Über eine verbesserte Methode der Humusbestimmung durch Oxydation mit Chromsäure.

Von

A. Gehring.

(Mitteilung aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Braunschweig.)

In dem Bestreben, die Bedeutung der Humusstoffe des Bodens durch neue Versuche weiter zu klären, wurde ich veranlasst, die Methoden der Humusbestimmung einer Prüfung zu unterziehen; denn es war erwünscht, diejenige festzustellen, welche neben einer genügenden Genauigkeit ein möglichst schnelles und einfaches Arbeiten gestattete.

Es wurde zunächst versucht, mit Hilfe der Chromsäuremethode, wie sie von J. König¹⁾ und Wahnschaffe²⁾ beschrieben ist, die Untersuchungen durchzuführen. Es stellte sich jedoch heraus, dass damit bei Untersuchung von schweren Lehm Böden, wie sie in der Umgebung von Braunschweig verbreitet sind, geringere Gesamthumusgehalte ermittelt wurden, als mit Hilfe der Methoden von J. König, J. Hasenbäumer und H. Grossmann³⁾ in denselben Böden vorher leicht zersetzliche Humusbestandteile ermittelt worden waren. Beide Ausführungen der Chromsäuremethode ergaben also zu niedrige Werte, und meine Untersuchungsergebnisse standen somit in Einklang mit den Resultaten von P. Loges⁴⁾.

Somit wäre als Methode für exakte Humusbestimmungen nur die Elementaranalyse in den verschiedenen Abänderungen in Frage gekommen, wie sie in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern⁵⁾ vorgeschlagen

¹⁾ König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 4. Aufl., 14 (1911).

²⁾ Wahnschaffe, Wissenschaftliche Bodenuntersuchung, 2. Aufl., 66, (1903).

³⁾ Landw. Versuchsstationen 69, 22 (1908).

⁴⁾ Landw. Vers.-St., 28, 229 (1883); vergl. diese Ztschrft. 22, 618 (1888).

⁵⁾ z. B. R. Albert und O. Bogs, Intern. Mitt. f. Bodenkunde, VI, Heft 2, 3, 181 (1914); vergl. diese Ztschrft. 55, 301 (1916).

wurden. Aber ausgehend von den von Loges¹⁾ mitgeteilten Analysenresultaten einerseits und von der zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Eisen auf nassem Wege mit Hilfe von Chromsäure und Schwefelsäure üblichen Methode²⁾ andererseits, sollte zunächst untersucht werden, ob es nicht möglich ist, auch mit Hilfe der Oxydation des Humus durch Chromsäure richtige Werte dadurch zu erhalten, dass man die aus der Oxydationsflüssigkeit entstehenden Gase nicht sofort in den Kaliapparat leitet, sondern zunächst durch ein erhitztes Verbrennungsrohr, um zu erreichen, dass alle Abbauprodukte der Humussubstanzen, welche nicht in Form von CO_2 entweichen, auch zu Kohlendioxyd verbrannt werden.

Ich habe bei dieser Untersuchung nicht die Ausführung gewählt, wie sie z. B. in den chemisch-technischen Untersuchungsmethoden von Lunge und Berl³⁾ für die C-Bestimmung im Eisen angegeben ist, sondern ich habe versucht, für die Humusbestimmung die Methode so weit wie möglich zu vereinfachen. Bei der Ausführung nach den Angaben von Lunge und Berl hätte nämlich der zur Untersuchung gelangende Boden zunächst durch Eindampfen mit verdünnter Phosphorsäure auf dem Wasserbade von Kohlendioxyd befreit werden müssen. In der folgenden Ausführung, die sich den Angaben von Wolff⁴⁾ und König⁵⁾ anlehnt, konnte diese Befreiung des zur Untersuchung verwendeten Bodens von vorhandener Kohlensäure in die Humusbestimmung selbst verlegt werden.

Je nach dem Humusgehalt werden 1—10 g Boden in einen Destillationsapparat gegeben, wie ihn Lunge und Berl⁶⁾ näher beschreiben, wobei noch bemerkt sei, dass die ganze Zusammensetzung der Apparatur ebenfalls den von diesen Forschern an demselben Ort gemachten Angaben entspricht. Sodann werden 20 ccm Wasser zugefügt, worauf weiter 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure langsam hinzugefügt werden. Darauf wird durch den verschlossenen Apparat ein von Kohlendioxyd befreiter Luftstrom hindurch geleitet, um die aus dem zur Untersuchung gelangenden Boden entweichende Bodenkohlensäure zu

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Siehe Lunge und Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I. Bd., 472 (1910).

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ Wolff, Anleitung zur Untersuchung landw. wichtiger Stoffe, S. 38.

