

Um dem von mir rein zufällig gefundenen Ergebniss eine wissenschaftliche Unterlage zu geben, wurde am 29. Sept. 1898 der 4. Kammer eine Durchschnittsprobe entnommen; hiervon

1. eine Probe 2 Stunden nach Entnahme aus dem Klärbecken mit überschüssiger Schwefelsäure und Carbonsäure versetzt,

2. eine Probe mit ursprünglichem Wassergehalt in einem mit Watte verstopften Glase, dem diffusen Tageslicht ausgesetzt, bis zum 12. April 1899 aufgehoben,

3. eine Probe durch Filtration von der Hauptmenge Wasser befreit, feucht in einem verkorkten Glase im Dunkeln bis Mitte April 1899 aufgehoben.

2. und 3. wurden zur Untersuchung mit 25 Vol.-Proc. H_2SO_4 versetzt.

Es zeigten:

1. 13,36 Proc. Fett
2. 3,99
3. 1,85

Wie vorauszusehen, war die Wirkung der Mikroorganismen im Dunkeln eine intensivere als im Tageslicht. Auch der Unterschied in der Fettabnahme bei den Versuchen mit den Fässern ist leicht erklärlich, da die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen im Sommer eine intensivere als im Winter bei theilweise gefrorenem Boden ist.

In der Annahme, dass die Mikroorganismen die Fette bez. höheren Fettsäuren zu niederen Fettsäuren gespalten und oxydirt haben könnten, wurde das schwefelsäurehaltige Filtrat von Probe 2 und 3 auf Essigsäure und Buttersäure geprüft, doch konnte weder durch die Schwefelsäure-Alkoholreaction, noch durch Eisenchlorid etwas nachgewiesen werden. Die Fette und Fettsäuren dürften wohl bis zur Kohlensäure oxydirt werden, wofür auch die besonders heftige Kohlensäureentwicklung der Proben 2 und 3 bei Säurezusatz spricht.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Der Klärbeckenschlamm enthält ein leicht verseifbares Gemisch von Fetten und freien Fettsäuren; ein Theil der letzteren ist an Basen gebunden.

2. Abgelagerte Schlammproben aus dem Schlammbecken wiesen einen Fettgehalt von 2,27 Proc. auf, von denen 27,8 Proc. an Basen gebundene Fettsäuren waren.

3. Der frische, den Kammern entnommene Schlamm zeigt einen Gesamtfettgehalt (einschl. gebundener Fettsäuren), der je nach der Entnahmestelle und der Zeit der Entnahme 3,38 bis 26,79 Proc. beträgt.

4. Der an der Wasseroberfläche der Kammern flottirende Schaum enthält bis 80,29 Proc. Fett (einschl. gebundener Fettsäuren).

5. Die grösste Menge des von den Sielwässern mitgeführten Fettes setzt sich von der Mitte bis

zum Ende der Klärkammern nieder, während der Schlamm der Einlaufgalerie einen relativ geringen Fettgehalt aufweist.

6. Unter Zugrundelegung der Probenahmeergebnisse von Mai bis Juli 1893 wurden im Jahre 1893 etwa 698 476 k Fett von den Frankfurter Sielwässern weggeschwemmt; das ergibt auf den Kopf der Bevölkerung etwa 3,58 k pro Jahr (aus Seife, unverdaulichem Fett, Spülicht u. s. w.).

7. Die an Basen gebundenen Fettsäuren werden successive und erst bei Zusatz grösserer Säuremengen (35 bis 50 Gewichtsproc.) vollständig frei. Die zugesetzte Schwefelsäure dürfte sich zunächst mit dem Kalk, weitere Mengen mit Aluminium und Eisen verbinden.

8. Das Eisen ist in dem Schlamm als Oxydul enthalten.

9. Das in dem Klärbeckenschlamm aufgehäufte Fett wird binnen wenigen Monaten bis auf einen kleinen Bruchtheil durch die Thätigkeit von Mikroorganismen vernichtet (wahrscheinlich zu Kohlensäure oxydirt), und zwar findet diese Aufzehrung vollständiger im Dunkeln und bei Sommertemperatur als im Hellen und bei Wintertemperatur statt.

