—2 %), schaden jedoch nicht, wenn sie vorher mit einer entsprechenden Menge Zitronensäure umgesetzt werden.

Ausführung: Der lufttrockene, auf 2 mm gesiebte Boden wird zunächst auf seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk untersucht (siehe Seite 239). Für je 1 g kohlensauen Kalk wird von vornherein 1,40 g Zitronensäure hinzugesetzt.

a) Bestimmung des in 1%iger Zitronensäure löslichen Stickstoffs¹⁾: Man wägt je 50 g lufttrockenen, auf 2 mm gesiebten Boden in zwei 500 ccm-Stohmannsche Flaschen, fügt die zur Umsetzung des Kalks erforderliche Menge Zitronensäure hinzu und füllt mit 1%iger Zitronensäure bis zur Marke auf. Als dann schüttelt man die Flaschen in dem bekannten Rotierapparat (s. S. 44) eine Stunde lang aus, läßt über Mittag oder Nacht stehen und schüttelt nochmals eine Stunde aus.

Der Inhalt beider Kolben wird in eine Flasche filtriert und vom Filtrat 800 ccm = 80 g Boden in einem Kjeldahlkolben unter Zusatz einiger Bimsteinstückchen über der Flamme eines Pilzbrenners bis auf etwa 20 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten gibt man 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure und einen Tropfen Quecksilber hinzu und verfährt genau wie bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl.

Die erhaltene Stickstoffmenge wird auf 1 kg trockenen Boden umgerechnet.

Nach J. König und J. Hasenbäumer ist ein Boden stickstoffbedürftig, wenn er in 1 kg weniger als 140—150 mg in 1%iger Zitronensäure löslichen Stickstoff enthält.

b) Bestimmung der in 1%iger Zitronensäure löslichen Phosphorsäure²⁾: Man verfährt zunächst genau nach a. Sodann werden 800 ccm des Filtrats in einer Porzellanschale bis auf etwa 100 ccm eingedampft, hierauf in eine Platinschale übergespült und vollständig zur Trockene verdampft. Danach zerstört man die Zitronensäure durch Veraschung des Trockenrückstandes über dem

1) J. König und J. Hasenbäumer, Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung, 1924, Teil B, Bd. 3, S. 497.

2) J. König und J. Hasenbäumer, l. c.

Pilzbrenner und macht die Kieselsäure unlöslich, indem man die Asche zweimal mit Salpetersäure zur Trockene eindampft. Alsdann nimmt man den Rückstand mit Salpetersäure und heißem Wasser auf, filtriert den Schaleninhalt durch ein 7 cm-Filter in ein 400 ccm-Becherglas und wäscht die Schale und das Filter mehrmals mit heißem Wasser aus. Im Filtrat wird die Phosphorsäure mit Molybdänlösung in bekannter Weise gefällt (s. S. 254).

Die erhaltene Phosphorsäuremenge in P_2O_5 wird auf 1 kg trockenen Boden umgerechnet.

Ein Boden ist phosphorsäurebedürftig, wenn in 1 kg nach J. König und J. Hasenbäumer weniger als 250 mg, nach O. Lemmermann¹⁾ weniger als 200 mg in 1%iger Zitronensäure lösliche Phosphorsäure (P_2O_5) enthalten sind.

c) Bestimmung des in 1%iger Zitronensäure löslichen Kalis²⁾: Man verfährt zunächst wie unter b angegeben, dampft also 800 ccm des Filtrats ein und verascht den Rückstand. Zur Abscheidung der Kieselsäure wird die Asche zweimal mit konzentrierter Salzsäure eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit etwa 1 ccm Salzsäure und heißem Wasser auf, filtriert den Schaleninhalt durch ein 7 cm-Filter in ein 400 ccm-Becherglas und wäscht die Schale und das Filter mehrmals mit heißem Wasser aus. Nun erhitzt man das Filtrat auf dem Drahtnetz zum Sieden und fällt die etwa vorhandene Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz 5—10 %iger Bariumchloridlösung. Findet augenscheinlich keine Ausfällung mehr statt, so stellt man das Becherglas auf das siedende Wasserbad und läßt den Niederschlag sich absetzen. Dann prüft man mit 1—2 Tropfen Bariumchloridlösung auf Vollständigkeit der Fällung. Hierauf läßt man auf etwa 70° abkühlen und fällt mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium. Nach mehrstündigem Stehen wird filtriert und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Danach verjagt man die Ammoniumsalze durch Erhitzen, löst den Rückstand in wenig heißem Wasser auf, filtriert durch ein 5 cm-Filter in eine Glas- oder Porzellanschale und scheidet das Kalium als Kaliumplatinchlorid oder als Kaliumperchlorat ab (s. S. 65 bzw. 68).

Die erhaltene Kalimenge in K_2O wird auf 1 kg trockenen Boden umgerechnet.

Nach J. König und J. Hasenbäumer scheint eine Menge von 160 mg in 1%iger Zitronensäure löslichem Kali (K_2O) in 1 kg Boden für die Versorgung der Kulturpflanzen auszureichen.

1) O. Lemmermann, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, 1925, Teil B, Bd. 4, S. 37; siehe auch O. Lemmermann und L. Fresenius, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung 1923, Teil A, Bd. 2, S. 363.

2) J. König und J. Hasenbäumer, l. c.

Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens für Kali- und Phosphorsäure nach H. Neubauer und W. Schneider¹⁾.

Verfahren: Man läßt in einer geringen Menge des zu prüfenden Bodens eine große Zahl Roggenpflanzen kurze Zeit wachsen. Aus der von den Pflanzen aufgenommenen Phosphorsäure- und Kalimenge kann man Rückschlüsse ziehen auf den Gehalt des Bodens an den beiden genannten Nährstoffen in wurzellöslicher Form.

Ausführung: Für die Ausführung der Methode gelten folgende Arbeitsvorschriften:

Der Sand für die Vegetationsversuche.

Als Hilfsmittel für die Vegetationsversuche dient möglichst reiner Quarzsand, sog. Glassand²⁾. Er wird mit Leitungswasser, das schließlich durch destilliertes Wasser verdrängt wird, gründlich gewaschen. Dabei werden alle leichter aufschwemmbar Teile möglichst entfernt. Nach dem Waschen wird der Sand getrocknet und im lufttrockenen Zustand angewandt.

Herrichtung des Saatgutes.

Als Saatgut dient Roggen. Brauchbar ist nur sorgfältig ausgelesenes, ganz unbeschädigtes, schweres Saatgut von etwa 40 g Tausendkorngewicht und möglichst hoher Triebkraft. Es wird zunächst mit Chlorphenolquecksilber, dem wirksamen Bestandteil des Uspuluns, gebeizt. Man stellt sich eine 0,1%ige Lösung von Chlorphenolquecksilber her. Dabei sind auf 1 g des Quecksilberpräparats etwa 0,3 g Natriumhydroxyd, entsprechend 7 cem normaler Natronlauge, zuzufügen. Man schüttet die Körner in die Beizflüssigkeit, die so reichlich zu bemessen ist, daß sie die Körner bedeckt, und läßt sie 1½ Stunden lang einwirken. Für 1 kg Körner genügt gerade 1 Liter Beizflüssigkeit. Man trocknet die Körner nun leicht mit Fließpapier ab und läßt sie etwa eine Woche lang in ganz dünner Schicht an der freien Luft liegen, ehe man die letzte Reinigung von nicht ganz einwandfreien Körnern und das Abzählen und Wägen vornimmt. Durch das Beizen verlieren die Körner etwas an Masse. Man kann also zufrieden sein, wenn dann ihr Tausendkorngewicht noch wenigstens 36 g beträgt. Allerdings sind schwerere Körner von etwa 40 g Tausendkorngewicht im gebeizten Zustande vorzuziehen. Man zählt von den Körnern so oft 100 Stück ab, als man braucht, wägt die Proben und hebt sie in mit der Gewichtsangabe versehenen Papierhüllen auf.

1) H. Neubauer und W. Schneider, Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung 1923. Teil A. Bd. 2, S. 329.

2) Am geeignetsten ist Hohenbockaer Glassand von den Prinzlich Schönburgschen Glassandwerken in Guteborn bei Ruhland (Oberlausitz).

Säen, Wachsenlassen und Ernten.

Als Versuchsgefäße dienen zylindrische Glasgefäße von 11 bis 11½ cm Durchmesser, also etwa 100 qcm Bodenfläche und etwa 7 cm Höhe (Abb. 92). Der zu prüfende Boden wird im lufttrockenen Zustande angewandt und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Man läßt den Boden nur soweit ohne Erwärmung trocknen, daß man ihn sieben kann. Zu starkes Trocknen ist zu vermeiden. Vor seiner Verwendung siebt man ihn unter Zerdrückung der Zusammenballungen durch ein 2 mm-Sieb, mischt ihn gut durch, breitet ihn in flacher Schicht aus und wägt unter Ausheben kleiner über die ganze Fläche verteilter Mengen genau 100 g ab. Es genügen für jede Bodenuntersuchung zwei Bestimmungen. Die abgewogene Bodenmenge vermischt man mit 50 g Sand und bringt die Mischung in das vorher gewogene Glasgefäß. Hierauf feuchtet man die Mischung mit etwa 20 cem destilliertem Wasser an und rührt gut durch, so daß das Gemisch eine gute krümelige Struktur erhält. Nachdem man die Boden-Sandmischung in gleichmäßig hoher Schicht ausgebreitet hat, bringt man 180 g trockenen Sand darauf und feuchtet gleichmäßig mit etwa 40 cem Wasser an.

Nun werden mit Hilfe eines zugespritzten Glasstabes über die ganze Oberfläche des Gefäßes gleichmäßig verteilt, 100 Pflanzstellen markiert und in diese mit Hilfe einer langen Pinzette die Körner, mit der Basis (dem Keimling) nach unten, leicht eingedrückt.

Schließlich werden noch 70 g trockener Sand darauf geschüttet und dieser mit 20 cem Wasser gleichmäßig befeuchtet, so daß die Menge von Boden und Sand insgesamt 400 g und die hinzugefügte Wassermenge insgesamt 80 cem beträgt. Die so beschickten Glasgefäße werden nun gewogen; das Gewicht wird aufgeschrieben. Hierauf werden die Gefäße mit einer Glasplatte bedeckt und in einem Raume mit 20° Zimmertemperatur am Fenster aufgestellt. Die Temperatur von 20° darf nicht stark unter- und überschritten werden. Sind die Pflänzchen so weit entwickelt, daß sie anfangen, gekrümmt am Deckel entlang zu wachsen, so wird dieser entfernt. Das verdunstete Wasser wird mit einer Spritzflasche täglich ein- bis zweimal gewichtsmäßig ergänzt.

Die Ernte geschieht am 18. Tage nach der Einsaat wie folgt: Durch Klopfen an den Gefäßwandungen wird der Inhalt aufgelockert und es gelingt dabei meist, die ganze Masse auf einmal aus dem Gefäß herauszuheben. Man bringt sie dann auf ein Sieb von etwa

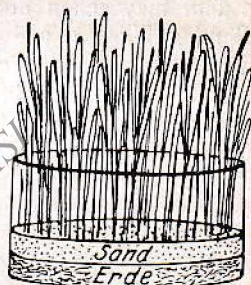


Abb. 92.

Neubauerschale
mit Roggenkeimlingen.

26 cm Durchmesser, $7\frac{1}{2}$ cm Wandhöhe und 1 mm Lochweite. Die Sprosse werden möglichst mit der Hand zusammengefaßt und dann läßt man etwas von der Seite her unter langsamem Drehen in mäßigem Strahle Leitungswasser auf den Sand fließen, bis die Körner und ein Teil der Wurzelmasse vollkommen freigelegt sind. Nun läßt man abtropfen, bringt die Pflanzen mit der noch anhaftenden Erde auf einen flachen Teller, schneidet mit einer Schere die Sprosse unmittelbar unter den Fruchthülsen ab und legt sie in einen tiefen Teller. Auf diesem werden sie ein- bis zweimal mit destilliertem Wasser rasch abgespült, um alles Leitungswasser und anhaftenden Sand zu entfernen. Durch Zählen der Sprosse überzeugt man sich, daß nur einzelne Körner nicht aufgegangen sind. Man erhält unter normalen Verhältnissen 95 bis 100 Pflanzen und diese Schwankungen sind ohne störenden Einfluß auf das Ergebnis. Die Wurzeln werden wieder auf das Sieb, von dem inzwischen der Sand fortgespült ist, gebracht und jetzt durch fließendes Wasser von der anhaftenden Erde möglichst vollständig befreit. Handelt es sich um schwerere Böden, so empfiehlt es sich, die Erde kurze Zeit in Wasser aufweichen zu lassen. Alles Reiben ist zu vermeiden, weil dabei die feinen Würzelchen zerrissen werden und verloren gehen. Man kommt mit etwas Geduld zum Ziel, wenn man das Wurzelnetz durch Drehen und Wenden von allen Seiten dem Wasserstrahl aussetzt und die dichten Strähnen vorsichtig auseinanderzupft. Das ausgewaschene Wurzelnetz bringt man auf einen Teller und sammelt auf dem Sieb etwa losgelöste Wurzelteilchen und Hülsen, sowie die etwa ungekeimt gebliebenen Körner, die zu der Wurzelmasse hinzugefügt werden. Die gereinigten Wurzeln werden dann ebenso wie die Sprosse mit destilliertem Wasser behandelt und sind jetzt analysenfertig.

Als Grundlage für die Berechnung der Menge an Pflanzennährstoffen, welche die geprüften Böden und etwa zugesetzte Düngemittel den Pflanzen liefern, dienen blinde Versuche nur in 400 g Sand, mit 80 g Wasser angefeuchtet und feucht erhalten, aber ohne jeden weiteren Zusatz. Wegen ihrer besonderen Wichtigkeit sind diese blinden Bestimmungen mindestens vierfach auszuführen und von Zeit zu Zeit zu wiederholen.

Die Bestimmung von Kali und Phosphorsäure in der Ernte.

Die Erntesubstanz wird zunächst verascht. Zu diesem Zweck bringt man die feuchte Substanz, die Wurzeln zu unterst, die Sprosse darüber, in eine 100 ccm fassende Platinschale, gibt etwas Kalk (ungefähr 15 ccm gesättigtes Kalkwasser) hinzu, um Phosphorsäureverluste beim darauffolgenden Veraschen zu vermeiden, und erhitzt über einem Pilzbrenner. Bei Steigerung der Hitze werden die Körnerreste vom

Wasserdampf mit knackendem Geräusch zersprengt, doch wird jedes Herausschleudern durch die darüber liegenden Sprosse verhindert. Wenn man die Wurzeln gesondert veraschen will, tut man gut, die Körnerhülsen zu zerschneiden. Man vermeide tunlichst, daß Teile der Sprosse beim Verkohlen am oberen Teil der Schalenwand festbacken, drückt die Masse von Zeit zu Zeit etwas zusammen und vollendet die Veraschung bei bedeckter Schale, indem man die Hitze nur bis zu kaum sichtbarer Rotglut des Schalenbodens steigert. Bei den blinden Bestimmungen muß man sich besonders vor zu starkem Erhitzen hüten.

Nun wird die erhaltene Rohasche von Erde, Sand und Kieselsäure befreit. Zu diesem Zweck feuchtet man sie mit etwa 30 ccm Wasser an, versetzt sie mit 3 ccm 25 % iger Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade ein. Nach dem Eindampfen läßt man die Schale noch eine Weile auf dem Wasserbade stehen, um die Abscheidung der Kieselsäure möglichst vollständig zu machen, nimmt den Rückstand mit etwa 1 ccm 25 % iger Salzsäure und wenig heißem Wasser auf und setzt die Schale noch wenigstens 5 Minuten auf das Wasserbad, um alle löslichen Bestandteile wieder in Lösung zu bringen. Nun filtriert man durch ein 7 cm-Filter unter mehrmaligem Ausspülen der Schale. Das Filtrat fängt man in einer kleinen Glas- oder Porzellanschale auf. Nach dem Filtrieren setzt man den Trichter mit dem Filter auf einen 125 ccm-Meßkolben, wäscht mit wenig heißem Wasser aus und bedeckt den Trichter mit einem Uhrglas. Um die letzten Reste Kieselsäure abzuscheiden, dampft man das Filtrat auf dem Wasserbade noch einmal zur Trockene ein, nimmt den Rückstand wieder mit wenig heißem Wasser und 3—4 Tropfen 25 % iger Salzsäure auf, läßt wieder einige Zeit auf dem Wasserbade stehen und filtriert durch das schon einmal benutzte Filter in den 125 ccm-Meßkolben. Nun wäscht man Schale und Filter mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat zuletzt nicht mehr sauer reagiert; dabei muß im Kolben noch mehrere Kubikzentimeter Platz bleiben, um die nun folgende Fällung der Phosphorsäure vornehmen zu können.

Die zur Phosphorsäurefällung nötige Kalkmilch¹⁾ stellt man durch Übergießen von reinem, aus Marmor gewonnenem Kalziumoxyd her. Man läßt in einem nicht zu kleinen Gefäß die Kalkmilch mehrmals absitzen und gießt die überstehende Flüssigkeit wiederholt ab, um kleine etwa vorhandene Mengen von Alkalien zu entfernen. Die Kalkmilch muß auch kieselsäure- und phosphorsäurefrei sein.

1) Kalkmilch ist die wässrige Aufschlämmung von Kalziumhydroxyd und stellt eine milchweiße Flüssigkeit dar. Die nach dem Absetzen des nicht gelösten Kalziumhydroxyds überstehende klare Flüssigkeit ist gesättigtes Kalkwasser.