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ a. a. O.

entfernen. Ist genügend Luft hindurch gesaugt worden, dann wird der Kaliapparat eingefügt, der Destillationsapparat kurz geöffnet, 8 g Kaliumbichromat hinzugefügt und der Apparat sofort wieder geschlossen. Mit kleiner Flamme wird sodann die ganze Masse im Verlauf von etwa 15 Minuten wieder ins Kochen gebracht und sodann 1 Stunde lang scharf gekocht. Vom Beginn des Kochens ab wird wiederum langsam ein von Kohlendioxyd befreiter Luftstrom durch die ganze Apparatur gesaugt. Nach Beendigung des Kochens wird noch kurze Zeit weiter durchlüftet, um alles Kohlendioxyd aus dem Apparat zu entfernen. Sodann wird der Kaliapparat in gewohnter Weise zur Wägung gebracht. Das Verbrennungsrohr hat eine Füllung von Kupferoxyd und Bleichromat.

Die Richtigkeit der auf diese Weise erhaltenen Werte wurde geprüft durch ganz exakt durchgeführte Elementaranalyse. Entgegen den Angaben von Loges¹⁾ wurden im Verbrennungsrohr auch reduzierte Kupferdrahtspiralen vorgelegt, um jede Ungenauigkeit zu vermeiden. Die nachstehende Tabelle zeigt nun die erhaltenen Analysenresultate:

Boden	Benutzte Menge in g	Durch Elementaranalyse gefundene CO ₂ -Menge in g		Durch verbesserte Chromsäuremethode gefundene CO ₂ -Menge in g		Gesamthumus in 0/0 nach Elementaranalyse		Gesamthumus in 0/0 nach verbesserter Chromsäuremethode	
		Mittel		Mittel		Mittel		Mittel	
1920/3421	10,000	0,3509 0,3492	0,3500	0,3510 0,3503	0,3506	1,65 1,65	1,65	1,65 1,65	1,65
1920/4825	10,000	0,3900 0,3894	0,3897	0,3905 0,3920	0,3912	1,84 1,83	1,84	1,84 1,85	1,85
Masche- roder Sand	10,000	0,2490 0,2491	0,2490	0,2495 0,2500	0,2497	1,17 1,17	1,17	1,18 1,18	1,18
Masche- roder Schwarz- erde	1,000	0,2553 0,2542	0,2548	0,2521 0,2588 0,2560	0,2556	12,02 11,97	12,00	11,87 12,19 12,06	12,04
1920/2172	5,000	0,2662 0,2631	0,2646	0,2628 0,2642	0,2635	2,51 2,48	2,50	2,48 2,49	2,49

¹⁾ a. a. O.

Bei Untersuchung von Bodenarten mit sehr verschiedenartigem Humusgehalt ergab die verbesserte Chromsäuremethode sehr gut übereinstimmende Werte mit der Elementaranalyse. Die verbesserte Chromsäuremethode kann daher für ganz exakte Humusbestimmungen herangezogen werden, wobei sie bezüglich der Ausführung wesentliche Vorteile vor der Elementaranalyse hat. Zunächst lässt sie sich bequem in 2 Stunden ausführen. Ferner beansprucht sie nur geringe Mengen von Chemikalien, wodurch diese Ausführung sich ebenfalls noch vorteilhaft von der bei Lunge und Berl angegebenen unterscheidet. Sodann fällt hier das bei den heutigen Gasverhältnissen häufig sehr beschwerliche, zeitraubende und kostspielige Arbeiten mit dem Verbrennungssofen fort.

Entgegen den Angaben von Lunge und Berl, die ein zweistündiges Kochen der Chromsäurelösung verlangen, hat sich bei meinen Untersuchungen ergeben, dass ein einstündiges Kochen der Flüssigkeit ausreicht. Folgende Tabelle gibt über die angestellten Versuche Auskunft:

Benutzter Boden: 1920/3421. Benutzte Bodenmenge: 10,000 g.

Es wurde gefunden:

nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen		0,3000 g CO ₂
« $\frac{1}{2}$ « «		0,3331 « «
« 1 « «		0,3510 « «
« 2 « «		0,3503 « «

