

läßt. Bei mehr oder weniger schwachem, spärlichem oder mangelndem Gehalt des Bodens an löslicher Phosphorsäure bleibt die charakteristische Schaumbildung und auch die Entstehung des Azotobakterhäutchens aus. Der positive Ausfall dieser Reaktion beweist demgegenüber stets einen reichen Phosphorsäuregehalt des Bodens.

So liegen die „Fortschritte“ der landwirtschaftlichen Mikrobiologie vorerst noch in der unumwundenen Erkenntnis ihrer eigenen Unzulänglichkeit und weiterhin in dem erfolgversprechenden Bestreben nach wissenschaftlich einwandfreien und praktisch verwertbaren Forschungsmethoden: Errando discimus, non negando! [A. 90.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Verwendung von Membranfiltern bei der chemischen Bodenanalyse.

Von Dr. W. HOFFMANN.

Laboratorium II der Moorversuchsstation Bremen.

(Eingeg. 18. Januar 1927.)

Die chemische Bodenanalyse wird nach den bekannten Methoden im hiesigen Institut für praktische Belange derart ausgeführt, daß 50—100 g trockener Boden zunächst in einer gewogenen Platinschale verascht werden, und dann die gewogene Asche in einem Becherglase mit 20%iger Salzsäure unter Zugabe von wenig konzentrierter Salpetersäure durch 1—2ständiges Kochen aufgeschlossen

gelösten Stoffe durch vorhandene Kieselsäure keine Beeinträchtigung erleidet.

Nach dem Aufschluß wird deshalb der gesamte Inhalt des Becherglases in eine Porzellanschale quantitativ übergespült, zwecks Abscheidung und unlöslichmachen der Kieselsäure zweimal mit Salzsäure eingedampft und 1½—2 Stunden im Trockenofen bei 120° getrocknet.

Tabelle I.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschluß	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ i. Filtrat ber. a. Boden g %	Best. v. P ₂ O ₅ 50 g tr.: 500—50 ber. a. Boden g %	Dauer d. Filtration Min.
Sandh. Niederrungsmoor Stralsund	50 g tr. mit 20%iger HCl + wenig konz. HNO ₃ aufgeschl.	—	SiO ₂ n. d. übl. Eindampfungs-methode unlösl. gemacht	heißes Wasser	0,0110 0,02	— —	—
Prerow Oberfl.	50 g tr. m. 125ccm 15%iger HCl + konz. HNO ₃ aufgeschl.	n. d. Aufschl. u. Erkalten auf d. Sechs-fache verd.	5 Sek. Membranfilter	heiße verd. 2%ige HCl (70°)	0,0610 0,12	— —	—
"	"	"	20 Sek. Filter	"	0,0251 0,05	— —	—
"	mit 100 ccm 20%iger HCl + 5 Tropfen konz. HNO ₃	mit 300 ccm dest. H ₂ O	80 Sek. Filter	6%ige HCl (70°)	0,0125 0,025	— —	—
Widdelswehr Schlickprobe Parz. 42	50 g tr. m. 125ccm 25%iger HCl + 4 Tropfen konz. HNO ₃	—	SiO ₂ n. d. übl. Eind.-Methode unlösl. gemacht	heißes Wasser	0,0106 0,02	0,0527 0,34 0,0520 0,33	—
"	"	—	"	—	0,0104 0,02	0,0524 0,33	—
"	"	einmal vollständig z. Trocknen gedampft	d. ein 20 Sek. Filter	5%ige HCl kalt	0,0115 0,023	0,0522 0,33	45
"	"	auf das Sechs-fache verdünnt	5 Sek. Filter	2%ige HCl (70°)	0,0551 0,11	— —	40
"	"	"	80 Sek. Filter	"	0,0250 0,05	— —	50
"	"	auf 400ccm verd.	80 Sek. Filter	"	0,0251 0,05	— —	50
"	"	"	80 Sek. Filter	5%ige HCl kalt	0,0251 0,05	0,0527 0,34	45

wird. Durch die Behandlung mit Salzsäure werden die im Boden vorhandenen Basen, ferner Schwefelsäure, Phosphorsäure und ein Teil Kieselsäure in Lösung gebracht, während ein Teil unlöslich ist und als solcher durch Abfiltrieren bestimmt wird. Die Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen schließt in sich die Bestimmung der beim Aufschließen mit Säure in Lösung gegangenen Kieselsäure. Diese muß daher abgeschieden und wieder unlöslich gemacht werden, damit die Analyse der übrigen

Die trockenen Abdampfrückstände, in denen die Kieselsäure nunmehr unlöslich gemacht worden ist, wird mit 20%iger Salzsäure aufgenommen, so daß ein halbfüssiger Brei entsteht, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um basisch gewordene Stoffe (wie Eisenverbindungen) wieder in Chloride überzuführen, mit Wasser verdünnt und filtriert.

