

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu **München.**

1882. Heft IV.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1882.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr Vogel trägt vor:

„Zur Bodenanalyse.“

Vielfache Beschäftigung mit der Analyse des Bodens und Wassers, wie solche der praktische Unterricht im Laboratorium mit sich bringt, hat mich auf Beobachtungen und Erfahrungen geleitet, von welchen ich hier einige hervorzuheben, mich beehre. Die folgenden Mittheilungen sind keineswegs als abgeschlossene Resultate wissenschaftlicher Forschung zu betrachten, es sind vorläufig nur Andeutungen, welche durch weitere Bearbeitung vielleicht von Interesse werden können.

I.

Die mechanische Analyse einer Bodenart wird bekanntlich auf verschiedene Weise ausgeführt, nämlich durch Sieben oder Schlämmen. Ersteres besteht in einem einfachen Trennen der verschieden grossen Bodentheile durch Siebssysteme und zwar hat man gewisse Siebweiten adoptirt, um die einzeln gewonnenen Resultate doch einigermaßen vergleichen zu können. Als Feinerde bezeichne ich die von der gesammten zu untersuchenden Erde durch ein Sieb von 0,2 mm Weite hindurchgegangenen Bodenbestandtheile. Der grössere oder geringere Gehalt an Feinerde in einem Boden ist ein wesentlicher Faktor für Beurtheilung dessen Fruchtbarkeit. Derselbe wird vorzugsweise zur chemischen Analyse benützt,

zur Bestimmung von Kalk, Kohlensäure u. s. w., um daraus für die Classificirung des Bodens Anhaltspunkte zu gewinnen.

Einen Nachweis für die quantitative Verschiedenheit der Pflanzennährstoffe in der Feinerde und den gröberem Bodenbestandtheilen habe ich in den mir zugänglichen agrikulturchemischen Arbeiten bis jetzt nicht auffinden können. Es war bei Bodenuntersuchungen wiederholt aufgefallen, dass bei Behandlung der Feinerde eines Bodens mit verdünnter Essigsäure, wie solches zur Beurtheilung der löslichen Mineralbestandtheile vorgenommen wird, die bekannte Reaction mit molybdänsaurem Ammoniak weit deutlicher hervortrat, als in der essigsäuren Lösung der gröberem Bodenbestandtheile. Diess veranlasste eine Versuchsreihe, um über diese Differenzen Aufschluss zu erhalten. Die vorläufigen Versuche bezogen sich zunächst auf den Gehalt an Phosphorsäure und Eisenoxyd vergleichungsweise in der Feinerde und im Bodenskelett. Ohne auf die gewonnenen Zahlenresultate näher eingehen zu wollen, mag nur erwähnt werden, dass nach meinen bisherigen Versuchen die Unterschiede im Gehalte an diesen beiden Nährstoffen sich deutlich herausstellten. Der Phosphorsäuregehalt der Feinerde eines Thonbodens steht im Verhältniss zum Phosphorsäuregehalte des Bodenskelettes = 3:2, der Eisengehalt = 7:6. Es wäre nicht ohne Interesse durch Versuche nachzuweisen, ob ähnliche Verhältnisse auch für andere Bodenarten Geltung haben. Auffallend dürfte es erscheinen, dass eine und dieselbe Bodenart in verschiedener Vertheilung ungleich quantitative Zusammensetzung zeigt. Diess erklärt sich indess nach meinem Dafürhalten sehr einfach aus dem Absorptionsvermögen, welches der Feinerde bekanntlich in besonders hohem Grade zukömmt, weshalb auch die in einem Boden enthaltene Menge Feinerde zu dessen Fruchtbarkeit in sehr entscheidendem Verhältniss steht, sie ist es, die vorzugsweise durch Atmosphäriken und

Düngung gebotene in Wasser lösliche Pflanzennährstoffe zurückhält und somit durch quantitativ chemische Analyse einen grösseren Reichthum an denselben nachweist, als sich der Gehalt der gröbereren Bodentheile an Nährstoffen durch chemische Analyse ergibt. Es gibt Bodenarten, die nur wenige Procente Feinerde enthalten, wie z. B. mitunter Sandboden; auch durch ergiebigste Düngung wird es schwer gelingen, in einem derartigen Boden die Fruchtbarkeit wesentlich zu erhöhen. Ich glaube nach vorläufigen Versuchen annehmen zu dürfen, dass sich zwischen Feinerde und Bodenskelett für Kalisalz ebenfalls deutliche Differenzen ergeben werden und behalte mir vor, auf diese Verhältnisse bei der Untersuchung verschiedener Bodenarten ausführlich zurückzukommen.