Es ist mir ein Bedürfniss, den Herren vom Frankfurter Tiefbauamt, insbesondere Herrn Baurath Lindley, für ihr stetes Entgegenkommen und ihre werthvolle Unterstützung, sowie Herrn Prof. Dr. Lafar (in Wien) für seine Litteraturnachweise meinen besten Dank auszusprechen.

Über die Methode von Stutzer und Hartleb zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure bez. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalks.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Moor-Versuchsstation.)

Von

Dr. H. Schütte.

Das Bestreben des Verbandes der landwirthschaftlichen Versuchsstationen geht schon seit einiger Zeit dahin, auch die kalkhaltigen Düngemittel einer ständigen Controle zu unterwerfen. Ermöglicht wird dies nur dann, wenn die Untersuchungsmethode eine einfache, möglichst wenig zeitraubende, dabei aber doch genaue ist, und deren Kosten ausserdem in einem angemessenen Verhältniss zu dem relativ niedrigen Preise der kalkhaltigen Meliorationsmittel stehen.

Die von der letzten Hauptversammlung des Verbandes landw. Vers.-Stationen nach dem Vorschlage von Tacke angenommene Methode für die Werthermittlung von Gemischen von Kalkdüngemitteln verschiedener Art (Ätzkalk, gelöschter Kalk mit Mergel) dürfte diesen Anforderungen in genügender Weise entsprechen; von den Methoden zur

Bestimmung der gebundenen Kohlensäure kann man dieses jedoch nicht behaupten. Das fast allgemein übliche Verfahren, die Kohlensäure durch Kochen mit Salzsäure auszutreiben und durch entsprechende Absorptionsmittel wieder aufzufangen, gibt zwar sehr genaue Zahlen, ist aber zu zeitraubend und kostspielig und passt sehr wenig in den Rahmen der sonstigen Methoden der landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Von volumetrischen Methoden liefert nur die von Lunge und Marchlewski (d. Zft. 1891, 229; 1893, 395) empfohlene völlig einwandsfreie Resultate; das am meisten verbreitete volumetrische Verfahren von Scheibler dagegen gibt nur bei Substanzen, die nur kohlensauren Kalk enthalten, befriedigende Werthe, versagt aber, sobald es sich um dolomitische Mergel handelt und ebenfalls bei der Analyse von Böden, die relativ arm an kohlensaurem Kalk sind.

Von grosser Wichtigkeit würde daher ein Verfahren sein, welches, wie das von Stutzer und Hartleb (S. 448 d. Zft.) vorgeschlagene¹⁾, einmal relativ billig ist, so dann eine grössere Anzahl von Bestimmungen neben einander mit den in jedem agriculturchemischen Laboratorium vorhandenen Apparaten auszuführen gestattet, wenn es mit diesen Vorzügen gleichzeitig den der Exactheit und Genauigkeit verbindet.

Ich habe die Methode von Stutzer und Hartleb im hiesigen Laboratorium einer eingehenden Prüfung unterzogen und werde im Folgenden die gewonnenen Resultate zusammenstellen.

Die Untersuchung wurde nach folgenden Gesichtspunkten angestellt:

1. Wie verhalten sich Substanzen, die von Carbonaten nur kohlensauren Kalk enthalten?
2. Wie verhalten sich Substanzen, die ausserdem noch Magnesiumcarbonat enthalten?
3. Können ausser den Carbonaten etwa noch andere im Boden vorhandene Stoffe mit Chlorammonium in Reaction treten?
4. Kann etwa im Boden vorkommendes Eisencarbonat die Resultate ungünstig beeinflussen, und lässt sich dasselbe leicht vorher entfernen?

Zur Analyse wurden von den fein gepulverten und gebeutelten Proben je nach ihrem Gehalt an Kohlensäure 0,5 bis 10 g verwendet und dieselben, mit 200 cc Wasser und 25 cc einer 25 proc. Chlorammoniumlösung versetzt, der Destillation unterworfen.