Ferner muss ich noch auf einen weiteren Unterschied von den Ausführungen von Lunge und Berl hinweisen. Die a. a. O. in Figur 59 gezeichnete lange Glasverbindung zwischen dem Zersetzungskolben und dem Verbrennungsrohr kann mitunter veranlassen, dass zu niedrige Werte an Kohlendioxyd gefunden werden, weil sich in dem langen Rohr abdestillierte Verbindungen niederschlagen können, die dann nicht mehr in das Verbrennungsrohr gelangen. Da Loges in seiner mehrfach erwähnten Arbeit nachweisen konnte, dass bei der Behandlung der Humussubstanzen mit Chromsäure geringe Mengen von Essigsäure entstehen können, so ist diese Erscheinung ja ohne weiteres verständlich. Sie wird sich natürlich in humusreichen Böden am deutlichsten bemerkbar machen. Somit muss für eine ganz kurze Verbindung zwischen dem Kolben und dem Verbrennungsrohr Sorge getragen werden. Gänzlich zu verwerfen ist dagegen das Einschalten einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche zwischen Kolben und Verbrennungsrohr, wie es

von F. Wüst¹⁾ vorgeschlagen ist. Schon A. Ledebur²⁾ stellte bei Untersuchungen von Eisen fest, dass die in der Waschflasche enthaltene Schwefelsäure nach dem Durchleiten der Verbrennungsgase einen starken, an Aldehyd erinnernden Geruch entwickelt, wonach also organische Stoffe der Verbrennung im Verbrennungsrohr entzogen worden waren. Somit bestätigen meine Erfahrungen auch diese Feststellungen.

Meine Untersuchungen wurden mit einem Verbrennungskolben ausgeführt, wie er in dem Werk von Lunge und Berl, Figur 60, abgebildet ist. Doch ist beim Arbeiten nach der von mir angewandten Methode das seitliche Ansatzrohr gänzlich überflüssig und kann höchstens ein leichteres Zerschlagen des Kolbens herbeiführen. Auch die am gleichen Orte, Figur 61, angegebene Modifikation von Gerstner entspricht noch nicht allen Wünschen, weil zum Einfüllen des Kaliumbichromats immer noch der Kühler aus dem Kolbenhals herausgezogen werden muss, was bei den vielen Schlauchverbindungen nicht angenehm ist. Andererseits erfolgt nach dem Einfüllen des Kaliumbichromats mitunter eine lebhafte Gasentwicklung, so dass bei ungeschicktem Arbeiten Verluste auftreten könnten. Ich möchte daher vorschlagen, bei dem Gerstnerschen Verbrennungskolben eine derartige Veränderung vorzunehmen, dass

Fig. 13.

das Durchlüftungsrohr so breit gewählt wird (etwa 1,5 *cm*), dass durch dasselbe mit Hilfe eines kleinen Trichters das Kaliumbichromat bequem eingefüllt werden kann, und dass dann das Rohr oben mit einem

¹⁾ Siehe Lunge und Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I. Bd. (1910); vergl. diese Ztschrft. 37, 389 (1898).

²⁾ Wie 1.; vergl. diese Ztschrft. 33, 726 (1894).

eingeschliffenen durchbohrten Stöpsel verschlossen wird, wie die beigefügte Abbildung (Fig. 13) erkennen lässt¹⁾.

Weitere Versuche, welche bezwecken, die Verbrennung zu beschleunigen und damit die Dauer einer Bestimmung abzukürzen, werden in Angriff genommen.

Über den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des Nitratsstickstoffs in Harn und Jauche.

Von

O. Nolte.

(Mitteilung aus der Landw. Versuchsstation Braunschweig).

Für Untersuchungen über Nitratbildung wie auch über Denitrifikationserscheinungen in Harn, bezw. Jauche und Stallmist, erscheint es notwendig, einwandfreie qualitative wie auch quantitative Reaktionen zum Nachweis und zur Bestimmung des Salpeters zu kennen. Bei der Bedeutung, welche man der Denitrifikationstheorie in Bezug auf die Erklärung der Stickstoffverluste in lagerndem Stallmist im allgemeinen beimisst, sollte man erwarten, dass eine Anzahl brauchbarer Reaktionen für diesen Nachweis vorliegen müssten, indessen ist das, wie im folgenden gezeigt wird, durchaus nicht der Fall.

Die älteren Chemiker waren sich der Schwierigkeit des Nachweises von Salpeter im Harn bewusst, zumal sie noch nicht über die grosse Zahl leicht durchzuführender neuerer Farbreaktionen verfügten, z. B. wies C. F. Schönbein²⁾ das Niträt im Harn dadurch nach, dass er den Harn mit Kali eindampfte und durch Schwefelsäure Stickoxyde frei machte, welche Jodkaliumstärkepapier bläuen. Aber die zahlreichen Farbreaktionen sind durchaus nicht immer zuverlässig und bequem in gefärbten Flüssigkeiten, wie Harn oder Jauche, durch-

¹⁾ Der Apparat wird meinen Angaben entsprechend hergestellt von dem Glastechnischen Institut R. Müller-Uri, Braunschweig.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 92, 152 (1864).