Dass das Wasserabsorptionsvermögen der Feinerde wesentlich grösser ist, als das des Bodenskelettes, wird als bekannte Thatsache angenommen. Nach meinen neueren Versuchen ergab sich das Wasserabsorptionsvermögen der Feinerde eines humosen Bodens zum Bodenskelett derselben Erde im Verhältniss von 82 : 57. Auch schreitet die Wasserverdampfung weit schneller voran bei den gröbereren Bestandtheilen des Bodens, als bei der Feinerde, wovon ich mich durch einfache Versuche zu überzeugen Veranlassung genommen. Feinerde und Bodenskelett eines Humusbodens wurden mit gleichen Mengen Wassers benetzt und dann in flachen Gefässen unter ganz übereinstimmenden Wärme- und Ventilationsverhältnissen aufgestellt. Nach 6 Tagen Stehen hatte das Bodenskelett das ursprüngliche Gewicht des Trockenheitszustandes wieder erlangt, während die Feinerde noch 6 % Wasser über den ursprünglichen Trockenheitsgrad enthielt.

Vorläufig mag erwähnt werden, dass die Feinerde humosen Bodens auch sehr bemerkbar grössere Mengen organischer Bestandtheile enthält, als das Bodenskelett.

II.

In älteren Hand- und Lehrbüchern der agrikulturchemischen Analyse befindet sich eine Prüfung der Ackererde auf ihre Fruchtbarkeit unter der Bezeichnung: „Kraftzustand der Erde.“ Sie besteht darin, dass man eine gewogene Menge des Bodens mit destillirtem Wassers extrahirt und den Auszug zur Trockne verdampft. Wir wissen, seitdem Liebig zuerst die Bedeutung des Bodenabsorptionsvermögens klar gelegt, dass eine derartige Untersuchung des Bodens mit destillirtem Wasser uns gar keinen Aufschluss gibt über die Fruchtbarkeit eines Bodens, oder über die Löslichkeit seiner Nährstoffe. Bei sehr zahlreichen Versuchen der Erdextraktion mit destillirtem Wasser habe ich niemals in dem Erdauszuge auch nur die geringste Reaction auf Phosphate mit dem empfindlichsten Reagens auf Phosphorsäure wahrgenommen. Der Auszug mit künstlichem kohlen-sauren Wasser zeigte mitunter gelbliche Färbung mit molybdän-saurem Ammoniak.

Als eine besonders energische ist die Einwirkung künstlichen kohlen-sauren Wassers auf Kalkboden zu bezeichnen. Es ist hier der Ort, eines vorläufigen mit Rothsand aus der Oberpfalz auf Veranlassung meines Freundes Ebermayer im chemischen Laboratorium der Universität ausgeführten Versuches Erwähnung zu thun. Der Sandboden zeigte nur ganz schwaches Aufbrausen beim Uebergiessen mit Salzsäure, war demnach abgesehen von einigen vielleicht zufällig vorhandenen Fragmenten von Kalkstücken jedenfalls arm an Kalkcarbonat. Dieser natürliche Boden wurde in einem oben und unten offenen Glascylinder von 14 Centimeter Durchmesser und 66 Centimeter Höhe mit künstlichem kohlen-saurem Wasser übergossen und das an der unteren Seite ablaufende Wasser in einer Porcellanschale aufgefangen. Zur vollkommenen Sättigung der Erdschichte mit