¹⁾ Eine auf demselben Princip beruhende Methode ist von Baumert und Holdefleiss zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure angewendet worden. Vergl. S. 543 d. Zft.

Die Destillirkolben bestanden aus Jenenser Glas, im übrigen wurden die Bestimmungen mit dem gewöhnlichen Destillationsapparat ausgeführt, ausserdem jedoch zur Controle stets eine Analyse mit einem Apparate, an dem auch die Kühlröhren und Vorlagen aus Jenenser Glas verfertigt waren. Differenzen traten hierbei nicht auf; die blinden Bestimmungen ergaben vielmehr in beiden Fällen dasselbe Resultat.

In allen Proben wurden ausserdem zum Vergleich Kohlensäurebestimmungen nach dem gewöhnlichen Absorptionsverfahren ausgeführt und zwar stets zwei Controlanalysen.

Zunächst wurde ein gefällter kohlensaurer Kalk des Handels der Analyse unterworfen. Die beiden Methoden ergaben hierbei sehr gut übereinstimmende Resultate; es wurden gefunden nach

dem Absorptionsverfahren		dem Verfahren von Stutzer und Hartleb	
Proc. CO ₂	Proc. Ca CO ₃	Proc. CO ₂	Proc. Ca CO ₃
43,46	98,77	43,48	98,81

Gleich gute Übereinstimmung ergab die Analyse eines ziemlich hochprocentigen Mergels, und zwar wurden ermittelt nach

der gewichtsanalytischen Methode		der Methode von Stutzer und Hartleb	
Proc. CO ₂	Proc. Ca CO ₃	Proc. CO ₂	Proc. Ca CO ₃
39,22	89,14	39,16	89,00

Zur Entscheidung der Frage, ob auch Magnesiumcarbonat durch Chlorammonium vollständig zersetzt werde und somit auch quantitativ ermittelt werden könne, wurden ein Dolomit und eine Bodenprobe, die neben Kalkcarbonat auch kohlensaure Magnesia enthielt, nach beiden Methoden analysirt. Es ergab:

	das Absorptionsverfahren	das Verfahren von St. u. H.
	Proc. CO ₂	Proc. CO ₂
1. Dolomit	43,90	44,40
2. Bodenprobe aus Tra- khenen (Rg bz. Gumbinnen)	4,04	4,11

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass die Umsetzung des Magnesiumcarbonats mit Chlorammonium eine vollständige ist; bei der Bodenprobe ist die Übereinstimmung der Resultate eine sehr gute, bei dem Dolomit hingegen ist nach der Methode von Stutzer und Hartleb 0,5 Proc. Kohlensäure mehr gefunden als nach dem Absorptionsverfahren; auf einem Analysenfehler kann diese an und für sich ja nicht bedeutende Differenz nicht beruhen, denn die angeführten Zahlen sind die Mittelwerthe von 3 bez. 4 sehr gut übereinstimmenden Analysen.

Differenzen im gleichen Sinne traten vielmehr bei der weitaus grössten Anzahl der untersuchten Mergel- und Bodenproben auf, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Art und Herkunft der Probe	Gewichtsanaly- tische Methode		Methode von Stutzer und Hartleb	
	Proc. CO ₂	Proc. Ca CO ₃	Proc. CO ₂	Proc. Ca CO ₃
1. Mergel von Allers- Bokel No. 28447	36,97	84,02	37,56	85,36
2. Mergel von Döschers Ringstedt	37,92	86,19	38,54	87,60
3. Bodenprobe von Pietzarken (Rg bz. Gumbinnen) . . .	17,20	39,09	18,76	42,63
4. Bodenprobe v. d. Dom. Rogowo (Rg bz. Bromberg)	27,80	63,23	28,74	65,39
5. Bodenprobe aus Italien	5,09	11,57	5,64	12,80
6. Schlickprobe aus Bremerhafen . . .	2,82	6,41	3,00	6,81
7. Bodenprobe aus Trakehnen	0,38	0,86	0,59	1,35
8. Seeschlick aus alten Deichanlagen	0,05	0,11	0,16	0,36