In das 125 ccm-Kölbchen bringt man nun ein kleines Stückchen Phenolphthaleinpapier und setzt solange Kalkmilch hinzu, bis das Papier sich rot färbt und die Färbung auch deutlich in die Flüssigkeit übergeht. Dann ist alle Phosphorsäure als Kalziumphosphat ausgefällt. Nun wird der Kolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trockenes 9 cm-Filter in einen trockenen Filtrierstutzen filtriert (ohne etwa das Filter und Kölbchen nachzuwaschen). Das Filtrat dient zur Kali-, der Rückstand zur Phosphorsäurebestimmung.

Kalibestimmung: Vom Filtrat werden 100 ccm in ein zweites 125 ccm-Kölbchen pipettiert, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, auf dem Drahtnetz über der Flamme eines Pilzbrenners zum Sieden erhitzt und zur Fällung der Schwefelsäure tropfenweise mit etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm 10%iger Bariumchloridlösung versetzt. Den Niederschlag läßt man auf dem siedenden Wasserbade sich absetzen; dann prüft man mit 1—2 Tropfen Bariumchloridlösung auf Vollständigkeit der Fällung, läßt abkühlen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert durch ein kleines Filter in einen Filtrierstutzen. Vom Filtrat mißt man 100 ccm in eine Porzellan- oder Glasschale und scheidet das Kalium in bekannter Weise mit etwa 3—4 ccm 20%iger Überchlorsäure als Kaliumperchlorat ab. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3399 erhält man das Gewicht der entsprechenden Menge an K_2O . Infolge der im Verlaufe der Analyse vorgenommenen Verdünnungen ist diese K_2O -menge in $\frac{100}{125} \cdot \frac{100}{125} = \frac{16}{25}$ der gesamten Pflanzensubstanz enthalten; man muß also die gefundene Kalimenge mit $\frac{25}{16}$ multiplizieren, um die in der gesamten Ernte enthaltene Kali(K_2O)-menge zu finden¹⁾.

Phosphorsäurebestimmung: Der Trichter mit dem Kalkniederschlag wird nach dem Abtropfen der Lösung wieder auf das erste 125 ccm-Meßkölbchen gesteckt. Nun läßt man aus einer Pipette mit enger Öffnung 5 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 langsam rings auf das Filter laufen und die Säure zur Lösung des Niederschlages im Kolben und auf dem vollgesaugten Filter etwa eine halbe Stunde lang einwirken. Dann spült man mit etwas heißem Wasser nach. Nun bringt man den Trichter mit dem Filter vorsichtig, damit kein Tropfen verloren geht, über ein 250 ccm-Becherglas, schwenkt die Flüssigkeit im Kölbchen um und gießt sie langsam nochmals durch das Filter, auf diese Weise die letzten Reste des Niederschlages in Lösung bringend. Man spült nun das Kölbchen mit

1) H. Neubauer bestimmt das Kalium nach der von ihm modifizierten Finkenerschen Methode.

heißem Wasser aus und wäscht das Filter gründlich nach, bis die letzten Reste des Filtrates nicht mehr sauer reagieren. Alsdann fällt man die Phosphorsäure nach v. Lorenz. Zu diesem Zweck dampft man die stark verdünnte Lösung im Becherglas bis auf 20 ccm ein, setzt 20 ccm einer Mischung von Salpetersäure mit dem spezifischen Gewicht 1,20 und konz. Schwefelsäure im Verhältnis von 24 Raumteilen zu 1 Raumteil hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden, schwenkt zum Ausgleich von Überhitzungen um, fügt sofort 40 ccm Sulfat-Molybdänlösung (siehe S. 40 Anmerkung) hinzu und verfährt weiter, wie auf S. 39 ff. angegeben ist.

Nach der v. Lorenzschen Methode muß die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit ein Volumen von 20 ccm einnehmen. Es ist nun einfacher, statt auf 20 ccm auf 20 g einzudampfen. Man tariert deshalb vorher das leere Becherglas und engt die Flüssigkeit auf das gewünschte Gewicht ein. War etwas zu weit eingedampft worden, so tröpfelt man die nötige Menge Wasser hinzu.

Das Gewicht des Molybdänniederschlags wird mit dem Faktor 0,03270 multipliziert, um das Gewicht der ihm entsprechenden Menge P_2O_5 zu erhalten. Man erhält auf diese Weise das Gewicht der Phosphorsäure in der Ernte. Eine Verringerung der Substanzmenge, wie beim Kali, hat bei der Phosphorsäure im Laufe des analytischen Verfahrens nicht stattgefunden.

Berechnung.

Es wird berechnet, wieviel Milligramm Phosphorsäure und Kali aus 100 g trockenem Boden entnommen werden. Die beim blinden Versuche sich ergebenden Zahlen werden davon in Abzug gebracht. Die Berechnung sei an einem Beispiele erläutert:

Blinde Bestimmung:

400 g Sand, 80 g Wasser, 18 Tage Vegetationszeit.

Versuch a) 100 Roggenkörner wiegen 3,624 g (und liefern 96 Pflanzen).

In der Ernte sind enthalten 17,61 mg K_2O und 22,49 mg P_2O_5 .

Versuch b) 100 Roggenkörner wiegen 3,625 g (und liefern 97 Pflanzen).

In der Ernte sind enthalten 18,81 mg K_2O und 22,27 mg P_2O_5 .

Also liefert 1 g Körner:	mg K_2O	mg P_2O_5
Versuch a)	4,859	6,206
b)	5,189	6,143
im Mittel	5,024	6,174

Bodenprüfung mit Roggenkörnern derselben Art:

100 g Boden, 300 g Sand, 80 g Wasser, 18 Tage Vegetationszeit.

Versuch a) 100 Roggenkörner wiegen 3,606 g (und liefern 99 Pflanzen).

In der Ernte sind enthalten 62,42 mg K_2O und 38,80 mg P_2O_5 .
Davon sind auf Grund der blinden

Bestimmung für 3,606 g Körner
abzuziehen 18,12 mg K_2O und 22,26 mg P_2O_5 .
Also stammen aus dem Boden 44,30 mg K_2O und 16,54 mg P_2O_5 .

Versuch b) 100 Roggenkörner wiegen 3,610 g (und liefern 99 Pflanzen).

In der Ernte sind enthalten 62,90 mg K_2O und 38,30 mg P_2O_5 .
Davon sind auf Grund der blinden

Bestimmung für 3,610 g Körner
abzuziehen 18,14 mg K_2O und 22,29 mg P_2O_5 .
Also stammen aus dem Boden 44,76 mg K_2O und 16,01 mg P_2O_5 .

Im Mittel der beiden Versuche a und b stammen aus dem Boden
44,53 mg K_2O und 16,28 mg P_2O_5 .

Angenommen, die Bodenprobe enthalte 3,50% Wasser, so sind
die Werte noch mit $\frac{100}{96,50}$ zu multiplizieren.

Also haben 100 g wasserfreier Boden den jungen Pflanzen geliefert 46,1 mg K_2O und 16,9 mg P_2O_5 .

Nach H. Neubauer müssen auf Grund der bisherigen Erfahrung die Roggenpflänzchen aus einer Menge Boden, die 100 g wasserfreiem Boden entspricht, bestimmte Mindestmengen an Kali und Phosphorsäure entnehmen können, ehe der Boden als genügend versorgt gelten kann. Diese Grenzwerte stehen noch nicht ganz fest. H. Neubauer nimmt bei einer mittleren Tiefe der Ackerkrume von 20 cm einstweilen für die einzelnen Pflanzen zur Erzielung von Höchsternten folgende Mindestmengen als Grenzwerte an:

Pflanze	mg K_2O	mg P_2O_5
Gerste	14	6
Hafer	17	6
Weizen	15	8
Roggen	17	8
Rotklee	25	8
Kartoffeln	37	9
Zuckerrüben	33	10
Futterrüben	47	12
Raps	18	15
Luzerne	35	15

Die Grenzzahlen gelten nur für eine 20 cm tiefe Ackerkrume und nehmen keine Rücksicht auf den Untergrund. Ist die Krume tiefer und kann der Untergrund beachtenswerte Nährstoffmengen beisteuern, so genügen niedrigere Grenzzahlen.

Die Neubauerschen Grenzzahlen sind aus den Nährstoffmengen abgeleitet, welche durch Höchsternten dem Boden entzogen werden. Zur Berechnung wurden die folgenden Erträge bzw. entzogenen Nährstoffmengen zugrunde gelegt:

Ertrag in dz je ha	Nährstoffentzug ¹⁾ in kg je ha	
	Kali (K_2O)	Phosphorsäure (P_2O_5)
Gerste (Korn)	35	35
Hafer „	40	35
Weizen „	40	50
Roggen „	35	50
Rotkleeheu	80	50
Kartoffeln (Knollen) . .	320	55
Zuckerrüben (Wurzeln) .	400	60
Futterrüben „	800	70
Raps (Samen)	35	90
Luzerneheu	140	90

Die Berechnung der Grenzzahlen geschieht in folgender Weise:
1 Hektar Boden in Ackerkrumtiefe wiegt durchschnittlich 3000000 kg.

Bei der Neubauermethode werden angewandt 100 g Boden.

Folglich entsprechen 30 kg K_2O bzw. 30 kg P_2O_5 je Hektar (= 3000000 kg Boden) 1 mg K_2O bzw. 1 mg P_2O_5 je 100 g Boden.

Rein rechnerisch würde also jedes nach der Neubauermethode aufgenommene Milligramm K_2O bzw. P_2O_5 , auf das freie Feld übertragen, 30 kg K_2O bzw. 30 kg P_2O_5 je ha bedeuten.

Nun wird aber der Boden im Freilande von den Wurzeln nicht so ausgiebig durchdrungen und infolgedessen auch nicht so erschöpft wie in den Glasschalen. H. Neubauer nimmt an, daß im freien Felde nur der fünfte Teil jener Nährstoffmenge aufgenommen wird, welche in den Schalen von den Wurzeln gelöst wird.

1) Hier sind die Kali(K_2O)- bzw. Phosphorsäure(P_2O_5)-Mengen angeführt, welche durch die angegebenen Erträge an Korn, bzw. Knollen, bzw. Wurzeln, bzw. Samen nebst den dazu gehörigen, hier nicht angegebenen Erträgen an Stroh bzw. Kraut dem Boden entzogen werden.

Jedes nach der Neubaueremethode aufgenommene Milligramm K_2O bzw. P_2O_5 entspricht somit 6 kg aufnehmbarem K_2O bzw. P_2O_5 im Freilande.

Sind nun z. B. bei Futterrüben zur Erzielung von Höchsterten 280 kg K_2O und 70 kg P_2O_5 je ha erforderlich, so muß der Boden nach der Neubaueremethode $\frac{280}{6} = \text{rund } 47 \text{ mg } K_2O$ und $\frac{70}{6} = \text{rund } 12 \text{ mg } P_2O_5$ enthalten.

Zur Erzielung einer Höchsterte von 800 dz je ha Futterrüben sind also die Grenzwerte nach der Neubaueremethode 47 mg K_2O und 12 mg P_2O_5 .

Enthält ein Boden die als Grenzwerte für die einzelnen Pflanzen angegebenen Nährstoffmengen nicht, so muß er durch Düngung dementsprechend angereichert werden, sofern der Boden auf Grund seiner sonstigen Beschaffenheit und der klimatischen Verhältnisse, namentlich der Wasserversorgung, Höchsterten liefern kann. Ist der Boden für Höchsterten jedoch nicht geeignet, so ist die Nährstoffzufuhr durch Düngung dementsprechend niedriger zu halten.

Angenommen, ein Boden soll mit Futterrüben bestellt werden und er enthält nach Neubauer 12 mg K_2O . Zur Erreichung einer Ernte von 800 dz je ha wäre eine Kalimenge von 280 kg K_2O je ha notwendig. Sind aber dem Boden nicht 800, sondern nur 700 dz je ha zuzutrauen, so sind nicht 280, sondern $\frac{7}{8} \cdot 280 = 245 \text{ kg } K_2O$ je ha erforderlich. Werden außerdem noch 200 dz je ha Stalldünger gegeben und damit rund 45 kg K_2O zugeführt, so muß der Boden $245 - 45 = 200 \text{ kg } K_2O$ enthalten. Nun enthält aber der Boden auf Grund der Neubaueremethode bereits 12 mg, entsprechend $6 \cdot 12 = 72 \text{ kg } K_2O$ je ha. Folglich sind durch Düngung noch zu decken $200 - 72 = 128 \text{ kg } K_2O$ je ha. Da die Kalisalze nur zu etwa 60% ausgenutzt werden, so sind $\frac{100}{60} \cdot 128 = \text{rund } 200 \text{ kg } K_2O$ oder 5 dz 40%iges Kalisalz nötig.

Bei der Phosphorsäure empfiehlt es sich, durch Düngung eine Anreicherung des Bodens auf 8 mg im Sinne der Neubaueremethode anzustreben, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Pflanzen in einer Vegetationszeit von leicht löslicher Düngerphosphorsäure nur 15 bis 20% aufnehmen. Was Rüben, Raps und Luzerne anbelangt, deren Phosphorsäure-Grenzzahlen höher als 8 mg sind, so muß erst die weitere Forschung ergeben, ob auch bei diesen anspruchsvollen Pflanzen der Boden durch Düngung auf die entsprechenden Grenzzahlen aufzufüllen ist oder ob man hier mit geringeren Zuschüssen auskommt.

Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens für Stickstoff, Kali und Phosphorsäure nach E. A. Mitscherlich¹⁾.

Verfahren: Besteht in einem Boden Mangel an einem Nährstoff, so wird durch Zufuhr dieses Nährstoffes der Ertrag gesteigert. Die durch die Zufuhr einer bestimmten Nährstoffmenge herbeigeführte Ertragssteigerung ist um so größer, je steigerungsfähiger die Ernte auf dem betreffenden Boden noch ist, d. h. je mehr noch am Höchstertag fehlt. Die zweiten 20 kg Stickstoff z. B. erhöhen auf einem stickstoffhungrigen Boden den Ertrag weniger als die ersten 20 kg Stickstoff und die dritten 20 kg Stickstoff wiederum weniger als die zweiten 20 kg usw. Mit anderen Worten, je mehr wir uns durch die Stickstoffdüngung dem Höchstertag nähern, desto geringer ist die durch die gleiche Stickstoffzufuhr erzeugte Ertragssteigerung. Das gilt für jeden anderen Nährstoff und Wachstumsfaktor. Nach E. A. Mitscherlich steigt mit der Größe eines Wachstumsfaktors (x) der Pflanzen-ertrag (y) proportional dem am Höchstertag (A) fehlenden Ertrag ($A - y$). Kleidet man diesen Satz in eine mathematische Gleichung, so ist:

$$\frac{dy}{dx} = (A - y) \cdot c$$

Das ist der mathematische Ausdruck des Mitscherlichschen Gesetzes, wenn der Zuwachs des Wachstumsfaktors unendlich klein $= dx$ und infolgedessen auch die Ertragssteigerung unendlich klein $= dy$ ist. Diesen Weg, zunächst mit unendlich kleinen Änderungen zu rechnen, schlägt der Mathematiker und Physiker immer ein, wenn er einen Naturvorgang genau fassen will. Beträgt der Zuwachs des Wachstumsfaktors nun aber $= x$, so wird der obige Ausdruck auf Grund einer rein mathematischen Ausrechnung (Integration) zu:

$$\log(A - y) = \log A - c \cdot x$$

c ist eine für jeden Wachstumsfaktor charakteristische konstante Zahl. Diese Konstante bezeichnet E. A. Mitscherlich als den Wirkungswert oder Wirkungsfaktor des Wachstumsfaktors. Jeder Wachstumsfaktor hat also seinen eigenen Wirkungsfaktor. Es gibt also einen Wirkungsfaktor des Stickstoffs, einen Wirkungsfaktor des Kalis, einen Wirkungsfaktor der Phosphorsäure, einen Wirkungsfaktor des Lichtes, des Wassers usw. Für die einzelnen Nährstoffe hat Mitscherlich auf Grund seiner Versuche folgende Wirkungsfaktoren ermittelt:

1) E. A. Mitscherlich, Die Bestimmung des Düngerbedürfnisses des Bodens. 2. Aufl. Berlin 1925. Verlag von Paul Parey.

Wirkungsfaktor für 1 dz je ha Nährstoff.

$$\text{Stickstoff (N)} = 0,122$$

$$\text{Kali (K}_2\text{O)} = 0,93^1)$$

$$\text{Phosphorsäure (P}_2\text{O}_5) = 0,60$$

Von den drei Nährstoffen hat also Kalium den größten und Stickstoff den kleinsten Wirkungsfaktor; der Wirkungsfaktor der Phosphorsäure ist kleiner als der des Kalis, aber immer noch bedeutend größer als der des Stickstoffs. Das bedeutet, daß von Stickstoff bedeutend größere Mengen erforderlich sind als von Phosphorsäure oder gar von Kali, um den Höchstertrag zu erreichen. Der Wirkungsfaktor eines Nährstoffs ist unabhängig vom Klima, unabhängig von den physikalischen Bodeneigenschaften, unabhängig von der Bodenmenge und unabhängig von der Pflanzenart.

Da die Wirkungsfaktoren konstant und ihrer Höhe nach bekannt sind, so kann man mit ihrer Hilfe, auf Grund der obigen Gleichung, berechnen, wie hoch der Ertrag im Verhältnis zum erreichbaren Höchstertrag ist, wenn der Boden über einen bestimmten Nährstoffgehalt verfügt.