Wasser waren 3 Liter künstlichen kohlensauren Wassers verbraucht worden. Nach einer halben Stunde war der Durchlauf vollendet und betrug ungefähr einen Liter. Die durchgesickerte Flüssigkeit zeigte wider Erwarten einen starken Niederschlag mit Ammoniumoxalat, der mit dem geringen in Salzsäure löslichen Kalkgehalte wenig übereinstimmte. Es scheint hiernach, dass mit Kohlensäure gesättigtes Wasser Kalksilicate zu zersetzen im Stande ist. Diess dient zur Erklärung der Wahrnehmung, dass Wald-bäume auf scheinbar kalkarmem Kieselsandboden gewachsen in ihrer Asche mitunter unverhältnissmässigen Kalkgehalt zeigen. Schon früher habe ich auf die bemerkenswerthe Thatsache aufmerksam gemacht¹⁾, dass Lehmbodensickerwasser, obgleich die chemische Untersuchung im Lehm Boden nur geringere Mengen von Kalkerde ergeben und auf den Umstand als erklärendes Moment hingewiesen, dass im Lehm Boden Kalkcarbonat in weit feinerer Vertheilung vorhanden ist, als im grobkörnigen Kalkboden und daher dem Lösungsmittel ausgedehnteren Angriffspunkt bietet. Etwas Aehnliches dürfte auch als bedingend für den bedeutenden Niederschlag mit Ammoniumoxalat im erwähnten Versuche angenommen werden. Künstliches kohlensaures Wasser durch grobgestossenen Marmor hindurch filtrirt, bringt selbstverständlich Kalkerde in Lösung, indess ist die Menge des Gelösten im Verhältniss nicht ungewöhnlich bedeutend.

Reich an Mineralbestandtheilen ist der Auszug einer Ackererde mit verdünnter Essigsäure. In der essigsauren Lösung befinden sich selbstverständlich zum Theil auch Phosphate des Bodens, es muss daher durch molybdänsaures Ammoniak in dieser Lösung alsbald der bekannte gelbe Niederschlag entstehen. Tritt in dem essigsauren Auszuge einer Acker- oder Walderde (100 g Erde zu 200 C. C. ver-

1) Akadem. Sitzungsbericht. 5. März 1881. S. 263.

dünnter Essigsäure) auch nach längerem Stehen der gelbe Niederschlag nicht ein, so lässt sich daraus schliessen, dass der Phosphorsäuregehalt des untersuchten Bodens unter dem gewöhnlichen Minimalgehalte steht.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass bei den beschriebenen Extraktionsversuchen des Bodens mit Wasser, namentlich mit künstlichem kohlen-saurem Wasser, dessen Reinheit besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden ist. Selbstverständlich müsste die Anwendung gewöhnlichen Wassers auf die Resultate dieser Extraktionsversuche von grösstem Einfluss sein und ich halte es nicht für unmöglich, dass bei älteren Versuchen in dieser Richtung die nicht gehörig sorgfältige Rücksichtnahme auf das hierbei verwendete Wasser die Ergebnisse etwas gesteigert habe. Zur qualitativen Bestimmung der Reinheit des Wassers benütze ich neuerer Zeit eine verdünnte Lösung von essigsau-rem Eisen. Die Angabe, dass eine Lösung von essigsau-rem Eisen den ganzen Eisengehalt durch Aufkochen fallen lasse, habe ich wenigstens in dieser allgemeinen Fassung, nicht bestätigt gefunden. Liquor Ferri acet. gibt allerdings beim Aufkochen einen Niederschlag, indess bleibt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit immer noch tiefdunkel rothbraun gefärbt, von einer gänzlichen Abscheidung des Eisens kann also in diesem Falle keine Rede sein. Eine stark mit destillirtem Wasser verdünnte Lösung von essig-sau-rem Eisen trübt sich beim Kochen nicht. Diese Lösung wird aber sofort getrübt durch Zusatz von Brunnenwasser, beim Aufkochen fallen braunrothe Flocken nieder und die Flüssigkeit wird vollkommen klar und farblos. Auch schon in der Kälte findet in dieser Lösung durch Brunnenwasser-zusatz nach einigem Stehen eine Fällung rothbrauner Flecken statt. Die bekannte Reaktion mit Seifenspiritus zum Nachweis der Wasserhärte ist weniger empfindlich, als die hier angegebene mit Eisenacetat, namentlich bei künstlichem

kohlensaurem Wasser, indem die entweichende Kohlensäure auf die Schaumbildung zu wirken scheint. Man darf hienach annehmen, dass ein destillirtes Wasser, welches die angegebene Reaction mit Eisenacetat nicht zeigt, zur Benützung zu diesen Bodenextraktionsversuchen vollkommen geeignet sei.