Der Rückstand auf dem Filter (Unlösliches + Kieselsäure) wird gut mit heißem Wasser ausgewaschen, mit dem Filter in einer Platinschale getrocknet, bis zur Veraschung des Filters geglüht und gewogen. Er gibt das in „Salzsäure Un-

lösliche“ an. Eine Einzelbestimmung der Gesamtkieselsäure erfolgt für gewöhnlich nicht. Erst jetzt folgt im Filtrat, das auf 500 ccm aufgefüllt wird, die Bestimmung der gelösten Stoffe.

Ich habe nunmehr Versuche mit den Membranfiltern nach Zsigmondy¹⁾ angestellt, um, wenn möglich, das sehr langwierige Eindampfen und Trocknen des aufgeschlossenen Bodens zwecks Abscheidung der Kieselsäure teilweise oder ganz zu vermeiden. Ich ging dabei von der Voraussetzung aus, daß die Kieselsäure nach Aufschluß des Bodens mit Salzsäure beim Erkalten

gebraucht, ist man bei Verwendung eines Membranfilters nach dem Abkühlen des Salzsäureaufschlusses, spätestens in 1½ Stunden, in der Lage, zu filtrieren und im Filtrat die einzelnen Bestimmungen auszuführen.

Was die Kosten angeht, so gleichen sich diese ziemlich aus. Man gebraucht z. B. zum zweimaligen Eindampfen und Trocknen von sechs Böden auf einem Wasserbade und im Trockenschrank von 37 Flämmchen 3,89 cbm Gas. Berechnet man das Kubikmeter hier in Bremen beispielsweise mit 15 Pfennig, so würde jeder

Tabelle II.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschl.	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ aus 50 g tr. im Filtrat ber. a. Boden	Best. v. P ₂ O ₅ ber. a. Boden 50 g tr.: 500—50	Best. v. CaO 50 g tr.: 500—50	Best. v. K ₂ O 50 g tr.: 500—50	Unlösliches + SiO ₂	Dauer d. Filtration			
					g	%	g	%	%	%			
Niederungs-moor. Limonithalt. Reg.-Bez. Schneide-mühl, Oberfl.	125 ccm 20%iger HCl + 5 Tropfen konz. HNO ₃	zweimal eingedampft und getrocknet	—	heißes Wasser	0,0105	0,02	0,0688 Mg ₂ P ₂ O ₇	0,09	2,31	—	—	54,29	—
”	”	verdünnt mit 300 cem dest. H ₂ O	80-Sek.- Membran- filter	5%ige HCl kalt	0,0211	0,04	0,0684	0,09	2,30	—	—	54,28	50 Min.
”	”	”	106-Sek.- Membran- filter	”	0,0216	0,043	0,0686	0,08	2,29	—	—	54,28	55 Min.
”	125 ccm 20%iger HCl + 7 ccm konz. HNO ₃	”	”	”	0,0385	0,077	0,0684	0,09	2,28	—	—	54,16	55 Min.
”	125 ccm 20%iger HCl + 5 Tropfen konz. HNO ₃	”	160-Sek.- Filter	”	0,0225	0,045	0,0688	0,09	2,31	—	—	54,27	70 Min.
”	125 ccm 20%iger HCl + 7 ccm konz. HNO ₃	”	160-Sek.- Filter	”	0,0395	0,079	0,0687	0,085	2,29	—	—	54,1	65 Min.
”	125 ccm 20%iger HCl + 5 Tropfen konz. HNO ₃	”	200-Sek.- Filter	”	0,0215	0,043	0,0688	0,09	2,30	—	—	54,31	70 Min.
”	”	”	2-Minuten- Ultra- feinfilter	”	0,0150	0,03	0,0686	0,08	2,28	—	—	54,30	40 Min.
”	”	”	22-Minuten- Ultra- feinfilter	”	0,0135	0,027	0,0688	0,09	2,30	—	—	54,28	4½ Std.
”	”	”	38-Minuten- Ultra- feinfilter	”	0,0135	0,027	0,0687	0,083	—	—	—	54,33	8 Std.
”	”	”	Cellafilter	”	0,0200	0,04	—	—	—	—	—	54,30	65 Min.

kolloidal als Gel neben dem Unlöslichen in der Aufschwemmung vorhanden ist, und sie als solches schon oder nach evtl. weiterer Koagulation, z. B. durch Erwärmen, längeres Stehen, durch ein Membranfilter zurückgehalten werden könnte.