Nehmen wir z. B. an, es würde unter bestimmten Verhältnissen durch gesteigerte Zufuhr von Stickstoff schließlich ein Höchstertrag von 100 dz je ha in bezug auf Stickstoff erreicht werden und es sei zu berechnen, wie hoch der Ertrag ist, wenn der Boden 0,5 dz aufnehmbaren Stickstoff je ha besitzt. Zu diesem Zweck setzen wir in die obige Gleichung für $A = 100$, für c den Wirkungsfaktor des Stickstoffs $= 0,122$ und für $x = 0,5$ ein; es ergibt sich dann:

$$\log(100 - y) = \log 100 - 0,122 \cdot 0,5.$$

$$\log(100 - y) = 2^2) - 0,061 = 1,939$$

$$\log(100 - y) = \log 86,9^3)$$

$$100 - y = 86,9^4)$$

$$y = 100 - 86,9 = 13,1.$$

Es wird also eine Ernte von 13,1 dz je ha erzielt, wenn im Boden eine Stickstoffmenge von 0,5 dz je ha enthalten ist und der durch Stickstoffdüngung unter den gegebenen Verhältnissen überhaupt erreichbare Höchstertrag $= 100$ dz je ha betragen würde.

In gleicher Weise kann man für jede andere im Boden enthaltene Stickstoffmenge und ebenso für jede Kali- und Phosphorsäuremenge den Ertrag berechnen, insofern man den Höchstertrag kennt, der durch

1) Der Wirkungsfaktor des Kalis ist nur dann $= 0,93$, wenn in dem betreffenden Boden geringe Natriummengen vorhanden sind, sonst $0,33$.

2) $\log 100 = 2$.

3) Statt $1,939$ kann man schreiben $\log 86,9$; denn umgekehrt ist $\log 86,9 = 1,939$.

4) Wenn $\log m = \log n$, so ist $m = n$; wenn also $\log(100 - y) = \log 86,9$, so ist $100 - y = 86,9$.

die Zufuhr des betreffenden Nährstoffs unter Gleichbleiben der übrigen Wachstumsfaktoren erzielbar ist.

Im folgenden sind bei verschiedenem Gehalt des Bodens an den einzelnen Nährstoffen die Erträge berechnet unter Zugrundelegung einer Höchsternte von 100 dz je ha; es sind mit anderen Worten die Erträge in Prozenten des jeweiligen, durch die betreffenden Nährstoffe erreichbaren Höchstertrages angegeben.

Ertragstafel für die hauptsächlichsten Pflanzennährstoffe.

Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags	Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags	Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags	Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags	Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags
Stickstoff									
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	2,8	1,1	26,6	2,1	44,6	3,2	59,3	5,5	78,7
0,2	5,5	1,2	28,6	2,2	46,1	3,4	61,5	6,0	81,5
0,3	8,1	1,3	30,6	2,3	47,6	3,6	63,6	6,5	83,9
0,4	10,6	1,4	32,5	2,4	49,0	3,8	65,6	7,0	86,0
0,5	13,1	1,5	34,4	2,5	50,4	4,0	67,5	8,0	89,4
0,6	15,5	1,6	36,2	2,6	51,8	4,2	69,3	9,0	92,0
0,7	17,8	1,7	38,0	2,7	53,2	4,4	70,9	10,0	94,0
0,8	20,1	1,8	39,7	2,8	54,5	4,6	72,5	15,0	98,5
0,9	22,3	1,9	41,4	2,9	55,7	4,8	74,0	20,0	99,6
1,0	24,5	2,0	43,0	3,0	56,9	5,0	75,4	25,0	99,9
K a l i									
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,01	2,1	0,16	29,0	0,31	48,5	0,6	71,3	2,1	98,9
0,02	4,2	0,17	30,5	0,32	49,6	0,7	77,7	2,2	99,1
0,03	6,2	0,18	32,0	0,33	50,7	0,8	83,0	2,3	99,3
0,04	8,2	0,19	33,4	0,34	51,7	0,9	85,4	2,4	99,4
0,05	10,2	0,20	34,8	0,35	52,7	1,0	88,2	2,5	99,5
0,06	12,1	0,21	36,2	0,36	53,7	1,1	90,5	2,6	99,6
0,07	13,9	0,22	37,6	0,37	54,7	1,2	92,3	2,7	99,7
0,08	15,7	0,23	38,9	0,38	55,7	1,3	93,8	2,8	99,8
0,09	17,5	0,24	40,2	0,39	56,6	1,4	95,0	2,9	99,8
0,10	19,3	0,25	41,5	0,40	57,5	1,5	96,0	3,0	99,8
0,11	21,0	0,26	42,7	0,42	59,3	1,6	96,7	3,2	99,9
0,12	22,7	0,27	43,9	0,44	61,0	1,7	97,4	3,4	99,9
0,13	24,3	0,28	45,1	0,46	62,6	1,8	97,9	3,6	100,0
0,14	25,9	0,29	46,3	0,48	64,2	1,9	98,3	3,8	100,0
0,15	27,5	0,30	47,4	0,50	65,7	2,0	98,6	4,0	100,0

Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags	Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags	Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags	Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags	Gehalt d. Bodens an Stickstoff (N) bzw. Kali (K_2O) bzw. Phosphorsäure (P_2O_5) in dz je ha	Erträge in Prozenten des jeweiligen Höchstertrags
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Phosphorsäure

0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,01	1,4	0,16	19,8	0,42	44,0	0,84	68,7	1,60	89,0
0,02	2,8	0,17	20,9	0,44	45,5	0,88	70,4	1,70	90,4
0,03	4,1	0,18	22,0	0,46	47,0	0,92	71,9	1,80	91,7
0,04	5,4	0,19	23,1	0,48	48,5	0,96	73,4	1,90	92,8
0,05	6,7	0,20	24,1	0,50	49,9	1,00	74,9	2,00	93,7
0,06	8,0	0,22	26,2	0,53	51,9	1,05	76,6	2,2	95,2
0,07	9,2	0,24	28,2	0,56	53,9	1,10	78,1	2,4	96,4
0,08	10,5	0,26	30,2	0,59	55,7	1,15	79,6	2,6	97,2
0,09	11,7	0,28	32,1	0,62	57,5	1,20	80,9	2,8	97,9
0,10	12,9	0,30	33,9	0,65	59,3	1,25	82,2	3,0	98,4
0,11	14,1	0,32	35,7	0,68	61,0	1,30	83,4	3,5	99,2
0,12	15,3	0,34	37,5	0,71	62,5	1,35	84,5	4,0	99,6
0,13	16,5	0,36	39,2	0,74	64,0	1,40	85,5	4,5	99,8
0,14	17,6	0,38	40,8	0,77	65,5	1,45	86,5	5,0	99,9
0,15	18,7	0,40	42,5	0,80	66,9	1,50	87,4	5,6	100,0

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß mit Kalidüngung der durch Kali überhaupt erzielbare Höchstertrag erreicht wird, wenn 3,6 dz K_2O je ha im Boden enthalten sind.

Mit Phosphorsäure erreicht man den durch Phosphorsäure überhaupt erzielbaren Höchstwert, wenn 5,6 dz P_2O_5 je ha im Boden enthalten sind.

Beim Stickstoff ist der durch Stickstoff überhaupt erzielbare Höchstertrag selbst bei einem Gehalt des Bodens von 25 dz Stickstoff je ha noch nicht erreicht; wir sind also praktisch kaum in der Lage, den durch Stickstoffdüngung erreichbaren Höchstertrag zu bekommen.

Sind nun beispielsweise in einem Boden 0,5 dz K_2O je ha enthalten, so sagt uns die Ertragstafel, daß der Ertrag 65,7% des durch Kali erzielbaren Höchstertrages beträgt. Die absolute Höhe des durch Kalidüngung erreichbaren Höchstertrages hängt von den übrigen Wachstumsfaktoren ab. Würde unter gegebenen Verhältnissen der durch Kalidüngung erreichbare Höchstertrag (also bei einem Mindestkalivorrat von 3,6 dz je ha im Boden) 100 dz je ha betragen, so würde bei

einem Gehalt von 0,5 dz K_2O je ha ein Ertrag von $\frac{65,7}{100} \cdot 100 = 65,7$ dz je ha geerntet werden. Würde der durch Kalidüngung erreichbare Höchstertag (also bei einem Mindestkalivorrat von 3,6 dz je ha im Boden) statt 100 dz je ha infolge günstigerer Konstellation der übrigen Wachstumsfaktoren 225 dz je ha betragen, so würde bei dem gleichen Gehalt von 0,5 K_2O je ha ein Ertrag von $\frac{65,7}{100} \cdot 225 = 147,8$ dz je ha erzielt werden usw. Es wird also bei einem bestimmten Vorrat aufnehmbaren Kalis im Boden immer der gleiche Prozentsatz des Höchstertages geerntet, der durch Kalidüngung bei der jeweiligen Konstellation der übrigen Wachstumsfaktoren überhaupt erreicht werden kann. Das gilt auch für die übrigen Nährstoffe.

Wenn man also von einem Boden die Menge eines Nährstoffes in aufnehmbarer Form kennt, so kann man aus der berechneten Ertragstafel ablesen, wieviel Prozent die Ernte vom Höchstertag ausmacht, der durch den betreffenden Nährstoff erzielbar ist.

Nun will man aber umgekehrt wissen, wieviel von den einzelnen Nährstoffen in aufnehmbarer Form in einem Boden vorhanden ist. Man will mit anderen Worten in der Gleichung: $\log(A - y) = \log A - c \cdot x$ das x berechnen. Zu diesem Zweck muß y und A bekannt sein; man muß also den Ertrag (y) kennen, welcher ohne Zufuhr desjenigen Nährstoffes erzielt wird, dessen Gehalt im Boden bestimmt werden soll, und außerdem muß der Höchstbetrag (A) bekannt sein, der durch gesteigerte Zufuhr jenes Nährstoffes unter den gegebenen Verhältnissen überhaupt erreicht werden kann. Man kann aber auch die experimentelle Bestimmung des Höchstertages umgehen, wie an dem folgenden Beispiel gezeigt werden soll:

Angenommen, es soll das Stickstoffdüngungsbedürfnis eines Bodens festgestellt werden. Zu diesem Zwecke ermittelt man den Ertrag in dz je ha, welchen der Boden ohne Stickstoffzufuhr liefert; er sei 60,1 dz je ha. Nun düngt man den Boden mit Stickstoff in irgend einer Menge, etwa mit 3,82 dz N je ha (aus Gefäßversuchen umgerechnet!); der dadurch erzielte Ertrag sei = 350,1 dz je ha. Sind ohne Stickstoffdüngung x dz N je ha im Boden enthalten, so sind bei einer Stickstoffdüngung mit 3,82 dz je ha $(x + 3,82)$ dz N je ha enthalten. Setzt man nun in die bekannte Gleichung für $y = 60,1$ bzw. 350,1 und für $x = x$ bzw. $= x + 3,82$ und für $c = 0,122$ ein, so erhält man die folgenden beiden Gleichungen:

$$\text{I. } \log(A - 60,1) = \log A - 0,122 \cdot x$$

$$\text{II. } \log(A - 350,1) = \log A - 0,122 \cdot (x + 3,82)$$

Subtrahiert man II. von I., so ergibt sich: $\log(A - 60,1) - \log(A - 350,1) = \log A - 0,122 x - \log A + 0,122(x + 3,82)$.

$$\begin{aligned}
 \text{Folglich ist: } \log \frac{A - 60,1^1)}{A - 350,1} &= -0,122 x + 0,122 x + 0,466 \\
 \log \frac{A - 60,1}{A - 350,1} &= 0,466^2) \\
 \log \frac{A - 60,1}{A - 350,1} &= \log 2,924 \\
 \frac{A - 60,1}{A - 350,1} &= 2,924 \\
 A - 60,1 &= 2,924 (A - 350,1) \\
 A - 60,1 &= 2,924 A - 1023,7 \\
 1,924 A &= 963,6 \\
 A &= 500,8
 \end{aligned}$$

Man würde also auf dem geprüften Boden einen Höchstertrag von 500,8 dz je ha erzielen, wenn der Boden ausreichend mit Stickstoff gedüngt werden würde.

Setzt man nun in die Gleichung I für A den Wert von 500,8 ein, so kann man x berechnen:

$$\begin{aligned}
 \log (500,8 - 60,1) &= \log 500,8 - 0,122 \cdot x \\
 0,122 x &= \log 500,8 - \log (500,8 - 60,1) \\
 0,122 x &= \log 500,8 - \log 440,7 \\
 0,122 x &= 2,6997 - 2,6441 \\
 0,122 x &= 0,0556 \\
 x &= \frac{0,0556}{0,122} = 0,456
 \end{aligned}$$

Demnach würden im untersuchten Boden je ha 0,456 dz aufnehmbarer Stickstoff enthalten sein, sofern die Ermittlung auf Grund von Freilandversuchen erfolgt wäre.

Handelt es sich aber um die Übertragung der Ergebnisse aus Gefäßversuchen auf das Freiland, so ist zu berücksichtigen, daß in den Gefäßen nur mit Boden in Krumentiefe von etwa 14 cm (s. S. 305) gearbeitet wird, daß im Freiland hingegen auch die unteren Bodenschichten den Pflanzen Nährstoffe zur Verfügung stellen. Um auch dem Nährstoffgehalt des Untergrundes Rechnung zu tragen, wird nach E. A. Mitscherlich der in den Gefäßversuchen ermittelte Nährstoffgehalt des Krumenbodens verdoppelt. In unserem Beispiele, dem Gefäßversuche zugrunde liegen, stehen demnach den Pflanzen im

1) $\log m - \log n = \log \frac{m}{n}$; folglich ist $\log (A - 60,1) - \log (A - 350,1) = \log \frac{A - 60,1}{A - 350,1}$.

2) Statt 0,466 kann man schreiben $\log 2,924$; denn umgekehrt ist $\log 2,924 = 0,466$.

Freilande je ha $2 \cdot 0,456 = 0,912$ dz, also rund 0,91 dz aufnehmbarer Stickstoff zur Verfügung, so daß auf Grund der Ertragstafel der im Boden enthaltene Stickstoff für eine Ernte ausreicht, die 22,5% der Höchsternte beträgt, die überhaupt durch Stickstoffdüngung zu erreichen ist.

Man ersieht also aus dem vorhergehenden Beispiele, daß man ohne versuchsmäßige Feststellung des Höchstertrages den Gehalt eines Bodens an irgend einem Nährstoff in aufnehmbarer Form bestimmen kann, sofern man nur einen Düngungsversuch mit diesem Nährstoff ausführt und gleichzeitig den Ertrag feststellt, der ohne Zufuhr dieses Nährstoffes erzielt wird. Diese Feststellungen können auf Grund von Feld- oder Gefäßversuchen erfolgen. Dabei ist die Düngung und der Ertrag auf Doppelzentner je Hektar umzurechnen und bei Gefäßversuchen die ermittelte Nährstoffmenge des Bodens außerdem zu verdoppeln.

Auf Grund des ermittelten Nährstoffgehaltes des Bodens kann die zu verabreichende Düngung bemessen werden. Mit Kali und Phosphorsäure ist der Boden soweit anzureichern, daß er mindestens 95% der erreichbaren Höchsternte liefert; das entspricht einem Gehalt von 1,4 dz K_2O je ha bei Gegenwart von Natrium und 2,2 dz P_2O_5 je ha. Mit Stickstoff ist eine derart weitgehende Anreicherung des Bodens nicht möglich; denn dazu würde bei der Stickstoffarmut unserer Böden eine ungeheuer große Stickstoffdüngung nötig sein; man bemißt deshalb auf Grund des ermittelten Stickstoffgehaltes des Bodens die Stickstoffdüngung derart, daß sie noch rentabel ist.

Mit Hilfe des Gefäßversuches läßt sich der Nährstoffvorrat eines Bodens mit genügender Sicherheit bestimmen, sofern die dadurch erzielten Ernten nicht größer sind als 95% der Höchsternten, sofern also im Boden je ha nicht mehr als 11 dz Stickstoff, 1,4 dz Kali und 2,2 dz Phosphorsäure enthalten sind. Sind jedoch größere Nährstoffmengen in einem Boden vorhanden, so lassen sich dieselben infolge der Versuchsfehler auf gewöhnliche Weise mit Gefäßversuchen nicht mehr sicher genug bestimmen. Diese Gefahr besteht aber nur für Kali und Phosphorsäure, nicht für Stickstoff. Man umgeht die Schwierigkeit dadurch, daß man zur Bestimmung des Vorrats an den beiden erstgenannten Nährstoffen den Boden mit Sand vermischt. Damit erwächst gleichzeitig der praktische Vorteil, daß man angeben kann, auf wieviele Jahre der Bodenvorrat an den beiden Nährstoffen ausreicht. Auf Grund der Untersuchungen von E. A. Mitscherlich verfährt man zweckmäßig derart, daß man 1 kg des zu untersuchenden Bodens mit 5 kg nährstoffarmem oder nährstofffreiem Sand vermischt

und den Kali- und Phosphorsäuregehalt dieses Gemisches feststellt. Nach Abzug der im Sand enthaltenen Kali- und Phosphorsäuremenge ergibt sich der Kali- und Phosphorsäuregehalt des Bodens. Die so ermittelte Nährstoffmenge ist noch mit 12 (6 · 2) zu multiplizieren, um die im Boden des Freilandes vorhandene Nährstoffmenge zu erhalten.

Im folgenden sei die Ermittlung des Nährstoffgehaltes eines Bodens mit Hilfe von Gefäßversuchen beschrieben:

Ausführung: Die erste Bedingung für das Gelingen der Versuche ist eine richtige Probeentnahme des Bodens (s. S. 219). Es genügen zur Ausführung der Gefäßversuche 2 Zentner Boden.

Vor der Einfüllung des Bodens in die Gefäße wird dieser durch ein 1 cm weites Maurersieb gesiebt und durch mehrmaliges Umschaufeln gut gemischt. Der Boden darf nicht zu feucht und andererseits nicht zu trocken sein, da er sich sonst schlecht mischen läßt bzw. stäubt. Man warte nach dem Abgraben des Bodens vom Felde nicht allzulange mit dem Einfüllen, um Umsetzungen im Boden während des Lieglassens möglichst zu verhindern.