Wenn nun der hier besprochene Versuch unter der früheren Bezeichnung „Kraftzustand der Erde“ über den Gehalt an mineralischen Pflanz-Nährstoffen des Bodens keinen wesentlichen Aufschluss zu geben vermag, so gewährt dagegen derselbe doch nach meinem Dafürhalten einen Einblick auf den Ammoniakgehalt des Bodens. Bei mehrtägiger Behandlung, namentlich von Gartenerde, mit destillirtem Wasser, zeigte die filtrirte Flüssigkeit fast durchgängig die charakteristische Reaction mit Nessler's Reagens. Ich weiss wohl, dass auf diese Weise nicht die ganze Quantität der Ammoniaksalze in Lösung tritt, da vermöge des Absorptionsvermögens der Feinerde die Ammoniaksalze theilweise festgehalten in Wasser schwerer löslich geworden. Aber immerhin kann die Reaction zur Vergleichung verschiedener Bodenarten angewendet werden. Es ist nothwendig, das Extraktionswasser vor der Anwendung des Nessler'schen Reagens mit etwas kohlensaurem Natron und kaustischem Natron zu versetzen, wodurch nach einigen Stunden Stehens sich Flocken absetzen. Auf diese von den abgesetzten Flocken abgossene Flüssigkeit erfolgt die Anwendung des Nessler'schen Reagens nach der Methode der Ammoniakbestimmung im Trinkwasser.

Zum chemischen Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Ammoniak im Trinkwasser versetzt man nämlich 100 bis 150 C. C. Wasser in einer reinen und verschliessbaren Flasche mit etwa $\frac{1}{2}$ C. C. Natriumhydrat und 1 C. C. Natriumcarbonatlösung. Nachdem der dadurch hervorgerufene Niederschlag, von Kalk- und Magnesiagehalt des zu

untersuchenden Wassers herrührend, sich abgesetzt hat, überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie mindestens eine 15 cm hohe Schicht einnehmen muss. Man setzt nun 1 C. C. Nessler'sche Lösung (Quecksilberkaliumjodid) hinzu und beobachtet nach dem Umschütteln die Farbe der Flüssigkeitsschicht, indem man von oben schräg durch dieselbe auf ein untergelegtes Stück weisses Papier hinsieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth oder entsteht sogar ein rother Niederschlag, so darf man mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von Ammoniak im untersuchten Trinkwasser schliessen.¹⁾

Bekanntlich dürfen Verbindungen, welche wie die in den natürlichen Wassern gewöhnlich vorkommenden Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums mit der alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung einen Niederschlag geben, in der für die Bestimmung anzuwendenden Flüssigkeit nicht vorhanden sein; aus diesem Grunde versetzt man das auf Ammoniak zu prüfende Wasser zuvor mit Natriumcarbonat- und Natriumhydratlösung, wodurch die genannten Salze zersetzt und die Erdalkalimetalle, wie das Magnesium als unlösliche Carbonate abgeschieden werden. Die angewandten Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumhydrat müssen rein und namentlich frei von jeder Spur von Ammoniak sein. Ich will hiezu bemerken, dass die meisten von mir bisher untersuchten Sodasorten, auch calcinirte, als chemisch rein bezeichnete, sowie auch kaustisches Natron, keineswegs frei von Ammoniaksalzen sich zeigten. Ob diess mit der in neuerer Zeit abgeänderten Sodafabrikation zusammenhänge, mag vorläufig unentschieden bleiben, in Sodasorten nach der bisher üblichen älteren Methode dargestellt, zeigte sich die charakteristische Färbung mit Nessler's Reagens entschieden geringer. Besonders auffallend war mir der

1) Tiemann. Wasseruntersuchung S. 12.

rothe Niederschlag mit genanntem Reagens in übrigens reinem doppeltkohlensaurem Natron. Indess ist die Menge der im Natriumcarbonat enthaltenen Ammoniaksalze selbstverständlich nur eine äusserst geringe. Herr Dr. Baumann hat auf meine Veranlassung die Güte gehabt, eine annähernd quantitative Bestimmung vorzunehmen, nach welcher in 100,000 Theilen einer Sodasorte 0,16 g Ammoniak vorhanden waren. Ich glaube hiernach nicht, dass bei dem immerhin nur geringen Zusatz von 2 C. C. einer Sodalösung, in der Lösung von 1:2 zu 50 C. C. Wasser diese wie es scheint habituelle Verunreinigung der Soda auf die quantitative Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser oder Boden durchgehends von irgend einflussreicher Bedeutung sein dürfte. Indess wäre diess unter Umständen doch wohl nicht unmöglich, und demnach statt des Natriumcarbonates aus dem Weinstein dargestelltes Kaliumcarbonat, welches nach meinen bisherigen Versuchen von dieser Verunreinigung frei erscheint, für diese Proben in Anwendung zu bringen.