Wie die Zusammenstellung lehrt, wurde durch die Destillation mit Chlorammonium in allen Fällen ein höherer Gehalt an kohlen-saurem Kalk gefunden als nach dem gewöhn-lichen Absorptionsverfahren, und zwar treten Differenzen bis zu 3,54 Proc. kohlen-saurem Kalk auf. Bei hochprocentigen Mergeln und auch bei sehr kalkreichen Böden würden für praktische Zwecke derartige Differenzen aller-dings wenig ins Gewicht fallen, ganz anders aber verhält es sich bei kalkarmen Böden, wie No. 7 u. 8, bei denen nach Stutzer und Hartleb in einem Falle über das Dreifache des wirklich vorhandenen Kalkcarbonats ermittelt wurde, ein Resultat, das bei der Beurtheilung dieser Böden zu vollständig falschen Schlussfolgerungen führen müsste.

Die nach dem Verfahren von Stutzer und Hartleb gefundenen zu hohen Werthe lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass in den betreffenden Proben ausser dem Kalk- bez. Magnesiumcarbonat noch Substanzen vorhanden sind, die ebenfalls mit dem Chlorammonium in Reaction treten. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausge-setzt, müssten sich derartige Proben durch theilweises Entfernen des kohlen-sauren Kalkes mit diesen Substanzen anreichern lassen, und somit müsste die Differenz zwischen den in dem so behandelten Material nach den beiden Methoden ausgeführten Kohlensäurebestim-mungen vergrößert werden können.

In der That bestätigten die Versuche diese Vermuthung; es wurden zu diesem Zwecke die beiden unter No. 1 u. 2 auf-geführten Mergel 4 bis 5 Mal mit je 10 l kohlen-säurehaltigen Wassers digerirt, der Rückstand an der Luft getrocknet, leicht zerrieben und dann nach beiden Methoden analysirt. Die so gefundenen Resultate zeigt

folgende Tabelle, in der zum besseren Ver-gleich auch die in dem ursprünglichen Material ermittelten Zahlen mit aufgeführt sind:

	nach dem ge- wichtsana- lytischen Verfahren Proc. Ca CO ₃	nach dem Verfahren von Stutzer u. Hartleb Proc. Ca CO ₃
1. Mergel von Allers-Bokel		
a) ursprünglich	84,02	85,36
b) nach Behandlung mit CO ₂ -haltigem Wasser	81,68	83,32
2. Mergel von Döschers- Ringstedt		
a) ursprünglich	86,19	87,60
b) nach Behandlung mit CO ₂ -haltigem Wasser	66,66	69,80

Durch die Behandlung mit kohlen-säure-haltigem Wasser wurde im ersteren Falle die nicht aus Carbonat bestehende Substanz von 15,98 auf 18,32 Proc. angereichert und gleichzeitig die Differenz zwischen dem nach beiden Methoden ermittelten Gehalt an Kalk-carbonat von 1,34 auf 1,64 Proc. erhöht; im zweiten Falle stieg der Gehalt an kohlen-säurefreier Substanz von 13,81 auf 33,34 Proc. und dementsprechend die Analysendifferenz von 1,41 auf 3,14 Proc.

Die Verbindungen, welche diese Diffe-renzen bei der Analyse veranlassen, sind höchst wahrscheinlich Doppelsilicate, welche sich unter Abscheidung nicht reactionsfähiger Kieselsäure zersetzen und hierbei eine äqui-valente Menge Ammoniak aus dem Chlor-ammonium frei machen. Versuche, welche mit natürlichen Zeolithen angestellt wurden, ergaben die Richtigkeit dieser Annahme. Es wurden gefunden bei:

	nach dem Absorptions- verfahren Proc. CO ₂	nach dem Verfahren von Stutzer u. Hartleb Proc. CO ₂
Natrolith	—	0,41
Analcim	1,30	2,89

Da sich nun in den meisten Böden Zeo-lithe in mehr oder minder grossen Mengen vorfinden, so kann dadurch u. U. das Ana-lysenresultat nach der Methode von Stutzer und Hartleb völlig falsch ausfallen und zu gänzlich verkehrten Schlüssen führen, wie z. B. bei der oben unter No. 8 aufgeführten Seeschlickprobe.