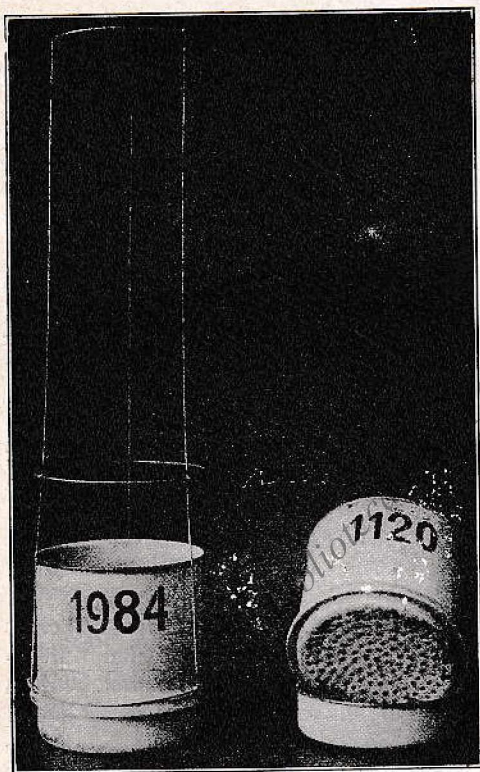


Abb. 93. Mitscherlich-Gefäß.

Eine Probe des Bodens dient zur Bestimmung seiner Feuchtigkeit und Wasserkapazität. Desgleichen werden vom Boden-Sandgemisch (1 : 5) Feuchtigkeit und Wasserkapazität bestimmt.

Die von E. A. Mitscherlich empfohlenen Gefäße bestehen aus emailliertem Eisenblech und werden von der Firma Gebrüder Baumann in Amberg i. d. Oberpfalz (Bayern) hergestellt (Abb. 93). Die Gefäße haben einen Durchmesser von 20 cm und eine Höhe von 20 cm; ihr Boden ist durchlocht; sie stehen mit einem

unten angebrachten Wulst auf einem das Gefäß gut abschließenden Untersatz.

Um ein Rosten der Löcher am Boden zu vermeiden, werden die Gefäße vor dem jedesmaligen Gebrauch bis zum Wulst über einer Flamme auf etwa 100°C erhitzt und bis zum Wulst in ein Gefäß getaucht, das mit flüssig gemachtem Paraffin vom Schmelzpunkt von ungefähr 52° gefüllt ist. Das überschüssige Paraffin läßt man sodann zweckmäßig, ohne das Gefäß umzudrehen, abtropfen. Um ein Durchfallen der Erde durch die Löcher zu vermeiden, kann man auf den Boden des Gefäßes auch ein Stück gewaschene Gaze legen¹⁾.

Alsdann werden die Gefäße mit gewaschenen Kieselsteinen auf gleiches Gewicht gebracht. Das Gewicht wird aufgeschrieben; angenommen, es betrage 1400 g.

Jedes Gefäß wird mit der gleichen Bodenmenge gefüllt; die angewandte Bodenmenge sei derart bemessen, daß noch etwa 2 cm unterhalb des Gefäßrandes frei bleiben. Für die beschriebenen Gefäße beträgt die Menge des Bodenmaterials etwa 6 kg. Zur Zeit der Ernte hat sich der Boden etwa bis zu einer Höhe von 14 cm gesetzt, was dann der Schichtshöhe des untersuchten Bodens entspricht.

Zur Feststellung des Düngungsbedürfnisses für die 3 wichtigsten Pflanzennährstoffe (Stickstoff, Kali und Phosphorsäure) sind im ganzen 20 Gefäße erforderlich, die nach folgendem Plane angesetzt werden.

Anzahl der Gefäße	Boden	Düngung
4	6 kg Boden	$\text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{N} + \text{NaCl}$
4	6 " "	$\text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 - + \text{NaCl}$
4	1 kg Boden + 5 kg Sand	$\text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{N} + \text{NaCl}$
4	1 " " + 5 " "	$- \text{P}_2\text{O}_5 + \text{N} + \text{NaCl}$
4	1 " " + 5 " "	$\text{K}_2\text{O} - + \text{N} + \text{NaCl}$

Außerdem sind zur Feststellung der für die Versuchspflanze aus dem Sande aufnehmbaren Nährstoffe (Kali und Phosphorsäure) einmalig für den betreffenden Sand noch folgende Versuche auszuführen:

Anzahl der Gefäße	Sand	Düngung
4	6 kg	$\text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{N} + \text{NaCl}$
4	6 " "	$- \text{P}_2\text{O}_5 + \text{N} + \text{NaCl}$
4	6 " "	$\text{K}_2\text{O} - + \text{N} + \text{NaCl}$

1) Neuere Gefäße der gleichen Firma können, da sie einen Schlitz am Boden haben, ohne Paraffinüberzug benutzt werden; doch ist auf den Boden ein kleines Stück engmaschiges Drahtnetz über den Schlitz zu legen. Der Preis der Gefäße mit Untersatz stellt sich heute auf 3,20 M.

Als Düngung verabreicht man ein möglichst neutral reagierendes Düngergemisch. Für die einzelnen Nährstoffe kann man je Gefäß die folgenden Mengen und Formen wählen:

1,5 g K_2O , in Form von schwefelsaurem Kalium;

1,0 g P_2O_5 , in Form von Thomasmehl;

1,2 g N als Ammoniumnitrat.

Außerdem erhält jedes Gefäß noch 0,5 g Natriumchlorid, und zwar deshalb, weil der Wirkungsfaktor des Kalis nur dann = 0,93 ist, wenn gleichzeitig genügende Mengen von Natrium vorhanden sind.

Von einer Kalkdüngung sieht Mitscherlich ab, da das von ihm zum Begießen benutzte Leitungswasser genügend Kalk (0,03 g im Liter) enthält.

Die mit reinem Sand angestellten Versuche werden zweckmäßig noch mit 1,0 g krist. Magnesiumsulfat und 0,2 g krist. Eisensulfat je Gefäß gedüngt. Diese beiden Stoffe werden in Lösungen zu etwa je 10 ccm verabreicht. Von der Eisensulfatlösung stellt man wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nur den täglichen Bedarf her.

Kaliumsulfat und Ammoniumnitrat werden ebenfalls als Lösung gegeben. Die Lösungen werden so hergestellt, daß die angegebene Kali- und Stickstoffmenge in je 50 ccm der einzelnen Lösung enthalten ist. Auch Natriumchlorid wird in Lösung gegeben; die 0,5 g Natriumchlorid seien in 10 ccm der herzustellenden Lösung enthalten. Thomasmehl wird in fester Form verabreicht.

Die Düngung wird mit der abgewogenen Bodenmenge bzw. dem Boden-Sandgemisch bzw. Sand in einem genügend großen Gefäße (am geeignetsten ist eine große Emailleschüssel) gründlich gemischt; etwaige Klumpen werden durch loses Zerreiben zwischen den Händen zerkleinert.

Ist der Boden gut gemengt, so setzt man das Gefäß auf eine Pappunterlage und füllt nun den Boden verlustlos ein. Die erste Bodenschicht von etwa 5 cm wird dabei vorsichtig angedrückt, um die Löcher auf dem Gefäßboden mit Erde zu stopfen, damit sie nicht durchfällt. Benutzt man Gaze bzw. ein Drahtnetz als Unterlage, so ist ein Durchfallen der Erde ausgeschlossen. Nun füllt man den übrigen Boden darauf und drückt ihn mit den gespreizten Fingern mäßig fest. Die letzten Reste des Bodens werden mit einem dicken Anstreicherpinsel aus der Schüssel in das Gefäß gekehrt; desgleichen wird der beim Einfüllen auf die Pappunterlage gefallene Boden in das Gefäß gebracht. Schließlich wird die Oberfläche des Bodens eben gemacht, das Gefäß mit einer Nummer versehen und auf die Seite gestellt.

Hierauf erfolgt die Bepflanzung der Gefäße. Hackfrüchte sind als Versuchspflanze wegen des geringen, ihnen zur Verfügung stehenden Standraumes ausgeschlossen. Am besten eignet sich als Versuchspflanze Hafer, weil er am wenigsten unter Pflanzenkrankheiten zu

leiden hat. Jedes Gefäß wird mit gleichviel Pflanzen bestellt. Die Pflanzstellen werden am zweckmäßigsten mittels eines Säebrettes hergestellt, das 25 Zäpfchen von je 0,5 cm Dicke und 1,5 cm Länge trägt, so daß 25 Löcher entstehen. In jedes Loch werden zwei Haferkörner, mit dem Keimling (dem dicken Ende) nach unten, gesetzt und danach mit Boden zugedeckt. Nach Aufgang der Saat werden die Pflanzen auf je 35 Stück vereinzelt.

Die Gefäße, die zu einem vergleichenden Versuche gehören, sind derart nebeneinander aufzustellen, daß sie gleichen Licht- und Wärmemengen ausgesetzt sind. Sie sind nicht der Nummer nach, sondern möglichst untereinander zu versetzen, um etwaige Licht-, Wärme- usw. Differenzen auszugleichen und keine systematischen Fehler in Reihe 1—4 oder 5—8 oder 9—12 usw. hinein zu bekommen.

Solange die Pflanzen noch auflaufen, genügt ein leichtes Besprengen des Bodens. Nach dem Vereinzeln der Pflanzen erhalten die Gefäße so viel Wasser, daß die gesamte Wassermenge 50% der Wasserkapazität des untersuchten Bodens bzw. Boden-Sandgemisches bzw. Sandes entspricht. Die Gefäße werden nun täglich gewogen; das verdunstete Wasser wird durch Nachgießen gewichtsmäßig ersetzt. In jeder darauffolgenden Woche wird an Wasser 15% der Wasserkapazität mehr gegeben, so daß ungefähr zur Zeit des Schossens die Gefäße die volle Wasserkapazität haben. Nun darf man das Wasser nicht mehr mit Hilfe der Wage ersetzen. Man begießt vielmehr jedes Gefäß mit so viel Wasser, bis es eben beginnt, unten durchzulaufen. Dabei ist jeden Tag die durchgelaufene Wassermenge aus dem Untersatze wieder zurückzugeben, damit keine Nährstoffe verloren gehen. Gegen Ende der Vegetation läßt der Wasserbedarf nach, so daß die Gefäße nicht mehr täglich gegossen zu werden brauchen; etwa 8 Tage vor der Ernte kann man das Begießen ganz einstellen.

Um die Haferpflanzen vor Windbruch zu schützen, werden auf die Gefäße sog. Drahtkörbe gesetzt, d. s. durch Drahtreifen zusammengehaltene Drahtstangen.

Bei der Ernte werden die Pflanzen mit einer Schere dicht über dem Boden abgeschnitten. Dann bringt man die Ernte jedes Gefäßes verlustlos in ein sauberes Leinensäckchen, legt einen mit der Nummer des Gefäßes beschriebenen Zettel in das Säckchen und bringt die Bezeichnung noch einmal außen an der Verschnürung des Säckchens an.

Vor der Gewichtsfeststellung der Ernte wird Korn und Stroh getrennt und jedes für sich bei 100° C getrocknet. Alsdann stellt man nach dem Erkalten das Gewicht fest. Aus den vier Parallelgefäßen wird der Mittelwert gebildet.

Man kann das Trocknen im Trockenschrank umgehen, wenn man die Säckchen freihängend an einem vor Mäusen usw. geschützten Orte etwa 4 Wochen lang aufbewahrt.

Beispiel: Der Feuchtigkeitsgehalt des angewandten Bodens sei = 5,5%. Folglich sind 6000 g angewandter Boden = 5670 g trockener Boden. Die Wasserkapazität sei = 32,5%. Somit enthalten die 5670 g Boden bei voller Wasserkapazität $\frac{32,5}{100} \cdot 5670 = 1843$ g Wasser. Das Gewicht der Gefäße bei 50% der Wasserkapazität setzt sich demgemäß folgendermaßen zusammen:

Leergewicht des Gefäßes (mit Kieselsteinen)	= 1400 g
Angewandte Bodenmenge 6000 g = trockener Boden	5670 g
Wasser, entsprechend 50% der Wasserkapazität	= 921 g
Gesamtgewicht	= 7991 g

In unserem Beispiel werden also die Gefäße gleich nach dem Vereinzeln der Pflanzen durch Begießen mit Leitungswasser täglich rund auf das Gewicht von 7990 g gebracht.

In der darauffolgenden Woche bekommt der Boden 15 % seiner Wasserkapazität, also $\frac{15}{100} \cdot 1843 = 276$ g Wasser mehr. In der nächsten Woche wird der Wassergehalt des Bodens wieder um 276 g erhöht. Schließlich wird der Boden auf seine volle Wasserkapazität gebracht, was 1843 g Wasser entspricht, so daß das Gesamtgewicht des Gefäßes + Boden + Wasser nunmehr 8913 g beträgt, wobei das Gewicht des Drahtkorbes nicht mit einberechnet ist.

Beim Boden-Sandgemisch und beim reinen Sand ist die ihrer Wasserkapazität entsprechende Wassermenge zu geben.

Es seien folgende Erträge festgestellt worden:

D ü n g u n g	Mittelerträge in g je Gefäß			Mittlere Gesamterträge in dz je ha
	Korn	Stroh	Gesamt	
Reiner Boden.				
K P N	41,4	68,7	110,1	350,1
K P —	7,1	11,8	18,9	60,1
Boden-Sandgemisch 1 : 5.				
K P N	29,2	47,2	76,4	243,0
— P N	19,0	33,6	52,6	167,3
K — N	6,5	10,7	17,2	54,7
Sand.				
K P N	19,4	31,4	50,8	161,5
— P N	5,5	10,8	16,3	51,8
K — N	1,1	4,7	5,8	18,4

Düngungen und Erträge werden auf Doppelzentner je Hektar umgerechnet. Die Umrechnung geschieht folgendermaßen:

Das Gefäß habe einen lichten Durchmesser von 20 cm; demnach ist die Oberfläche $10^2 \cdot 3,14 = 314$ qcm. Ist z. B. der Ertrag des Gefäßes = 110,1 g, so ist er auf 1 Hektar berechnet $\frac{100000000}{314} \cdot 110,1$ g = $\frac{1000}{314} \cdot 110,1$ dz = $3,18 \cdot 110,1$ dz = 350,1 dz. Man braucht also bei einer Oberfläche des Gefäßes von 314 qcm die in Gramm je Gefäß angegebenen Düngungen und Erträge nur mit 3,18 zu multiplizieren, um die entsprechenden Werte in Doppelzentnern je Hektar zu erhalten. Somit entspricht also in unserem Beispiel die Düngung von 1,5 g K_2O bzw. 1,0 g P_2O_5 bzw. 1,2 g N je Gefäß einer Düngung von 4,77 dz K_2O bzw. 3,18 dz P_2O_5 bzw. 3,82 dz N je Hektar.

Auf Grund der durch die angewandten Düngungen erzielten Ertragssteigerungen kann man den Nährstoffgehalt des geprüften Bodens berechnen.

Bei der Übertragung der Ergebnisse der Gefäßversuche auf das freie Land wird am zweckmäßigsten der Gesamtertrag zugrundegelegt; außerdem ist, worauf schon hingewiesen wurde, der mit Hilfe der Gefäßversuche ermittelte Nährstoffgehalt bei Anwendung von reinem Boden zu verdoppeln, bei Anwendung des Boden-Sandgemisches nach Abzug des Nährstoffgehaltes im Sand mit 12 zu multiplizieren.

Für Stickstoff ist die Berechnung auf Seite 301 durchgeführt. Demnach sind im Boden je ha 0,91 dz aufnehmbarer Stickstoff enthalten. Folglich werden auf dem untersuchten Boden nach der Ertrags-tafel 22,5 % der Höchsterte erzielt, die durch Stickstoff überhaupt erreichbar ist.

Zur Berechnung der im Boden enthaltenen Kali- und Phosphorsäuremenge, muß zunächst der Gehalt des Sandes an diesen beiden Nährstoffen ermittelt werden. Der Gehalt des Sandes an aufnehmbarem Kali ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{I. } \log (A - 51,8) &= \log A - 0,93 \cdot x. \\ \text{II. } \log (A - 161,5) &= \log A - 0,93 \cdot (x + 4,77). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Daraus folgt } A &= 161,5 \text{ dz je ha} \\ \text{und } x &= 0,180 \text{ dz je ha.} \end{aligned}$$

Den 6 kg Sand entspricht also ein Kaligehalt von 0,180 dz K_2O je ha, folglich entspricht den zur Bodenmischung angewandten 5 kg Sand ein Kaligehalt von 0,150 dz K_2O je ha.

Der Gehalt des Sandes an aufnehmbarer Phosphorsäure läßt sich aus den folgenden Gleichungen ermitteln:

$$\text{I. } \log (A - 18,4) = \log A - 0,6 \cdot x.$$

$$\text{II. } \log (A - 161,5) = \log A - 0,6 \cdot (x + 3,18).$$

Daraus folgt $A = 163,3$ dz je ha

und $x = 0,087$ dz P_2O_5 je ha, entsprechend 6 kg

Sand oder 0,072 dz je ha, entsprechend 5 kg Sand.

Der Kaligehalt des Boden-Sandgemisches wird aus den folgenden Gleichungen ermittelt:

$$\text{I. } \log (A - 167,3) = \log A - 0,93 \cdot x.$$

$$\text{II. } \log (A - 243,0) = \log A - 0,93 \cdot (x + 4,77).$$

Folglich ist $A = 243,0$ dz je ha

und $x = 0,544$ dz K_2O je ha.

Also ist der Kaligehalt des Boden-Sandgemisches $= 0,544$ dz K_2O je ha.