Es bedeutet dies naturgemäß eine große Zeittersparnis. Während man z. B. nach dem Aufschluß von 50 g Trockenboden eines nur etwas eisenhaltigen Niederungsmoores 10 Stunden zum zweimaligen Eindampfen und Trocknen

¹⁾ Filter und Apparate bezog die Moorversuchsstation von Dr. Kratz, Göttingen, Hospitalstr. 12. Auf Wunsch gibt dieser auch Auskunft über Filter und Apparate.

Boden an Gas für diesen Vorgang 10 Pfennig kosten. Bei Anwendung eines Membranfilters kostet die Filtration des Bodens durch ein großes 15-cm-Filter 11 Pfennig, vorausgesetzt, daß man 7 Filtrationen mit einem Filter ausführt. Wird dagegen ein 9-cm-Filter verwendet, was auch in sehr vielen Fällen selbst bei Anwendung einer 50 g Trockensubstanz entsprechenden Bodenmenge genügt, so stellt sich der Preis nur auf 9 Pfennig usw. Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß ein Kostenausgleich bei den hiesigen Gaspreisen erzielt wird. An Orten dagegen mit höheren Gaspreisen dürfte sich die Membranfiltration erheblich billiger stellen.

Die ausgeführten Untersuchungen an Moorböden sowie kieselsäurereichen Schlickböden hatten ein durchaus günstiges Ergebnis, die m. E. eine Abscheidung der

richtet sich nach der Bodenart. Nach dem Abkühlen, etwa 1½ Stunden (längeres Stehen verbessert die Resultate um 0,01—0,015%), füllt man mit 300 ccm dest. Wasser auf und

Tabelle III.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschl.	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ aus 50 g tr. im Filtrat ber. a. Boden		Best. v. P ₂ O ₅ ber. a. Boden 50 g tr.: 500—50		Best. d. CaO 50 g tr.: 500—50		Best. v. K ₂ O 50 g tr.: 500—100		Unlösliches + SiO ₂ %	Dauer d. Filtration
					g	%	g	%	%	g	%	g	%	
Niederungs-moor. Muddehaltig Reg.-Bez. Frankf.-Bär-walde Oberfl.	125 ccm 20%iger HCl + 5 Tropfen HNO ₃	zweimal eingedampft und getrocknet	—	heißes Wasser	0,0100	0,02	0,0238	0,30	3,17	—	—	40,55	—	
"	"	einmal zur Trockene gedampft	80-Sek.- Membran-filter	5%ige HCl	0,0115	0,023	0,0238	0,30	—	—	—	40,56	45 Min.	
"	"	mit 300 ccm dest. H ₂ O verdünnt	"	"	0,0250	0,05	0,0242	0,31	—	—	—	40,45	45 Min.	
"	"	"	50-Sek.- Membran-filter	"	0,0241	0,048	0,0243	0,31	3,15	—	—	40,47	45 Min.	
"	"	"	190-Sek.- Filter	"	0,0261	0,05	0,0244	0,31	—	—	—	40,47	55 Min.	
"	"	"	2-Min.- Ultrafein-filter	"	0,0175	0,035	0,0238	0,30	—	—	—	40,56	35 Min.	
"	"	"	22-Min.- Ultrafein-filter	"	0,0125	0,025	0,0230	0,29	—	—	—	40,50	5 Std.	
"	"	"	Cellafilter	"	0,0151	0,03	0,0236	0,30	3,18	—	—	40,50	30 Min.	