Eine weitere bedeutende Fehlerquelle der Methode von Stutzer und Hartleb tritt bei dem Vorhandensein von kohlen-saurem Eisenoxydul in den Böden auf. Stutzer und Hartleb haben auch hierüber Versuche angestellt, jedoch nur mit frisch gefälltem Eisencarbonat. Die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung steht allerdings völlig ausser Frage, und es kann keineswegs zweifelhaft sein, dass sie durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit Wasser völlig zersetzt wird; damit ist aber durchaus nicht dasselbe für

das natürlich vorkommende Ferrocarbonat bewiesen. Dem letzteren wird freilich vielfach auch grosse Unbeständigkeit zugeschrieben, jedoch völlig ungerechtfertigt, indem man irriger Weise die Eigenschaften des gefällten auf das natürliche Eisenoxydulcarbonat überträgt. Ich habe vor Kurzem in einer kleinen Abhandlung²⁾ nachgewiesen, dass das natürlich vorkommende Eisen-carbonat eine sehr beständige Verbindung darstellt, die selbst durch Kochen mit Permanganat nicht vollständig zersetzt wird.

Die Versuche, die ich mit natürlichem Ferrocarbonat nach der Methode von Stutzer und Hartleb angestellt habe, erwiesen demgemäss auch die Unrichtigkeit der Behauptung der beiden Autoren: „Ganz nach Wunsch kann man die an Eisen gebundene Kohlensäure ausschliessen oder nicht und lediglich die an die genannten alkalischen Erden (Ca, Mg) gebundene Kohlensäure bestimmen“³⁾.

Zur Untersuchung wurde von mir ein Spateisenstein und eine Eisenablagerung aus dem Moor von Tannenberg bei Osterode herangezogen. Ersterer enthielt 37,36 Proc. Kohlensäure entspr. 98,49 Proc. kohlen-saurem Eisenoxydul, letzteres Eisenerz 16,85 Proc. Kohlensäure, entsprechend 7,14 Proc. kohlen-saurem Kalk, 35,17 Proc. Eisenoxydulcarbonat und 0,89 Proc. kohlen-saurem Manganoxydul.

Von diesen Materialien wurden 0,5 bis 1 g Substanz theils direct mit 200 cc Wasser und 25 cc 25 proc. Chlorammoniumlösung destillirt, theils vor der Destillation zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser gekocht; die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Gewichts-analytische Methode Proc. CO ₂	Methode von Stutzer und Hartleb	
		Proc. CO ₂	
a) Spateisenstein	37,36	a)	direct destillirt 21,78
		β)	vorher $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser gekocht 17,40 11,01
b) Eisenerz von Tannenberg	16,85	a)	direct destillirt 10,49
b. Osterode			bei Anwendung 9,96 von 1 g Subst. 13,42 bei Anwendung von 0,5 g Subst.
		β)	vorher $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser gekocht 10,74
			bei Anwendung 12,24 von 0,5 g Subst.

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, wurde der Spateisenstein ziemlich erheblich

durch das Kochen mit Wasser angegriffen, allerdings bei den gleichzeitig angestellten Parallelversuchen in ganz verschiedenem Grade; bei dem Tannenger Eisenerz hingegen war die Zersetzung durch das Wasser keineswegs so gross, eine Erscheinung, die vielleicht darin ihre Erklärung findet, dass bei dem letzteren der grösste Theil des Eisencarbonats durch Eisenoxydhydrat incrustirt ist und daher schwerer angegriffen wird als der Eisenspat, dessen Partikelchen im ursprünglichen Zustande noch keine Spur von Oxydation zeigten. Des Weiteren geht aus den Zahlen hervor, dass die Umsetzung des Ferrocarbonats mit Chlorammonium durchaus keine vollständige ist, und dass es deshalb unmöglich ist, einigermaassen bedeutende Mengen kohlen-sauren Eisens nach der Methode von Stutzer und Hartleb quantitativ zu bestimmen.