Nun ist aber der Kaligehalt des Sandes $= 0,150$ " " "

Folglich ist der Kaligehalt des Bodens $0,544 - 0,150 = 0,394$ " " "

auf Freiland übertragen $12 \cdot 0,394 = 4,73$ " " "

Im untersuchten Boden sind also 4,73 dz aufnehmbares Kali vorhanden. Folglich reicht nach der Ertragstafel die Kalimenge des Bodens zur Erzielung von Höchsterten aus.

Der Phosphorsäuregehalt des Boden-Sandgemisches ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } \log (A - 54,7) = \log A - 0,6 \cdot x.$$

$$\text{II. } \log (A - 243,0) = \log A - 0,6 \cdot (x + 3,18).$$

Folglich ist $A = 243,4$ dz je ha

und $x = 0,183$ dz P_2O_5 je ha.

Also ist der Phosphorsäuregehalt des Boden-

Sandgemisches $= 0,183$ dz P_2O_5 je ha.

Nun ist aber der Phosphorsäuregehalt des Sandes $= 0,072$ " " "

Folglich ist der Phosphorsäuregehalt des Bodens

$0,183 - 0,072 = 0,111$ " " "

auf Freiland übertragen $12 \cdot 0,111 = 1,33$ " " "

Im geprüften Boden sind also 1,33 dz aufnehmbare Phosphorsäure enthalten. Somit werden nach der Ertragstafel 84,1 % des Höchstertes erzielt, der durch Phosphorsäure überhaupt erreicht werden kann.

Es fragt sich nun weiter, in welchem Maße der Boden auf Grund unseres Befundes mit Nährstoffen zu versorgen ist.

Die im Boden je ha enthaltenen 0,91 dz Stickstoff lassen eine Ernte erzielen, die 22,5 % der durch Stickstoffdüngung erreichbaren Höchsterte (A), also $\frac{22,5}{100} \cdot A$ beträgt. Soviel Stickstoff zu geben,

daß die Höchsterte selbst erreicht wird, kommt praktisch nicht in Frage

und wäre auch nicht rentabel. Wir wollen nun sehen, wie sich z. B. eine Düngung mit 0,60 dz Stickstoff je ha rentiert. Durch diese Düngung würde der Stickstoffgehalt des Bodens von 0,91 dz auf $0,91 + 0,60 = 1,51$ dz je ha steigen. Es würde dadurch nach der Ertragstafel ein Ertrag erzielt werden, der 34,6 % der durch Stickstoff erreichbaren Höchsternste, also $\frac{34,6}{100} \cdot A$ beträgt. Die durch Stickstoffdüngung bewirkte Ertragssteigerung wäre demnach $= \frac{34,6}{100} \cdot A - \frac{22,5}{100} \cdot A = \frac{12,1}{100} \cdot A$, das sind $\frac{12,1}{22,5} \cdot A$. $100 = \frac{12,1}{22,5} \cdot 100 = 53,78 \%$

Es ist also die Differenz (34,6 — 22,5) mit 100 zu multiplizieren und durch 22,5, den Betrag des ungedüngten Bodens, zu dividieren, um zu erfahren, um wieviel Prozent der Ertrag des nicht mit Stickstoff gedüngten Bodens gesteigert wird. Würde man also z. B. in normalen Jahren ohne Stickstoffdüngung einen Ertrag von 20 dz je ha erwarten können, so würde dieser Ertrag durch eine Stickstoffdüngung von 0,60 dz je ha um 53,78 %, d. h. um $\frac{53,78}{100} \cdot 20 = 10,7$ dz gesteigert werden. Die Rentabilität der angewandten Stickstoffdüngung ergibt sich aus der Gegenüberstellung des Kostenaufwandes für die Düngung und des Wertes der zu erwartenden Mehrernte. In unserem Falle wäre es angebracht, möglichst hohe Stickstoffgaben zu verabreichen, besonders jenen Früchten, die nicht lagern.

Der gefundene Kalivorrat des Bodens in der Höhe von 4,73 dz K_2O je ha reicht auf 2 Jahre für Höchsterten an Getreide und auf 1 Jahr für eine Hackfrucht-Höchsternste aus. Denn eine Höchsternste erfordert einen Kaligehalt des Bodens von 3,6 dz je ha; andererseits entnimmt eine Getreideernte dem Boden etwa 1—1,5 dz K_2O je ha und eine Hackfruchternte ungefähr 3,0 dz K_2O je ha.

Der Phosphorsäurevorrat des Bodens in der Höhe von 1,33 dz P_2O_5 je ha ist durch Düngung auf mindestens 2,2 dz P_2O_5 je ha zu bringen und auf dieser Höhe zu erhalten, also auf einer Höhe, bei welcher 95 % der Höchsterten erreicht werden. Zur Bemessung der Phosphorsäuredüngung in den folgenden Jahren sei erwähnt, daß mit der jährlichen Ernte dem Boden durchschnittlich 0,75 dz P_2O_5 je ha entzogen werden; die Phosphorsäureentnahme der verschiedenen Feldfrüchte weist keine derartigen Unterschiede auf wie die Kalientnahme.

Für eine Stallmistdüngung von 400 dz je ha müssen bei der Düngerbemessung etwa 1,8 dz Stickstoff, 2,4 dz Kali und 0,8 dz Phosphorsäure je ha in Rechnung gesetzt werden.

Bestimmung des Düngungsbedürfnisses des Bodens für Kalk nach H. R. Christensen¹⁾.

Verfahren: Zwischen der Reaktion und dem stickstoffbindenden Bakterium *Azotobacter* besteht eine enge Beziehung. *Azotobacter* gedeiht nur bei Gegenwart basischer Kalk- (oder Magnesia-) Verbindungen, nicht aber in sauren Medien. Diese Abhängigkeit benutzte H. R. Christensen zum Nachweis der Kalkbedürftigkeit eines Bodens. Nach dem Christensenschen Verfahren wird eine Mannitnährlösung mit dem auf Kalk zu prüfenden Boden versetzt und mit einer Rohkultur von *Azotobacter* geimpft. Neben der daraufhin eintretenden

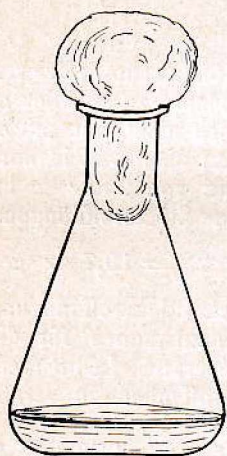


Abb. 94.

Erlenmeyerkolben mit
Nährlösung
für *Azotobacter*kultur.

*Azotobacter*entwicklung findet in der Nährlösung auch eine Säurebildung statt, welche durch die mannitabbauende Tätigkeit anderer mit dem Boden in die Nährlösung gebrachten Mikroorganismen hervorgerufen wird. Enthält nun der Boden keine säurebindenden Stoffe, also keine basischen Kalk- und Magnesiaverbindungen, so wird einer angehenden *Azotobacter*entwicklung bald Einhalt getan. Ist der Boden an und für sich schon sauer, so wächst *Azotobacter* von vornherein nicht. Sind aber im Boden genügende Mengen Kalk- und Magnesiaverbindungen vorhanden, so werden die durch die mannitabbauenden Mikroorganismen entstehenden Säuren neutralisiert, so daß *Azotobacter* sich entwickeln kann. Die Entwicklung des *Azotobacters* gibt sich durch die Bildung einer Haut (Kahmhaut) an der Oberfläche der Flüssigkeit kund. Durch eine mikroskopische Prüfung überzeugt man sich, daß die Haut vorwiegend aus *Azotobacter*zellen besteht.

Ausführung: Man stellt sich zunächst die Mannitnährlösung her, welche in 1 Liter destilliertem Wasser 20 g Mannit und 0,2 g sekundäres Kaliumphosphat (K_2HPO_4) enthält. Der Mannit muß rein und vor allen Dingen frei von Kalkverbindungen sein; er muß deshalb vor seiner Verwendung genau untersucht und nötigenfalls durch Umkristallisation gereinigt werden. Von der Nährlösung werden je 50 ccm in vier 300 ccm fassende Erlenmeyerkolben gefüllt; außerdem werden in jeden Kolben 5 g des zu prüfenden trockenen Bodens gebracht, was für gewöhnlich 5,5 g naturfeuchtem Boden entspricht. Zwei Kolben

¹⁾ H. R. Christensen, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, Teil A, 1922, Bd. 1, S. 265; hier sind weitere Literaturangaben gemacht.

erhalten noch einen Zusatz von etwa 0,2 g kohlensaurem Kalk. Hierauf wird in alle Kolben mittels einer Platinöse ein wenig von der Haut einer frischen Azotobacter-Rohkultur gebracht. Schließlich werden die Kolben mit Wattestopfen lose verschlossen (Abb. 94) und in einem Thermostaten oder verdunkelten Raume, dessen Temperatur 25—26° C beträgt, aufgestellt.

Nun beobachtet man vom zweiten bis zum fünften Tage die Kolben auf Azotobacterentwicklung. Tritt Azotobacterentwicklung ein, so überzieht sich die ganze Oberfläche der Nährflüssigkeit in den Kolben mit einer schleimigen, oft gerunzelten Haut. Diese Hautbildung hat bei der oben genannten Temperatur meist nach 5 Tagen ihr Maximum erreicht, mitunter aber auch schon nach 2—3 Tagen, so daß in diesem Falle die Beobachtung nicht länger ausgedehnt zu werden braucht. Während der Beobachtungszeit muß darauf geachtet werden, daß die Kolben nicht geschüttelt werden, weil sonst die Haut zu Boden sinkt und dadurch die Beobachtung erschwert wird.

Die beiden gekalkten Kolben dienen lediglich zur Kontrolle für die richtige Ausführung des Versuches und vor allem für die Güte der zur Impfung benutzten Rohkultur. In diesen Kolben muß auf alle Fälle eine kräftige und normale Azotobactervegetation eintreten. Ist das nicht der Fall, tritt vielmehr eine Schaumbildung ein, so ist die Untersuchung als mißlungen zu betrachten und mit einem besseren Impfmateriäl zu wiederholen.

Die Azotobacterentwicklung in den nicht gekalkten Kolben dient als Maß für die Kalkbedürftigkeit des untersuchten Bodens. Der Grad der Azotobacterentwicklung wird durch die Zahlen 0, 1, 2, 3 und 4 bezeichnet. 0 bedeutet, daß keine Entwicklung von Azotobacter wahrgenommen wurde; 4 bedeutet Maximum der Entwicklung; die übrigen Zahlen geben die dazwischen liegenden Grade der Entwicklung an. Eine kräftige Azotobacterentwicklung ist ein Zeichen, daß der Boden zurzeit nicht kalkbedürftig ist. Eine schwache Azotobactervegetation bedeutet, daß der Boden sich im Übergangsstadium zum Kalkbedürfnis befindet. Keine Azotobactervegetation ist ein Zeichen, daß der Boden entweder schon kalkbedürftig ist oder bald werden wird¹⁾.

1) Bei nassen und schlammigen Böden, sowie bei Humusböden ist das Ausbleiben der Azotobacterentwicklung kein sicheres Zeichen für die Notwendigkeit einer Kalkzufuhr. Hier werden Entwässerung und Kultivierung die Kalkzufuhr oft überflüssig machen. Umgekehrt besteht bei sehr schweren lehmigen Böden die Möglichkeit, daß eine Kalkzufuhr zuträglich ist, selbst wenn der Boden eine kräftige Azotobacterentwicklung hervorgerufen hat, da die Rücksicht auf die Lockerung des Bodens für die Frage betreffs der Nützlichkeit der Kalkzufuhr entscheidend sein kann.

Vor Abschluß des Versuches muß man sich durch mikroskopische Untersuchungen überzeugen, daß die Haut vorwiegend aus Azotobacterzellen besteht. Zu diesem Zweck nimmt man mit einer jedesmal vorher in der Bunsenflamme ausgeglühten Platinnadel von der Haut etwas ab, verteilt sie in einem Tröpfchen Wasser auf einem Objektträger, legt ein Deckgläschen auf und beobachtet bei etwa 700- bis 1000facher Vergrößerung. Die Azotobacterzellen geben sich als kugelförmige Zellen zu erkennen, die häufig zu zweien, zu sog. Diplokokken miteinander verbunden sind (Abb. 95). Daneben sind noch kleine stäbchenförmige Bakterien, Amöben und bisweilen Infusorien zu beobachten. Die stäbchenförmigen Bakterien dürfen den Azotobacterzellen gegenüber nur in geringer Zahl vorhanden sein. Besteht jedoch die Haut hauptsächlich aus Stäbchenbakterien, so ist der Versuch zu verwerfen.

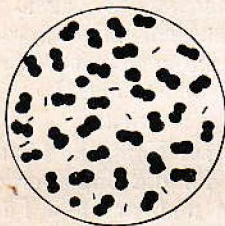


Abb. 95.

Mikroskopisches Bild
einer Rohkultur von
Azotobacter bei etwa
700facher Vergrößerung.

Die Azotobacter-Rohkultur beschafft man sich derart, daß man einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben mit 50 ccm der Mannitnährlösung füllt und mit 5 g Boden versetzt. Die nach einigen Tagen sich bildende Haut benutzt man zur Impfung; die Haut darf nicht alt sein, sondern muß eben ihre maximale Entwicklung erreicht haben. Es liefert jedoch nicht jeder Boden eine Azotobacterkultur. Man muß deshalb durch Anwendung mehrerer Böden verschiedener Herkunft sich den geeigneten Boden suchen. Hat man einen solchen gefunden, so ist es zweckmäßig, eine größere Probe davon im lufttrockenen Zustand aufzubewahren. Fernerhin ist es ratsam, um die Infektionsfähigkeit des Bodens zu steigern und zu erhalten, ihn mit Azotobacter anzureichern. Die Anreicherung wird in der Weise bewerkstelligt, daß eine bedeutende Menge einer guten Azotobacter-Rohkultur in Wasser aufgeschlämmt wird, welches ein wenig kohlensauren Kalk als Zusatz erhalten hat. Die Bakterienaufschlämmlung wird darauf über den Boden gegossen und mit demselben sorgfältig vermischt. Die geimpfte Erde wird dann an der Luft getrocknet. Ein so behandelter Boden kann oftmals eine lange Zeit hindurch Rohkulturen liefern, welche als Impfmateriel gut geeignet sind.

Anhang.

Tabelle I.

Atomgewichte der Elemente.

Aluminium	Al	26,97	Kalium . . .	K	39,10	Sauerstoff .	O	16,000
Antimon . .	Sb	121,8	Kalzium . .	Ca	40,07	Scandium . .	Sc	45,1
Argon . . .	Ar	39,88	Kobalt . . .	Co	58,97	Schwefel . .	S	32,07
Arsen . . .	As	74,96	Kohlenstoff	C	12,00	Selen	Se	79,2
Barium . .	Ba	137,4	Krypton . .	Kr	82,9	Silber . . .	Ag	107,88
Beryllium .	Be	9,02	Kupfer . . .	Cu	63,57	Silicium . .	Si	28,06
Blei	Pb	207,20	Lanthan . .	La	138,9	Stickstoff .	N	14,008
Bor	B	10,82	Lithium . .	Li	6,94	Strontium .	Sr	87,6
Brom . . .	Br	79,92	Magnesium	Mg	24,32	Tantal . . .	Ta	181,5
Caesium . .	Cs	132,8	Mangan . .	Mn	54,93	Tellur . . .	Te	127,5
Cerium . . .	Ce	140,2	Molybdän .	Mo	96,0	Terbium . .	Tb	159,2
Chlor . . .	Cl	35,46	Natrium . .	Na	23,00	Thallium . .	Tl	204,4
Chrom . . .	Cr	52,0	Neodym . .	Nd	144,3	Thorium . .	Th	232,1
Eisen . . .	Fe	55,84	Neon	Ne	20,2	Thulium . .	Tu	169,4
Erbium . .	Er	167,7	Nickel . . .	Ni	58,68	Titan	Ti	48,1
Fluor . . .	F	19,0	Niobium . .	Nb	93,5	Uran	U	238,2
Gadolinium	Gd	157,3	Osmium . .	Os	190,9	Vanadium .	V	51,0
Gallium . .	Ga	69,72	Palladium .	Pd	106,7	Wasserstoff	H	1,008
Germanium	Ge	72,5	Phosphor .	P	31,04	Wismut . .	Bi	209,0
Gold	Au	197,2	Platin . . .	Pt	195,2	Wolfram . .	W	184,0
Hafnium . .	Hf	180,8	Praseodym	Pr	140,9	Xenon . . .	X	130,2
Helium . .	He	4,00	Quecksilber	Hg	200,6	Ytterbium .	Yb	173,5
Holmium . .	Ho	163,5	Radium . .	Ra	226,0	Yttrium . .	Y	88,95
Indium . .	In	114,8	Rhodium . .	Rh	102,9	Zink	Zn	65,37
Iridium . .	Ir	193,1	Rubidium .	Rb	85,5	Zinn	Sn	118,7
Jod	J	126,92	Ruthenium .	Ru	101,7	Zirkonium .	Zr	91,2
Kadmium .	Cd	112,4	Samarium .	Sm	150,4			

Tabelle II.

Dichte und Prozentgehalt von wässriger Salzsäure bei 15°/40 nach Lunge und Marchlewsky.