III.

Die quantitative Bestimmung der organischen Bestandtheile einer humosen Erde ist wie man weiss mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten verbunden. Da beim Glühen stets auch das chemisch gebundene Wasser verflüchtigt wird und als organische Substanz in Rechnung kommt, so gibt diess keine annehmbaren Resultate und man bezeichnet daher die hiebei sich ergebenden Zahlen einfach als Glühverlust. Das exakte analytische Verfahren zur Bestimmung der organischen Bestandtheile eines Bodens besteht in der Oxydation derselben zu Kohlensäure und deren Wägung als Kohlensäure im Liebig'schen Kaliapparate. Zu dem Ende wird eine gewogene Menge lufttrockener Erde in ein Kölbchen gebracht, mit Wasser und concentrirter Schwefel-

säure übergossen, der Kork, durch dessen zwei Bohrungen zwei rechtwinklig gebogene Röhren gehen, aufgesetzt und die Luft aus dem Apparate gesogen. Nach einigem Stehen bringt man doppeltchromsaures Kali in das Kölbchen, verschliesst dasselbe und bringt es mit einem gewogenen, Kalilauge enthaltenden, Absorptionsgefäss und einer Kaliröhre in Verbindung. Das Kölbchen wird zuerst sehr gelinde, später bis 90° C erwärmt, zuletzt saugt man mittelst eines Aspirators kohlenstofffreie Luft durch den Apparat. Zum Schlusse der Operation wird durch Wägung der beiden Kaliapparate die Gewichtszunahme = Kohlenstoff ermittelt. Die gefundene Zahl mit 0,471 multiplicirt gibt direkt den Gehalt an humosen Substanzen. Man erkennt aus dieser Darstellung wohl, dass die exakt wissenschaftliche analytische Methode complicirt und schwierig auszuführen ist, so dass dieselbe bei praktisch forstlichem Unterricht kaum vornehmbar erscheint.

Bekanntlich wird die Lösung von übermangansaurem Kali zur Bestimmung der organischen Verunreinigungen des Wassers benützt. Ich habe es versucht, eine Lösung von übermangansaurem Kali auch für den Nachweis organischer Bestandtheile im Boden anzuwenden. Zu dem Ende wird eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Erde, ungefähr 10 g, in eine Glasflasche mit Glaskork gebracht und nun tropfenweise aus einer in Zehntel getheilten Burette eine Lösung von übermangansaurem Kali (1 g zu 1 Liter Lösung) zugesetzt. Ist ein Boden z. B. Quarzboden ganz frei oder nahezu frei von Organismen, so bleiben schon die ersten zugesetzten Tropfen, nachdem die damit geschüttelte Erde sich in der Ruhe abgesetzt, roth gefärbt, während humose Erde die Lösung entfärbt und erst nach Zusatz grösserer Mengen der Lösung von übermangansaurem Kali die röthliche Färbung der überstehenden Flüssigkeit deutlich auftritt. In solcher Weise behandelt haben z. B. 10 g

schwarzer Gartenerde 25 C. C., 10 g eines an organischen Bestandtheilen sehr armen Thonbodens 4 C. C. der Lösung von übermangansaurem Kali bis zum Eintritt der rothen Färbung verbraucht. Bei einem sehr geringen Verbräuche der Lösung von übermangansaurem Kali ist es nothwendig, die Erde in dem Schüttelgefäße mit destillirtem Wasser vorher zu versetzen, so dass nach einiger Ruhe eine dünne Wasserschichte übersteht und dann die Lösung von übermangansaurem Kali hinzubringen; so gelingt es, die rothe Färbung nach dem Schütteln und Wiederabsetzenlassen, deutlich beobachten zu können.

Gewöhnlich nimmt man an, dass auf 1 Theil übermangansauren Kali's 5 Theile organische Substanz kommen. Hiernach könnte auch die Menge der organischen Bestandtheile eines Bodens berechnet werden. Immerhin erhält man auf diese Weise eine Zahl, welche mit der Menge der Organismen im Boden in einer Art von Verhältniss steht. Ich bin weit entfernt, das hier angegebene Verfahren als eine endgültige Probe darzustellen, diese vorläufige Mittheilung bezweckt nur, auf die unmittelbare Einwirkung humoser Erde auf übermangansaures Kali aufmerksam zu machen, um vielleicht bei Ausbildung des Verfahrens davon analytischen Gebrauch machen zu können.