Aus meinen Versuchen ergibt sich somit, dass man nach dem Verfahren von Stutzer und Hartleb nicht nur die Menge der im Boden vorhandenen Kalk- und Magnesium-carbonate bestimmt, sondern dass beim Vorhandensein von zersetzlichen Silicaten ein zu hoher Werth gefunden wird; ausserdem resultirt aus den angeführten Zahlen, dass man vorhandenes Eisen-carbonat weder völlig von der Bestimmung ausschliessen, noch vollständig quantitativ ermitteln kann.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass die Methode durchaus nicht immer gut übereinstimmende Zahlen gibt, sondern dass man sehr starke Differenzen erhalten kann, falls man nicht fast bis zur Trockne abdestillirt. Die völlige Umsetzung des Carbonats mit dem Chlorammonium geht nämlich erst vor sich, wenn die Lösung eine ziemlich hohe Concentration erreicht hat.

Bei meinen Versuchen wurden von den angewandten 225 cc Flüssigkeit stets etwa 200 cc abdestillirt, so dass die restirende Lösung ca. 25 procentig war. Nur so erhielt ich übereinstimmende Resultate, nicht aber bei $\frac{3}{4}$ stündiger Destillationsdauer, wie von Stutzer und Hartleb vorgeschrieben wird; denn im letzteren Falle können die abdestillirten Mengen sehr verschieden sein und somit auch die Concentration der ein-wirkenden Lösung. Zum Beweis hierfür sei folgender Versuch angeführt:

2 Bodenproben wurden 45 Minuten lang mit 200 cc Wasser und 25 cc einer 25 proc. Chlor-ammoniumlösung destillirt und die Destillation so geleitet, dass in dieser Zeit in einem Falle 100 cc, im anderen 200 cc in der Vorlage aufgefangen wurden; bei einem dritten Versuche wurden dieselben Proben mit 125 cc Wasser und 100 cc der Chlorammoniumlösung behandelt und auch nur

²⁾ Das Vorkommen von kohlen-saurem Eisen-oxydul in den Eisenablagerungen der Moore. — Landw. Jahrbücher 1898. Erg.-Bd. IV S. 555.

³⁾ Kurzer Bericht über die Thätigkeit des agriculturchem. u. bakteriolog. Instituts d. Univ. Breslau. 1898, S. 8.

100 cc abdestillirt, so dass am Ende der Operation die Concentration der Lösung dieselbe war, wie bei den oben erwähnten Versuchen, bei denen 200 cc abdestillirt waren. Das Resultat war folgendes:

	bei Anwendung von 25 cc NH ₄ Cl-Lösung		bei Anwendg. v. 100 cc NH ₄ Cl- Lösung
	100 cc abd. Proc. CaCO ₃	200 cc abd. Proc. CaCO ₃	100 cc abdest. Proc. CaCO ₃
Probe I	40,98	41,89	41,89
	40,41	41,89	41,89
Probe II	7,60	8,96	9,37
	7,89	8,97	9,40

Diese Zahlen beweisen, dass eine $\frac{3}{4}$ stündige Destillationsdauer allein nicht ausreicht, sondern dass entweder bei Anwendung von etwa 6 g Chlorammonium für die Einzelbestimmung die Destillation fast bis zur Trockne fortgeführt werden, oder aber grössere Mengen Chlorammonium verwendet werden müssen. Jedenfalls muss in allen Fällen so viel Flüssigkeit abdestillirt werden, dass die Concentration zum Schluss der Operation eine etwa 25 procentige ist.