Spez. Gewicht	100 g enthalten g HCl	Spez. Gewicht	100 g enthalten g HCl	Spez. Gewicht	100 g enthalten g HCl	Spez. Gewicht	100 g enthalten g HCl
1,000	0,16	1,055	11,18	1,105	20,97	1,155	30,55
1,005	1,15	1,060	12,19	1,110	21,92	1,160	31,52
1,010	2,14	1,065	13,19	1,115	22,86	1,165	32,49
1,015	3,12	1,070	14,17	1,120	23,82	1,170	33,46
1,020	4,13	1,075	15,16	1,125	24,78	1,175	34,42
1,025	5,15	1,080	16,15	1,130	25,75	1,180	35,39
1,030	6,15	1,085	17,13	1,135	26,70	1,185	36,31
1,035	7,15	1,090	18,11	1,140	27,66	1,190	37,23
1,040	8,16	1,095	19,06	1,145	28,61	1,195	38,16
1,045	9,16	1,100	20,01	1,150	29,57	1,200	39,11
1,050	10,17						

Tabelle III.

Dichte und Prozentgehalt von Salpetersäure bei 15°/40 nach Lunge und Rey.

Spez. Gewicht	100 g enthalten g HNO ₃	Spez. Gewicht	100 g enthalten g HNO ₃	Spez. Gewicht	100 g enthalten g HNO ₃	Spez. Gewicht	100 g enthalten g HNO ₃
1,00	0,10	1,14	23,31	1,27	42,87	1,40	65,30
1,005	1,00	1,15	24,84	1,28	44,41	1,41	67,50
1,01	1,90	1,16	26,36	1,29	45,95	1,42	69,80
1,02	3,70	1,17	27,88	1,30	47,49	1,43	72,17
1,03	5,50	1,18	29,38	1,31	49,07	1,44	74,68
1,04	7,26	1,19	30,88	1,32	50,71	1,45	77,28
1,05	8,99	1,20	32,36	1,33	52,37	1,46	79,98
1,06	10,68	1,21	33,82	1,34	54,07	1,47	82,90
1,07	12,33	1,22	35,28	1,35	55,79	1,48	86,05
1,08	13,95	1,23	36,78	1,36	57,57	1,49	89,60
1,09	15,53	1,24	38,29	1,37	59,39	1,50	94,09
1,10	17,11	1,25	39,82	1,38	61,27	1,51	98,10
1,11	18,67	1,26	41,34	1,39	63,23	1,52	99,67
1,12	20,23						
1,13	21,77						

Tabelle IV.

Dichte und Prozentgehalt von Schwefelsäure bei 15°/4° nach Lunge und Isler.

Spez. Gewicht	100 g enthalten g H ₂ SO ₄	Spez. Gewicht	100 g enthalten g H ₂ SO ₄	Spez. Gewicht	100 g enthalten g H ₂ SO ₄	Spez. Gewicht	100 g enthalten g H ₂ SO ₄
1,000	0,09	1,215	29,21	1,425	52,63	1,635	71,57
1,005	0,83	1,220	29,84	1,430	53,11	1,640	71,99
1,010	1,57	1,225	30,48	1,435	53,59	1,645	72,40
1,015	2,30	1,230	31,11	1,440	54,07	1,650	72,82
1,020	3,03	1,235	31,70	1,445	54,55	1,655	73,23
1,025	3,76	1,240	32,28	1,450	55,03	1,660	73,64
1,030	4,49	1,245	32,86	1,455	55,50	1,665	74,07
1,035	5,23	1,250	33,43	1,460	55,97	1,670	74,51
1,040	5,98	1,255	34,00	1,465	56,43	1,675	74,97
1,045	6,67	1,260	34,57	1,470	56,90	1,680	75,42
1,050	7,37	1,265	35,14	1,475	57,37	1,685	75,86
1,055	8,07	1,270	35,71	1,480	57,83	1,690	76,30
1,060	8,77	1,275	36,29	1,485	58,28	1,695	76,73
1,065	9,47	1,280	36,87	1,490	58,74	1,700	77,17
1,070	10,19	1,285	37,45	1,495	59,22	1,705	77,60
1,075	10,90	1,290	38,03	1,500	59,70	1,710	78,04
1,080	11,60	1,295	38,61	1,505	60,18	1,715	78,48
1,085	12,30	1,300	39,19	1,510	60,65	1,720	78,92
1,090	12,99	1,305	39,77	1,515	61,12	1,725	79,36
1,095	13,67	1,310	40,35	1,520	61,59	1,730	79,80
1,100	14,35	1,315	40,93	1,525	62,06	1,735	80,24
1,105	15,03	1,320	41,50	1,530	62,53	1,740	80,68
1,110	15,71	1,325	42,08	1,535	63,00	1,745	81,12
1,115	16,36	1,330	42,66	1,540	63,43	1,750	81,56
1,120	17,01	1,335	43,20	1,545	63,85	1,755	82,00
1,125	17,66	1,340	43,74	1,550	64,26	1,760	82,44
1,130	18,31	1,345	44,28	1,555	64,67	1,765	82,88
1,135	18,96	1,350	44,82	1,560	65,08	1,770	83,32
1,140	19,61	1,355	45,35	1,565	65,49	1,775	83,90
1,145	20,26	1,360	45,88	1,570	65,90	1,780	84,50
1,150	20,91	1,365	46,41	1,575	66,30	1,785	85,10
1,155	21,55	1,370	46,94	1,580	66,71	1,790	85,70
1,160	22,19	1,375	47,47	1,585	67,13	1,795	86,30
1,165	22,83	1,380	48,00	1,590	67,59	1,800	86,90
1,170	23,47	1,385	48,53	1,595	68,05	1,805	87,60
1,175	24,12	1,390	49,06	1,600	68,51	1,810	88,30
1,180	24,76	1,395	49,59	1,605	68,97	1,815	89,05
1,185	25,40	1,400	50,11	1,610	69,43	1,820	90,05
1,190	26,04	1,405	50,63	1,615	69,89	1,825	91,00
1,195	26,68	1,410	51,15	1,620	70,32	1,830	92,10
1,200	27,32	1,415	51,66	1,625	70,74	1,835	93,43
1,205	27,95	1,420	52,15	1,630	71,16	1,840	95,60
1,210	28,58						

Tabelle V.

Dichte und Prozentgehalt von Natronlauge und Kalilauge bei 15°.

Spez. Gewicht	100 g enthalt. g NaOH	100 g enthalt. g KOH	Spez. Gewicht	100 g enthalt. g NaOH	100 g enthalt. g KOH	Spez. Gewicht	100 g enthalt. g NaOH	100 g enthalt. g KOH
1,007	0,61	0,9	1,162	14,37	18,6	1,370	33,69	36,9
1,014	1,20	1,7	1,171	15,13	19,5	1,383	34,96	37,8
1,022	2,00	2,6	1,180	15,91	20,5	1,397	36,25	38,9
1,029	2,71	3,5	1,190	16,77	21,4	1,410	37,47	39,9
1,037	3,35	4,5	1,200	17,67	22,4	1,424	38,90	40,9
1,045	4,00	5,6	1,210	18,58	23,3	1,438	39,99	42,1
1,052	4,64	6,4	1,220	19,58	24,2	1,453	41,41	43,4
1,060	5,29	7,4	1,231	20,59	25,1	1,468	42,83	44,6
1,067	5,87	8,2	1,241	21,42	26,1	1,483	44,38	45,8
1,075	6,55	9,2	1,252	22,64	27,0	1,498	46,15	47,1
1,083	7,31	10,1	1,263	23,67	28,0	1,514	47,60	48,3
1,091	8,00	10,9	1,274	24,81	28,9	1,530	49,02	49,4
1,100	8,68	12,0	1,285	25,80	29,8	1,546	—	50,6
1,108	9,42	12,9	1,297	26,83	30,7	1,563	—	51,9
1,116	10,06	13,8	1,308	27,80	31,8	1,580	—	53,2
1,125	10,97	14,8	1,320	28,83	32,7	1,597	—	54,5
1,134	11,84	15,7	1,332	29,93	33,7	1,615	—	55,9
1,142	12,64	16,5	1,345	31,22	34,9	1,634	—	57,5
1,152	13,55	17,6	1,357	32,47	35,9			

Tabelle VI.

Dichte und Prozentgehalt wässriger Ammoniaklösungen bei 15°/40 nach Lunge und Wiernik.

Spez. Gewicht	100 g enthalten g NH ₃	Spez. Gewicht	100 g enthalten g NH ₃	Spez. Gewicht	100 g enthalten g NH ₃	Spez. Gewicht	100 g enthalten g NH ₃
0,882	34,95	0,912	24,33	0,942	15,04	0,972	6,80
0,884	34,10	0,914	23,68	0,944	14,46	0,974	6,30
0,886	33,25	0,916	23,03	0,946	13,88	0,976	5,80
0,888	32,50	0,918	22,39	0,948	13,31	0,978	5,30
0,890	31,75	0,920	21,75	0,950	12,74	0,980	4,80
0,892	31,05	0,922	21,12	0,952	12,17	0,982	4,30
0,894	30,37	0,924	20,49	0,954	11,60	0,984	3,80
0,896	29,69	0,926	19,87	0,956	11,03	0,986	3,30
0,898	29,01	0,928	19,25	0,958	10,47	0,988	2,80
0,900	28,33	0,930	18,64	0,960	9,91	0,990	2,31
0,902	27,65	0,932	18,03	0,962	9,35	0,992	1,84
0,904	26,98	0,934	17,42	0,964	8,84	0,994	1,37
0,906	26,31	0,936	16,82	0,966	8,33	0,996	0,91
0,908	25,65	0,938	16,22	0,968	7,82	0,998	0,45
0,910	24,99	0,940	15,63	0,970	7,31	1,000	0,00

Konzentration der gebräuchlichen Reagenzien.

Im folgenden sei von einigen Reagenzien die Konzentration angegeben, in welcher sie zweckmäßig angewandt werden, sofern keine andere Konzentration vorgeschrieben ist.

	Spez. Gew.	100 g enthalten g	100 ccm enthalten g
1. Konzentrierte Säuren und Alkalien.			
Konzentrierte Salzsäure	1,190	37,23	44,30
„ Salpetersäure	1,305	48,26	62,97
„ Schwefelsäure	1,840	95,60	175,90
Konzentriertes Ammoniak	0,910	24,99	22,74
2. Verdünnte Säuren und Alkalien, $\frac{2}{1}$ normal.			
Salzsäure	1,034	7,1	7,3
Salpetersäure	1,070	11,8	12,6
Schwefelsäure	1,063	9,2	9,8
Essigsäure	1,017	11,8	12,0
Kalilauge	1,085	10,3	11,2
Natronlauge	1,084	7,4	8,0
Ammoniak	0,985	3,5	3,4
3. Salzlösungen, $\frac{2}{1}$ normal.			
Chlorammonium	1,032	10,4	10,7
Ammoniumkarbonat ¹⁾	1,025	9,4	9,6
Natriumkarbonat	1,105	9,6	10,6
Natriumazetat	1,080	25,2	27,2
4. Salzlösungen, $\frac{1}{1}$ normal.			
Natriumphosphat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,048	11,4	11,92
Natriumazetat	—	—	13,61
Magnesiumsulfat	1,059	11,6	12,3
Bariumchlorid	1,088	11,2	12,2
Kalziumchlorid	1,043	10,5	10,95
Eisenchlorid	1,038	5,2	5,42
Kaliumchromat	1,075	9,0	9,72
Zinn(2)-chlorid, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	10,5	11,25
5. Salzlösungen, $\frac{1}{2}$ normal.			
Ammoniumoxalat	—	—	3,55
Silbernitrat	—	8,0	8,5
Quecksilber(2)-chlorid, HgCl_2	—	6,4	6,78
6. Gesättigte Lösungen.			
		100 g enthalten bei 15°	
Barytwasser	5,9 g	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Kalkwasser	1,3 g	CaO	
Gipswasser	2,6 g	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

1) Wird erhalten durch Lösen von 8 g käuflichem Ammoniumkarbonat (s. S. 139) und 33 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,985 und Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm.

Register.

- Abfälle der Brauerei und Brennerei** als Futtermittel 167.
 — der Mülerei als Futtermittel 167.
 — der Stärkefabrikation als Futtermittel 167.
 — der Zuckerfabrikation als Futtermittel 168.
Abfallprodukte, tierische, als Futtermittel 168.
Abmessen von Flüssigkeiten 8.
Abscheiden von Niederschlägen 17.
Abschlämbbare Tonteilchen, Gehalt der Böden 226.
Abwägen der Analysensubstanz 5.
Aceton 42.
Ackerkrume 218.
Aktive oder aktuelle Azidität, Wesen 268.
Albert, R. 229.
Alkalimetrie 76, 77.
Alkoholprobe bei Milch 206.
Alliuhnbrenner 24.
Alliuhnsches Filtrierröhrchen 180.
Aluminium, Bestimmung in einer Lösung von Aluminiumsulfat 57.
 — Bestimmung von Eisen und — in einer wässerigen Lösung von Eisen(2)-ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat 60.
 — Bestimmung im Mergel 63.
 — Fällung mit Ammoniak 57.
 — Fällung mit Ammoniumnitrit 58.
Ambühl, G. 212.
Ammoniak, Dichte und Prozentgehalt wässeriger Lösungen 318.
 — schwefelsaures, Bestimmung des Stickstoffs nach der Destillationsmethode 98.
 — — Bestimmung des Stickstoffs mit Formaldehyd 103.
Ammoniumphosphormolybdat, Bestimmung der Phosphorsäure in sekundärem Kalziumphosphat als — nach N. v. Lorenz 39.
Ammoniumrhodanidlösung, Herstellung einer $n/_{10}$ — 124.
Ammoniumzitratlösung, Herstellung 44.
Analysator 145.
Analysensubstanz, Abwägen 5.
Analysenwaage 1.
Aräometer 12.
Arnd, Th. 106.
Arndsche Legierung 107.
Arnolds Guajakreaktion bei Milch 207.
Arrhenius, O. 272, 279, 282.
Asbest, Reinigung 20.
Asbestdrahtnetz 31.
Asbestfilter, Herstellung beim Gooch-tiegel 21.
Asche, Bestimmung in Futtermitteln 170.
Aschenbestandteile, Gehalt einiger Kulturpflanzen an —, Tabelle 163, 164.
Äther, wasser- und alkoholfreier, Darstellung 174.
Ätherauszug, Bestimmung in Futtermitteln 172.
Atomgewichte der Elemente 315.
Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen 8.
Austauschazidität des Bodens, Bestimmung nach Daikuhara 265.
 — — Wesen 263.
 — — qualitativer Nachweis nach Comber 266.
Auswaschen der Niederschläge 20.
Azidimetrie 76, 77.
Azidität, aktive oder aktuelle, Wesen 268.
 — hydrolytische, Bestimmung 263.
 — — Wesen 261.
Aziditätsformen des Bodens 260.
Azotobacter 312.
Basisch wirkende Stoffe, Bestimmung im Düngekalk nach O. Foerster 95.
Behrend 157.
Benzoessäure als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 216.
Biertreiber 167.
Biestermilch 195.
Birkenbach, L. S.

Bjerrum, N. 282.

Boden, Aziditätsformen 260.

— Bestimmung der Austauschazidität nach Daikuhara 265.

— — der hydrolytischen Azidität 263

— — des Düngungsbedürfnisses nach E. A. Mitscherlich 297.

— — nach H. Neubauer und W. Schneider 288.

— — für Kalk nach H. R. Christensen 312.

— — mit Hilfe 1 %iger Zitronensäure 285.

— — des Gesamtstickstoffs 251.

— — des spezifischen Gewichtes 228.

— — des scheinbaren spezifischen Gewichtes oder Volumgewichtes 230.

— — der Hygroskopizität 233.

— — des Kaliums im salzsauren Bodenauszug 258.

— — des Kalziums und Magnesiums im salzsauren Bodenauszug 255.

— — der an Erdalkalien gebundenen Kohlensäure 239.

— — des Kohlenstoffgehalts 241.

— — der Phosphorsäure im salzsauren Bodenauszug 254

— — des Porenvolumens 231.

— — der Trockensubstanz 227.

— — der Wasserkapazität 232.

— — der Wasserstoffionenkonzentration nach dem kolorimetrischen Verfahren mit dem Keilapparat von N. Bjerrum - O. Arrhenius 282.

— — nach dem kolorimetrischen Verfahren von L. J. Gillespie 279.

— — nach dem kolorimetrischen Verfahren von S. P. L. Sørensen 273.

— Charakterisierung auf Grund des Gehaltes an abschlämmbaren Ton-
teilchen 226.

— — des Humusgehaltes 241.

— — des Kalkgehaltes 240.

— Herstellung des Bodenausguges zur Bestimmung der Wasserstoffionen-

— — konzentration 271.

— Humusbestimmung durch Glühen 240.

— qualitativer Nachweis der Austauschazidität nach Comber 266.

— Schlämlanalyse 222.

— Siebung 222.

— Titrationsazidität 265.

— Totalazidität 265.

— Wesen der Austauschazidität 263.

Wießmann, Praktikum.

Boden, Wesen der hydrolytischen Azidität 261.

— — der Neutralsalzzersetzung 267.

Bodenanalyse, mechanische 222.

Bodenarten, Hauptgruppen 218.

— chemische Zusammensetzung 260.

Bodenauszug zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration 271.

— mit 10%iger Salzsäure, Herstellung 252.

Bodenprobe, Entnahme 219.

— Vorbereitung zur Untersuchung 221.

Bodenreaktion, Wesen und Bestimmung 260.

Bogs, O. 229.

Böhmländer 213.

Borsäure und deren Salze als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 215.

Bosch 98.

Brauerei, Abfälle als Futtermittel 167.

Brennerei, Abfälle als Futtermittel 167.

Bunsenbrenner 23.

Bürette 73.

— nach Schellbach 74.

Butyrometer 203.

Chlor, gewichtsanalytische Bestimmung in einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid 31.

— maßanalytische Bestimmung in Chloriden nach J. Volhard 122.

— — im Natriumchlorid nach Fr. Mohr 126.

— — im Natriumchlorid nach J. Volhard 125.

Christensen, H. R. 312.

Clark, W. M. 276.

Classen, A. 53, 239.

Comber, N. M. 266.

Daikuhara 265.

Dampftrockenschrank 26.

Dekantieren der Niederschläge 19.

Dennstedt, M. 241.

Destillation von Äther 175.

Destillationsapparat 99.

Destillationsmethode, Bestimmung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak nach der — 98.

Devardasche Legierung 106.

Dichte, Ermittlung mit dem Aräometer 12.

Drahtnetz, Eisen-, Messing-, Asbest- 31.

Drehungsvermögen, spezifisches 188

Druckluft, Erzeugung 25.
 Düngekalk, Bestimmung der basisch wirkenden Stoffe im — nach O. Foerster 95.
 Düngemittel, gewichtsanalytische Bestimmungen 1.
 — maßanalytische Bestimmungen 73.
 Düngungsbedürfnis des Bodens, Bestimmung nach E.A. Mitscherlich 297.
 — — — nach H. Neubauer und W. Schneider 288
 — — — mit Hilfe 1%iger Zitronensäure 285.
 — — für Kalk, Bestimmung nach H. R. Christensen 312.
 Eindampfen von Flüssigkeiten 29.
 Einheiten u. Formelgrößen, Ausschuß 8.
 Eisen, Bestimmung von — und Aluminium in einer wässerigen Lösung von Eisen(2)-ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat 60.
 — Bestimmung von — und Aluminium im Mergel 63.
 — gewichtsanalytische Bestimmung in einer wässerigen Lösung von Eisen(2)-ammoniumsulfat 59.
 — maßanalytische Bestimmung in Eisen(2)-ammoniumsulfat 120.
 — — in einer Eisen(3)-chloridlösung 121.
 — Fällung mit Ammoniak 59.
 — Fällung mit Ammoniumnitrit 60.
 Eisen(3)-ammoniumsulfatlösung, Herstellung 124.
 Eisendrahtnetz 31.
 Eisenzitratlösung, Herstellung 47.
 Elektrisch geheizter Trockenschrank 26.
 Elektrische Tiegelöfen 25.
 Elemente, Atomgewichte 315.
 Empirische Lösung 76.
 — von Kaliumpermanganat 118.
 — von Natronlauge 92.
 — von Schwefelsäure 85.
 Erhitzen der Tiegel 26.
 Erntesubstanzen, Bestimmung von Kalium 139.
 — — von Kalzium 137.
 — — von Magnesium 137.
 — — von Natrium 139.
 — — der Phosphorsäure 134.
 — — des Sandes 133.
 — — von Stickstoff 142.
 — — der Trockensubstanz 131.

Erntesubstanzen, Probeentnahme und Vorbereitung zur Untersuchung 127.
 — Veraschung 132.
 Ewers, E. 185.
 Exsikkator 28
 Extraktionsapparat für Fett 172.
 Extraktstoffe, stickstofffreie, Berechnung 178.
 Faktor 33.
 Fallen von Niederschlägen 17.
 Fällungsmethoden 76, 122.
 Farnsteinersche Röhre zur Fettbestimmung der Milch 202.
 Federfahne 19.
 Fehlingsche Lösung, Herstellung 183.
 Feinboden 223.
 Feinerde 223.
 Fett, Bestimmung in Futtermitteln 172.
 — — in Melassefuttermitteln 175.
 — — in der Milch nach N. Gerber 203.
 — — — nach Röse-Gottlieb 201.
 Fettfreie Trockensubstanz der Milch, Berechnung 209.
 Fettgehalt der Milch, Berechnung 208.
 — die natürlichen Einflüsse auf den — 194.
 — der Trockensubstanz der Milch, Berechnung 209.
 Fetröhrchen für Milch 203.
 Filter 18.
 — Veraschung 28.
 Filtrieren der Niederschläge 18.
 Filtrierröhrchen, Allihnsches oder Soxhletsches 180.
 Filtriertiegel, Glühen und Erhitzen 27.
 — aus Platin, Porzellan und Glas 22.
 Finkener, R. 51.
 Fixanal 76.
 Fleischmann, W. 193, 208.
 Flüssigkeiten, Abmessen 8.
 — Eindampfen und Kochen 29.
 Foerster, O. 95, 112, 165, 251.
 Formaldehyd, Bestimmung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak mit Hilfe von — 103.
 — als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 216.
 Formelgrößen, Ausschuß für Einheiten und — 8.
 Fresenius, L. 287.
 Fresenius, R. 53, 239.
 Futtermittel, Bestimmung der Asche 170.
 — — der Rohfaser 176.

- Futtermittel, Bestimmung des Rohfettes 172.
 — — des Rohproteins 171.
 — — des Wassers 169.
 — Vorbereitung zur Untersuchung 168.
- G**asgebläse 24.
 Gasometer 243.
 Gerber, N. 203.
 Gesamtstickstoff, Bestimmung in Stoffen, welche organisch gebundenen Stickstoff und Salpeterstickstoff nebeneinander enthalten 111.
 Getreide als Futtermittel 167.
 — Stärkebestimmung, polarimetrische 185.
 Gewichtsanalyse 1.
 Gewichtskonstanz, Trocknen, Erhitzen und Glühen bis zur — 28.
 Gillespie, L. J. 279.
 Girard, Ch. 216.
 Glasfiltertiegel 22.
 — Erhitzen 27.
 Glühen der Niederschläge 23.
 — der Tiegel 26.
 Glühgeschälchen für Porzellan-Filtertiegel 22.
 Goochtiegel 20.
 — Glühen 27.
 Grand 222.
 Gras, Probeentnahme und Vorbereitung zur Untersuchung 130.
 Grünfutter 167.
 Gummifähne 19.
 Gutbier, A. 8.
- H**aber, F. 98.
 Hackfrüchte als Futtermittel 167.
 — Probeentnahme und Vorbereitung zur Untersuchung 129.
 Halbschattenapparat 145.
 Halbschattenpolarimeter nach E. Mitscherlich 187.
 Halenke, A. 208.
 Halmgewächse, Probeentnahme und Vorbereitung zur Untersuchung 127.
 Hals 188.
 Handelsfuttermittel 167.
 Handwage 7.
 Harn, Bestimmung des Stickstoffs 110.
 Hasenbäumer, J. 286.
 Heggenhougen 188.
 Hehner, O. 16.
 Heizquellen 23.
 Henkel, Th. 206.
- Heraeus, W. C., Siebplatte für Rohfaser 177.
 — elektrischer Tiegelofen 25.
 Herz, Fr. J. 211, 212.
 Herzfeld, A. 154.
 Hilger, A. 215.
 Hissink, D. J. 264.
 Hülsenfrüchte als Futtermittel 167.
 Humus, Bestimmung im Boden durch Glühen 240.
 Humusboden 218, 219, 241.
 Humusgehalt, Charakterisierung der Böden auf Grund ihres Humusgehalts 241.
 Hydrolytische Azidität des Bodens, Bestimmung 263.
 — — Wesen 261.
 Hygroskopizität, Bestimmung der — des Bodens 233.
- I**mmendorff, H. 240.
 Indikatoren 77, 275.
 Invertzucker, Tabelle zur Berechnung aus dem Kupfer 184.
 Isler, M. 317.
- J**auche, Bestimmung des Stickstoffs 110.
 Jodibauer, M. 111, 165, 251.
- K**alilauge, Dichte und Prozentgehalt 318.
 — Gehaltsbestimmung einer wässrigen — an Kaliumhydroxyd 94.
 Kalisalze, durchschnittliche Zusammensetzung 66.
 Kalium, Bestimmung im salzsauren Bodenauszug 258.
 — — in kalihaltigen Düngemitteln 65.
 — — in Erntesubstanzen 139.
 — — als Kaliumhexachloroplateat (Kaliumplatinchlorid) 65.
 — — als Kaliumperchlorat 68.
 — — im Stalldünger 166.
 Kaliumhexachloroplateat, Bestimmung des Kaliums als — (Kaliumplatinchlorid) 65.
 Kaliumhydroxyd, Gehaltsbestimmung einer wässrigen Kalilauge an — 94.
 Kaliumkarbonat als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 215.
 Kaliumperchlorat, Bestimmung des Kaliums als — 68.
 Kaliumpermanganatlösung, Bereitung und Titerstellung einer empirischen — 118.

- Kaliumpermanganatlösung, Herstellung einer $\frac{n}{10}$ - — 116.
 Kaliumplatinchlorid, Bestimmung des Kaliums als — 65.
 Kaliumsulfat, Bestimmung der Schwefelsäure im — 33.
 Kalk, Bestimmung der Kohlensäure im kohlensauen — 49.
 Kalkbedürfnis des Bodens, Bestimmung nach H. R. Christensen 312.
 Kalkboden 218, 240.
 Kalkdüngemittel, Bestimmung von Kalziumoxyd bzw. Kalziumhydroxyd 97.
 Kalkgehalt, Charakterisierung der Böden auf Grund ihres Kalkgehaltes 240.
 Kalkstickstoff, Bestimmung des Stickstoffs im — 110.
 Kalzium, Bestimmung im salzsauren Bodenauszug 255.
 — — in Erntesubstanzen 137.
 — — in einer Lösung von Kalziumchlorid 61.
 — — im Stalldünger 166.
 — Trennung von — und Magnesium im Mergel 62.
 Kalziumhydroxyd, Bestimmung in einem Kalkdüngemittel 97.
 Kalziumkarbonat als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 215.
 Kalziumoxyd, Bestimmung in einem Kalkdüngemittel 97.
 — als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 215.
 Kalziumphosphat, Bestimmung der Phosphorsäure in sekundärem — als Ammoniumphosphormolybdat nach N. v. Lorenz 39.
 — — in sekundärem — als Phosphormolybdänsäureanhydrid 38.
 Kappen, H. 260, 261, 262, 264, 265.
 Kartoffeln, Stärkebestimmung durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes 157.
 — — polarimetrische 185.
 Kartoffelwage, Parowsche 160.
 — Reimannsche 157.
 Kasein 193.
 Kieselsäure, Bestimmung in einer Lösung von Natriumsilikat (Natron-Wasserglas) 34.
 — Prüfung auf Reinheit 35.
 Kippscher Apparat 55, 70, 80.
 Kjeldahl, Bestimmung des Stickstoffs nach — 107.
 Kleber 167.
 Klee, Probeentnahme und Vorbereitung zur Untersuchung 130.
 Knickmann, E. 267.
 Kochen von Flüssigkeiten 29.
 Kohlensäure, gasvolumetrische Bestimmung nach C. Scheibler 49.
 — gewichtsanalytische Bestimmung nach Fresenius-Classen 53.
 — Bestimmung im kohlensauen Kalk 49.
 — — der an Erdalkalien gebundenen — des Bodens 239.
 Kohlenstoffgehalt, Bestimmung im Boden 241.
 Kolostrummilch 195.
 Kolthoff, J. M. 276.
 Kongorot 78.
 König, J. 222, 286.
 Konservierungsmittel der Milch und deren Nachweis 214.
 Kops, Platin-, Porzellan- 20.
 Konzentration, Herstellung von Lösungen mit bestimmter — 16.
 Kreissonius 187.
 Krüger, E. 230.
 Kühnsher Schlammzylinder 223.
 Kulturboden 218.
 Kulturpflanzen, Gehalt an Wasser, Stickstoff und Aschenbestandteilen, Tabelle 163, 164.
 Kupfer, Bestimmung in einer Lösung von Kupfersulfat 69.
 Küster, F. W. 33.
 Lackmus 79.
 Laktalbumin 193.
 Laktodensimeter 198.
 Laktoglobulin 193.
 Lehm Boden 218, 227.
 Lehmiger Sand 227.
 Lein als Futtermittel 167.
 Lemmermann, O. 266, 272, 287.
 Liebig, J. v. 241.
 Liter, Mohrsches 8.
 — wahres 8.
 Lorenz, N. v. 39, 135, 255.
 Lösungen, Herstellung von — mit bestimmter Konzentration 16.
 — von — mit bestimmtem Prozentgehalt 11.
 — von — mit bestimmtem Volumprozentgehalt 15.

Lubs, H. A. 276.
 Lufttrockenschrank 26.
 Lunge, G. 315, 316, 317, 318.

Machsche Siebplatte für Rohfaser 177.
 — Wage 6.

Maercker, M. 157.

Magnesiumamischung, Herstellung 37.

Magnesium, Bestimmung im salzsauren Bodenauszug 255.

— — in Erntesubstanzen 137.

— — in einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat nach B. Schmitz 62.

— — im Stalldünger 166.

— Trennung von Kalzium und — im Mergel 62.

Magnesiumpyrophosphat, Bestimmung der Phosphorsäure in einer wässrigen Lösung von Natriumphosphat als — 36.

Malzkeime 167.

Manometer 41.

Marchlewsky, L. 315.

Maßanalyse 73.

— Einteilung 76.

Maßeinheit 8.

Maßflüssigkeiten 73, 75.

Meißl, E. 215, 216.

Melasse 168.

Melassefutter, Bestimmung des Gesamtzuckers 179.

Melassefuttermittel, Bestimmung des Rohfettes 175.

— — der stickstoffhaltigen Substanz 172.

Melasseträger 168.

Meniskus 8.

Mergel 49.

— Trennung von Kalzium u. Magnesium 62.

Mergelboden 218, 240.

Meßgefäße 73.

— Reinigen 11.

Messingdrahtnetz 31.

Meßkolben 9.

— auf Ausguß geeichte 9.

— auf Einguß geeichte 9.

Meßpipetten 10.

Meßzylinder 9.

Methylorange 78.

Methylorange-Indigo 78.

Methylrot 79.

Michaelis, L. 274.

Milch, Alkoholprobe 206.

Milch, Arnolds Guajakreaktion 207.

— Berechnung des Fettgehaltes, der Trockensubstanz und des spezifischen Gewichtes 208.

— — des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz, des Fettgehaltes der Trockensubstanz u. des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz 209.

— Bestimmung des Säuregrades nach Soxhlet und Henkel 206.

— — der Trockensubstanz 201.

— natürliche Einflüsse auf den Fettgehalt 194.

— — auf die Zusammensetzung 194.

— Fettbestimmung 201, 203.

— als Futtermittel 167.

— spezifisches Gewicht, Bestimmung 198.

— spezifisches Gewicht, Umrechnung auf 15° C, Tabelle 200.

— Nachweis zur Erkennung von gekochter und pasteurisierter — 207.

— Nachweis der Konservierungsmittel 214.

— Probenentnahme 196.

— Stallprobe 198.

— Storchsche Reaktion 197, 207.

— Verfälschung und Beurteilung 210.

— Zentrifugen zur Fettbestimmung 204.

— Zusammensetzung 193.

Milch-Ärömeter 199.

Milchfehler 195.

Milchpipette 203.

Mineralböden 219.

Mineralische Beifutter 168.

Mitscherlich, E. 186.

Mitscherlich, E. A., 228, 232, 297.

Mohr, Fr. 126.

Mohrsches Liter 8.

— Salz, gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens 59.

— — maßanalytische Bestimmung des Eisens 120.

Molybdänlösung, Herstellung 39.

— Sulfat — nach N. v. Lorenz, Herstellung 42.

Morgen, A. 157.

Möslinger, W. 208.

Müllerei, Abfälle als Futtermittel 167.

Natrium, Bestimmung in Erntesubstanzen 139.

Natriumbikarbonat als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 215.

- Natriumchlorid, gewichtsanalytische Bestimmung von Chlor in einer wässrigen Lösung von — 31.
 — maßanalytische Bestimmung von Chlor im — nach Fr. Mohr 126.
 — — von Chlor im — nach J. Volhard 125.
 Natriumkarbonat, Darstellung von chemisch reinem — als Ürtiter-substanz 80.
 — als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 215.
 Natriumphosphat, Bestimmung der Phosphorsäure 36.
 Natriumsilikat, Bestimmung der Kieselsäure 34.
 Natronlauge, Dichte und Prozentgehalt 318.
 — Herstellung einer n_{10} — 91.
 — — einer empirischen, ungefähr n_{10} — 92.
 — — einer n_{10} — 93.
 Natron-Wasserglas, Bestimmung der Kieselsäure 34.
 Naturboden 218.
 Neubauer, H. 135, 288.
 Neubauertiegel 23.
 — Glühen 27.
 Neutralisationsmethoden 76, 77.
 Neutralsalzzersetzung durch Boden, Wesen 267.
 Nicolsches Prisma 144.
 Niederschläge, Auswaschen 20.
 — Dekantieren 19.
 — Füllen oder Abscheiden 17.
 — Filtrieren 18.
 — Glühen 23.
 — Trocknen 23.
 Nonius 152.
 Normallösung 75.
 Normaltemperatur 8.
 Nowacki, A. 218, 240.
 Nullpunktsbestimmung der Wage 3.
 Nutsche 81.
Ölgewinnung, Rückstände als Futtermittel 168.
 Oxalsäurelösung, Herstellung einer n_{10} — 114.
 Oxydationsmethoden 76, 113.
Ph 270.
 p-Nitrophenol 79.
 Papierfilter 18.
 — Veraschung 28.
 Parowsche Kartoffelwage 160.
 Permanganatmethoden 113.
 Peroxydase in der Milch 207.
 Pflanzennährstoffe, Bestimmung der salzsäurelöslichen — im Boden 252.
 Pflanzensubstanz, Veraschung 132.
 Phenolphthalein 79.
 Phosphormolybdänsäureanhydrid, Bestimmung der Phosphorsäure in sekundärem Kalziumphosphat als — 38.
 Phosphorsäure, Bestimmung im salzsauren Bodenauszug 254.
 — — in Erntesubstanzen 134.
 — — der Gesamtphosphorsäure im Thomasmehl 48.
 — — in sekundärem Kalziumphosphat als Ammoniumphosphormolybdat nach N. v. Lorenz 39.
 — — in sekundärem Kalziumphosphat als Phosphormolybdänsäureanhydrid 38.
 — — in einer wässrigen Lösung von Natriumphosphat als Magnesiumpyrophosphat 36.
 — — im Stalldünger 166.
 — — der wasserlöslichen — im Superphosphat 42.
 — — der zitronensäurelöslichen — im Thomasmehl nach M. Popp 45.
 Pilzaufsatz auf Bunsenbrenner 31.
 Pipetten 10.
 Platingefäße, Reinigung 26.
 — Wägen nach dem Glühen 28.
 Platinkonus 20.
 Platinstern 246.
 Platintiegel 26.
 — Glühen 26.
 Polarisationsapparat 144.
 Polarisationsmethode, Zuckerbestimmung in der Zuckerrübe mit Hilfe der — 144.
 Polarisator 145.
 Polarisiertes Licht, Erzeugung 144.
 Popp, M. 45.
 Porenvolumen des Bodens, Bestimmung 231.
 Porzellan-Filtriertiegel 22.
 — Glühen 27.
 Porzellankonus 20.
 Porzellannutsche 81.
 Porzellanschiffchen 246.
 Porzellantiegel 26.
 — Glühen 26.
 — Wägen nach dem Glühen 28.