Trotz der angeführten Mängel kann die Methode von Stutzer und Hartleb zur Analyse hochprocentiger Mergel immerhin Verwendung finden, denn die dabei auftretenden Differenzen kommen bei derartigen Materialien nicht in Betracht; indess dürfte in diesen Fällen der weiter unten von H. Noll beschriebenen Alkalitätsmethode der Vorzug zu geben sein, einmal weil dieselbe leichter auszuführen ist, ferner weniger grosse Fehlerquellen bietet und ausserdem nur die an alkalische Erden gebundene Kohlensäure zu bestimmen gestattet. Für die Untersuchung von Böden mit einem hohen Gehalt an kohlensaurem Kalk kann das Verfahren von Stutzer und Hartleb auch zur Noth noch angewendet werden, bei kalkarmen Böden dagegen, die ausserdem leicht zersetzliche Silicate enthalten, würden die Resultate nach dieser Methode stets zu hoch ausfallen und somit zu ganz falschen Schlüssen Veranlassung geben. Für die Analyse derartiger Böden ist das Verfahren demnach zu verwerfen.

Die Behauptung der beiden Autoren, dass für die Beurtheilung des Kalkbedürfnisses eines Bodens nur der Gehalt an Kalkcarbonat in Betracht komme, kann durchaus nicht als allgemein gültig angesehen werden, denn es gibt Böden, wie z. B. die Humusböden, die durchaus keine Spur von Kalkbedürftigkeit zeigen, ohne deshalb kohlensaurer Kalk zu enthalten. In vielen Fällen dürfte daher eine Bestimmung des Gesamtkalks geboten sein.

Für diesen Zweck ist die von H. Immen-dorff⁵⁾ vorgeschlagene Bestimmungsmethode

sehr empfehlenswerth, weil hierbei auf vorhandene Phosphorsäure und Eisen keine Rücksicht genommen werden braucht, mithin eine zeitraubende und relativ schwierige Manipulation umgangen wird.

Die Ausführung der Methode gestaltet sich folgendermaassen: Von der durch Extraction des Bodens mit heisser Salzsäure erhaltenen Lösung wird ein aliquoter Theil mit Ammoniak eben alkalisch gemacht, so dann in der Wärme der entstandene Niederschlag durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure wieder entfernt und die Lösung zum lebhaften Sieden gebracht. Hierauf wird ein starker Überschuss einer conc. Lösung von oxalsaurem Ammoniak hinzugefügt, noch eine Weile im Sieden erhalten und nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction mit Essigsäure schwach angesäuert. Wird nunmehr nochmals zum Sieden erhitzt, so setzt sich der Niederschlag sehr schnell rein weiss und krystallinisch zu Boden und kann sogleich weiter verarbeitet werden.

Die Bestimmung des Kalks erfolgt wie gewöhnlich entweder gewichtsanalytisch als Calciumoxyd oder durch Titration der Oxalsäure mit Permanganat.

Die Methode gibt im Allgemeinen sehr gute Resultate; Eisen und Thonerde werden bei richtiger Ausführung niemals mitgefällt, dagegen geht bei Gegenwart von Mangan (vergl. d. Zft. 1889, S. 357) etwas oxalsaures Manganoxydul in den Niederschlag, wodurch man zu hohe Resultate erhalten würde. Ein Gehalt an Mangan macht sich bei der gewichtsanalytischen Methode sofort durch die dunkle Färbung des geglühten Niederschlages kenntlich, und es empfiehlt sich deshalb, bei stark eisenhaltigen Böden die Kalkbestimmung stets gewichtsanalytisch auszuführen. Ist der geglühte Niederschlag dunkel gefärbt, so löst man ihn in Salzsäure und fällt in essigsaurer Lösung den Kalk aufs Neue, der nach dieser zweiten Fällung nur noch Spuren von Mangan enthalten wird. Will man ganz sicher gehen, so entfernt man von der zweiten Fällung des Kalks das Mangan durch Brom; auch in diesem Falle lässt sich die Kalkbestimmung immer noch erheblich schneller und leichter ausführen als nach der gewöhnlichen Methode, weil man die vorherige Ausfällung des Eisens umgehen kann.

Das von Passon (d. Zft. 1898, 776) vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung des Kalks bietet dem ersteren gegenüber keine Vortheile, ist vielmehr umständlicher in der Ausführung, ohne deshalb genauere Resultate zu geben.

⁵⁾ Landw. Vers.-Stat. (1887) 34, S. 379.