- Präzisionswaage, technische 7.
 Prisma, Nicol'sches 144.
 Probeentnahme des Bodens 219.
 — der Milch 196.
 — und Vorbereitung der Erntesubstanz zur Untersuchung 127.
 — — von Gras zur Untersuchung 130.
 — — der Hackfrüchte zur Untersuchung 129.
 — — der Halmgewächse zur Untersuchung 127.
 — — von Klee zur Untersuchung 130.
 Prozentgehalt, Herstellung von Lösungen mit bestimmtem — 11.
 — — mit bestimmtem Volumprozentgehalt 15.
 Pülpe 167.
 Pyknometer nach E. A. Mitscherlich 228.
 Quarzkeilkompensation 148.
 Ramann, E. 264.
 Rauhfutterstoffe 167.
 Reagenzien, gebräuchliche, Konzentration 319.
 Reaktion des Bodens, Wesen und Bestimmung 260.
 Reduktionsmethoden 76, 113.
 Reimannsche Kartoffelwaage 157.
 Reinasche, Bestimmung in Futtermitteln 170.
 Reinigen der Meßgefäße 11.
 Reinigung von Platingefäßen 26.
 Rey, H. 316.
 Richards, Th. W. 64.
 Richardskolben 115.
 Rodewald, H. 234.
 Roemer, Th. 127.
 Rohasche, Bestimmung in Futtermitteln 170.
 Rohfaser, Bestimmung in Futtermitteln 176.
 Rohfett, Bestimmung in Futtermitteln 172.
 — — in Melassefuttermitteln 175.
 Rohnährstoffe, Mittlerer Gehalt in Futtermitteln, Tabelle 189.
 Rohprotein, Bestimmung in Futtermitteln 171.
 Röhrigscher Zylinder zur Fettbestimmung der Milch 202.
 Röse-Gottlieb, Fettgehaltsbestimmung der Milch nach — 201.
 Rosetiegel 71.
 Rotierapparat 44.
 Rübenschnittel 168.
 Rückstände der Ölgewinnung als Futtermittel 168.
 Rührapparat 45.
 Saccharimeter 144.
 Salizylsäure als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 216.
 Salpeter, Bestimmung des Stickstoffs in alkalischer Lösung 106.
 — — — in neutraler Lösung nach Th. Arnd 106.
 — — — in saurer Lösung nach K. Ulsch 104.
 Salpetersäure, Dichte und Prozentgehalt 316.
 — Gehaltsbestimmung von — 93.
 Salzsäure, Dichte und Prozentgehalt 316.
 — Herstellung einer $n_{1/2}$ - — 89.
 — — einer n_{10} - — 90.
 Sand, Bestimmung in Erntesubstanzen 133.
 Sandboden 218, 227.
 Sandiger Lehm 218.
 Saugflasche 21.
 — mit Porzellannutsche 81.
 Säuregrad, Bestimmung in der Milch nach Soxhlet und Henkel 206.
 Säurepipette für Milch 203.
 Scheibler, C. 49, 239.
 Scheidetrichter 174.
 Schellbachsche Bürette 74.
 Schiffchen zum Abwägen 5, 6.
 Schiffisches Reagens zum Nachweis von Formaldehyd 216.
 Schlammanalyse des Bodens 222.
 Schlammzylinder, Kühnscher 223.
 — Wagnerscher 225.
 Schlempe 167.
 Schlösser, W. 8.
 Schmidt, E. 215.
 Schmitz, B. 36, 62.
 Schneider, W. 288.
 Schneidewind, W. 66.
 Schnitzel 168.
 Schucht, F. 222.
 Schwefelsäure, Bereitung und Titerstellung einer empirischen, ungefähre $n_{1/2}$ - — 85.
 — Bestimmung im Kaliumsulfat 33.
 — Dichte und Prozentgehalt 317.
 — Herstellung einer $n_{1/2}$ - — 81.
 — — einer n_{10} - — 87.
 Siebsatz 224.

- Siebung des Bodens 222.
 Silbernitratlösung, Herstellung einer $\frac{n}{10}$ — 123.
 Soleil, N. 147.
 Sörensen, S. P. L. 270, 273, 274.
 Soxhlet, Fr. 199, 206.
 Soxhletscher Extraktionsapparat 172.
 Soxhletsches Filtrierröhrchen 180.
 Spek, van der 264.
 Spezifisches Drehungsvermögen 188.
 — Gewicht, Ermittlung mit dem Aräometer 12.
 — — des Bodens, Bestimmung 228.
 — — der Kartoffeln, Bestimmung 157.
 — — der Milch, Berechnung 208.
 — — — Bestimmung mit dem Lakto- densimeter 198.
 — — — Umrechnung auf 15° C, Tabelle 200.
 — — scheinbares, des Bodens, Bestimmung 230.
 — — der Trockensubstanz der Milch, Berechnung 209.
 Stahlflasche für Sauerstoff 242.
 Stalldünger, Probeentnahme 165.
 — Untersuchung auf Stickstoff, Phosphorsäure, Kalzium, Magnesium und Kalium 165.
 — mittlere Zusammensetzung 166.
 Stallprobe der Milch 198.
 Stärke, Bestimmung in der Kartoffel durch Ermittlung des spezifischen Gewichts 157.
 — polarimetrische Bestimmung in Kartoffeln und Getreide 185.
 Stärkefabrikation, Abfälle als Futtermittel 167.
 Stärkegehalt, Tabelle zur Bestimmung des — der Kartoffeln nach dem spezifischen Gewicht 159.
 Stickstoff, Bestimmung im schwefelsauren Ammoniak nach der Destillationsmethode 98.
 — — im schwefelsauren Ammoniak mit Formaldehyd 103.
 — — im Boden 251.
 — — in Erntesubstanzen 142.
 — — in Harn und Jauche 110.
 — — im Kalkstickstoff 110.
 — — nach Kjeldahl 107.
 — — im Salpeter 104.
 — — im Stalldünger 165.
 — — in Stoffen, welche organisch gebundenen Stickstoff und Salpeter- Stickstoff nebeneinander enthalten 111.
 — — Gehalt einiger Kulturpflanzen an —, Tabelle 163, 164.
 Stickstoffhaltige Substanz, Bestimmung in Melassefuttermitteln 172.
 Stohmannscher Meßkolben 43.
 Storchsche Reaktion bei Milch 197, 207.
 Stutzer, A. 166.
 Sulfat-Molybdänlösung nach N. von Lorenz, Herstellung 42.
 Superphosphat, Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure 42.
 Tabelle zur Berechnung des Invertzuckers aus dem Kupfer 184.
 — zur Berechnung der mit dem Scheiblerschen Apparat gefundenen cem Kohlensäure auf mg Kohlensäure 52.
 — zur Bestimmung der Trockensubstanz und des Stärkegehalts der Kartoffeln nach dem spezifischen Gewicht 159.
 — für den mittleren Gehalt der Futtermittel an Rohnährstoffen 189.
 — — einiger Kulturpflanzen an Wasser, Stickstoff und Aschenbestandteilen in Prozenten 163, 164.
 — zur Umrechnung des Ernteertrages auf Lufttrocken- und Trockensubstanz 128.
 — — des spezifischen Gewichts der Milch auf 15° C 200.
 — der durchschnittlichen Zusammensetzung der Kalisalze 66.
 Teclubrenner 24.
 Tellerbohrer, amerikanischer 220.
 Testlösungen 273.
 Thiel, A. 33.
 Thomasmehl, Bestimmung der Gesamtphosphorsäure 48.
 — — der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure nach M. Popp 45.
 Tiegel, Glas-, Porzellan-, Platin- — 26.
 — Glühen 26.
 — Rose- — 71.
 Tiegelofen 29.
 — elektrischer 25.
 Tierische Abfallprodukte als Futtermittel 168.
 Titer 73.
 Titerflüssigkeiten 73.
 Titration 73.
 Titrationsazidität 271.

- Titrationsazidität des Bodens 265.
 Tonboden 218, 227.
 Totalazidität des Bodens 265.
 Tralles 16.
 Trester 167.
 Trockenschrank, Luft-, Dampf-, elektrisch geheizter — 26.
 Trockensubstanz, Bestimmung im Boden 227.
 — — in Ernteprodukten 131.
 — — in Futtermitteln 169.
 — — in der Milch 201.
 — — in der Zuckerrübe 156.
 — der Milch, Berechnung 208.
 — — Berechnung des Gehaltes an fettfreier —, des Fettgehaltes der — und des spezifischen Gewichtes der — 209.
 — Tabelle zur Bestimmung der — der Kartoffeln nach dem spezifischen Gewicht 159.
 Trocknen der Niederschläge 23.
 U-Röhren 54.
 Ulsch, K. 104.
 Umschlagsgebiet der Indikatoren 276.
 Umschlagsintervall der Indikatoren 276.
 Urterersubstanz 76, 80.
 — Darstellung von chemisch reinem Natriumkarbonat als — 80.
 Utz 217.
 Ventzke 153.
 Veraschung der Pflanzensubstanz 132.
 Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche 169, 170, 222, 272, 273.
 Verbrennungsapparat nach M. Dennstedt 245.
 Volhard, J. 122, 125.
 Vollpipetten 10.
 Volumgewicht des Bodens, Bestimmung 230.
 — Ermittlung mit dem Aräometer 12.
 Volumprozentgehalt, Herstellung von Lösungen mit bestimmtem — 15.
 Wage 1.
 — analytische 1.
 — Hand- — 7.
 — Mäthsche 6.
 — Nullpunktsbestimmung 3.
 — technische Präzisions- — 7.
 Wägegläser 5.
 Wägen 1.
 Wägeregeln 4.
 Wägeschiffchen 5, 6.
 Wagnerscher Schlammzylinder 225.
 Wahnschaffe, F. 222.
 Wahres Liter 8.
 Walpole, G. S. 278.
 Wasserbad 29.
 — für Butyrometer 205.
 Wasserdampfbad 29.
 Wassergehalt, Bestimmung in Erntesubstanzen 131.
 — — in Futtermitteln 169.
 — — in der Zuckerrübe 156.
 — einiger Kulturpflanzen, Tabelle 163, 164.
 Wasserkapazität des Bodens, Bestimmung 232.
 Wasserstoffexponent 270.
 Wasserstoffionkonzentration 269.
 — des Bodens, Bestimmung nach dem kolorimetrischen Verfahren mit dem Keilapparat von N. Bjerrum-O. Arrhenius 282.
 — — nach dem kolorimetrischen Verfahren von L. J. Gillespie 279.
 — — nach dem kolorimetrischen Verfahren von S. P. L. Sørensen 273.
 — Herstellung des Bodenausguges zur Bestimmung der — 271.
 Wasserstoffsperoxyd als Konservierungsmittel für Milch, Nachweis 217.
 Wasserstoffzahl 269.
 Wasserstrahlgebläse zur Erzeugung von Druckluft 25.
 Wasserstrahlpumpe 21.
 Wiernik, T. 318.
 Wirtschaftsfuttermittel 167.
 Wrochem, J. v. 229.
 Zentrifugen zur Fettbestimmung der Milch 204.
 Zinn(2)-chloridlösung, Herstellung 122.
 Zitronensäure, 2%ige, Herstellung 47.
 Zucker, Bestimmung im Melassefutter 179.
 — — in der Zuckerrübe 144, 154.
 Zuckerfabrikation, Abfälle als Futtermittel 168.
 Zuckerrübe, Bestimmung des Wassergehaltes 156.
 — — des Zuckers 144, 154.

Druck von L. Schumacher in Berlin N 4.

Biblioteca UŞVİAŞI

Die Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe

Praktisches Handbuch von

Dr. J. König,

Geh. Reg.-Rat, Professor in Münster in Westfalen.

Fünfte, neubearbeitete Auflage.

Erster Band: **Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe.**

Mit 360 Textabbildungen und 1 Tafel. In Ganzleinen gebunden, Preis Rm. 34.—.

Zweiter Band: **Die Untersuchung landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe.**

Mit 98 Textabbildungen. In Ganzleinen gebunden, Preis Rm. 48.—.

„Die Fülle des Stoffes nötigte den Herausgeber, sein Handbuch in zwei Bände zu teilen. Die Unsumme von Arbeit und die Gewissenhaftigkeit, mit der das Werk auf den neuesten Stand der Forschung gebracht wurde und den Anforderungen der Versuchsstationen und Lehranstalten voll entspricht, ist hoch einzuschätzen. Auch der ausübende Landwirt wird darin Belehrung in reichem Maße finden. Ein genau durchgearbeitetes Sachregister beschließt jeden Band dieses seinen Zwecken vollkommen entsprechenden Handbuches.“
(Wiener landwirtschaftliche Zeitung.)

Die Methoden zur

Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten

Von Prof. **Chr. Barthel,**

Direktor in Experimentallaktet bei Stockholm.

Dritte, neubearbeitete Auflage. — Mit 72 Textabbildungen. Gebunden Rm. 9.—.

„Dieses Werk ist längst dem Molkereifachmanne, besonders aber allen Wissenschaftlern und sonstigen Personen, die sich mit der Untersuchung der Milch und der aus ihr gewonnenen Erzeugnisse beschäftigen, ein unentbehrlicher Ratgeber und eine wertvolle Stütze geworden. Seine Anschaffung zu empfehlen, hieße überflüssige Worte machen.“
(Deutsche Milchzeitung.)

Praktische Milchuntersuchung

Anleitung zur zweckmäßigen Ausführung der einfachsten Verfahren der Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten. Für Molkereischüler, Molkereifachleute, Marktkontrollorgane und Molkereichemiker bearbeitet von

Wilhelm Morres,

Professor in Friedland in Böhmen.

Vierte, neubearbeitete Auflage. — Mit 42 Textabbildungen, zwei Verfälschungstabellen und einer Farbentafel. — Kartoniert, Preis Rm. 5.—.

Morres' Anleitung gibt in der Einleitung Aufklärung über die Zusammensetzung der Milch und über die natürlichen Einflüsse auf den Fettgehalt, worauf im ersten Teile die eigentliche Prüfung der Milch behandelt wird. Im zweiten Teile wird die Untersuchung von Mager- und Buttermilch, Rahm und die Prüfung der Butter erörtert.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Anleitung zur wissenschaftlichen
Bodenuntersuchung

Von Prof. Dr. Felix Wahnschaffe,
Geheimer Bergrat in Berlin.

Vierte Auflage, neubearbeitet und herausgegeben von

Dr. Friedrich Schucht,

Professor an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin.

Mit 71 Textabbildungen. Gebunden, Preis Rm. 6.50.

Nach einem zusammenfassenden Überblick über Begriff, Klassifikation und Entstehung des Bodens geben die Verfasser eine vorzügliche Darstellung des ganzen Ganges der Bodenuntersuchung, unter Berücksichtigung der neuesten Fortschritte und Untersuchungsmethoden, sowie umfassende Literaturangaben. Das Werk dürfte somit als die zurzeit beste Anleitung zur Bodenuntersuchung nach dem heutigen Stande der Wissenschaft und Praxis anzusprechen sein.

**Handbuch der biophysikalischen und
biochemischen Durchforschung des Bodens**

Von Prof. Dr. Julius Stoklasa, Prag,

unter Mitwirkung von

Dr.-Ing. Ernst Gustav Doerell, Prag.

Mit 91 Textabbildungen. Gebunden, Preis Rm. 34.—.

Stoklasa ist einer der bedeutendsten Bodenforscher von internationalem Ruf. Sein seit langen Jahren vorbereitetes systematisches Lehrbuch der Bodendurchforschung ist für alle landwirtschaftlichen Institute und Versuchsstationen, Geologen, Mineralogen, akademisch gebildeten Landwirte von großem Werte, da eine genaue Kenntnis der Bodenverhältnisse und der Vorgänge im Boden die Vorbedingung alles Wirtschaftens ist.

Bodenkunde
für Land- und Forstwirte

Von Prof. Dr. Eilh. Alfred Mitscherlich,

Direktor des Landwirtschaftlichen Instituts in Königsberg i. Pr.

Vierte, neubearbeitete Auflage.

Mit 51 Textabbildungen. Gebunden, Preis Rm. 9.—.

Das weitverbreitete Buch behandelt die Materie vorwiegend vom pflanzenphysiologischen Standpunkt, also gerade den Wissenszweig der Bodenkunde, der vor allen anderen das Interesse des Land- und Forstwirtes beanspruchen muß. Die neue Auflage trägt den neueren Forschungen und Erkenntnissen auf einschlägigem Gebiet vollauf Rechnung.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.