Tabelle IV.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschl.	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ aus 50 g tr. im Filtrat ber. a. Boden		Best. v. P ₂ O ₅ ber. a. Boden 50 g tr.: 500—50		Best. v. CaO 50 g tr.: 500—50		Best. v. K ₂ O 50 g tr.: 500—100		Unlösliches + SiO ₂ %	Dauer d. Filtration
					g	%	g	%	%	g	%	g	%	
Mudde-reicher Seggentorf R.B. Gumbin- nen Oberfl.	125 ccm 20%iger HCl + 3 Tropfen HNO ₃	zweimal eingedampft üb. 130 getrocknet	—	heißes Wasser	0,0095	0,019	0,0290	0,37	—	—	—	12,20	—	
"	"	einmal eingedampft z. Trockene	80-Sek.- Membran-filter	5%ige HCl	0,0115	0,023	0,0294	0,38	—	—	—	12,25	45 Min.	
"	"	gar nicht eingedampft	50-Sek.- Filter	"	0,0255	0,051	0,0294	0,38	—	—	—	12,20	"	
"	"	"	80-Sek.- Filter	"	0,0205	0,041	0,0288	0,37	—	—	—	12,30	"	
"	"	"	2-Min.- Ultrafein-filter	"	0,0125	0,025	0,0292	0,37	—	—	—	12,30	40 Min.	
"	"	"	22-Min.- Ultrafein-filter	"	0,0135	0,027	0,0290	0,37	—	—	—	12,30	6 Stun- den	
"	"	"	Cellafilter	"	0,0150	0,03	0,0294	0,38	—	—	—	12,15	30 Min.	

Kieselsäure durch zweimaliges Eindampfen und Trocknen für die gewöhnliche Bodenanalyse vollständig erübrigen.

Die Ausführung der Methode ist nach meinen Untersuchungen am besten folgende:

Die Asche des Bodens wird mit 125 ccm 20%iger Salzsäure unter Zusatz von 3—5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure gut aufgeschlossen. Die Dauer ist gewöhnlich 1—2 Stunden und

filtriert durch ein Membranfilter nach der Vorschrift von Jander²⁾. Man benutzt dazu am besten die tellerförmig vertiefte Siebplatte des Apparates. Der Boden der Platte wird mit einem kreisrunden Filterpapier bedeckt, aber nur so weit,

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 61, 145 ff. [1922]; Sonderdruck aus Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie von Stähler, 2. Band, 2. Hälfte 1925, S. 340 ff.

als die Lochungen reichen, keineswegs darüber hinaus. Darüber legt man das Membranfilter, so daß die glänzende Oberfläche nach oben gekehrt ist, drückt mit Hilfe der Verschlußvorrichtung die Apparateteile zunächst vorsichtig und schwach gegeneinander und stellt die Wasserstrahlpumpe an.

Hat sich das Membranfilter dicht an den Boden der Siebplatte angeschmiegt, schraubt man den Apparat fest zusammen. Beim Filtrieren ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht über den Rand der Wölbung von der Siebplatte hinausgeht.

Danach löst man vorsichtig, wie es in der Vorschrift nach Jander angegeben ist, das Filter von dem Sieb, wobei das Papierfilter an dem Membranfilter nicht kleben bleiben darf, legt die Membran in die linke Hand und wölbt sie mit dieser zu einer Rinne. Mit Hilfe eines kleinen schmalen Hornspatels wird die Hauptmenge des Niederschlags in eine gewogene Platin- oder Porzellanschale hinübergebracht. Wenn dies geschehen ist, legt man die Membran auf eine geeignete Unterlage, z. B. auf die beim Filtrieren benutzte gewölbte Siebplatte,

Tabelle V.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschl.	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ aus 50 g tr. im Filtrat ber. a. Boden	Best. v. P ₂ O ₅ ber. a. Boden 50 g tr.: 500—50	Best. v. CaO 50 g tr.: 500—50	Best. v. K ₂ O 50 g tr.: 500—100	Unlösliches + SiO ₂	Dauer d. Filtration		
					g	%	g	%	g	%		
Schlittorf R.-B. Stralsund Mellnitz Tief. Sch.	125 ccm 20%iger HCl + 3 Tropfen HNO ₃	zweimal eingedampft und getrocknet	—	heißes Wasser	0,0075	0,015	—	—	1,24	—	38,91	—
"	"	einmal eingedampft z. Trockene	50-Sek.-Filter	5%ige HCl	0,0095	0,019	—	—	1,23	—	38,94	20 Min.
"	"	gar nicht eingedampft	50-Sek.-Filter	"	0,0255	0,051	—	—	1,25	—	38,91	"
"	"	"	190-Sek.-Filter	"	0,0245	0,049	—	—	1,27	—	38,91	40 Min.
"	"	"	40-Min.-Ultrafeinfilter	"	0,0150	0,03	—	—	1,24	—	—	6½ Stund.
"	"	"	Cellafilter	"	0,0251	0,05	—	—	1,22	—	—	30 Min.

Tabelle VI.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschl.	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ aus 50 g tr. im Filtrat ber. a. Boden	Best. v. P ₂ O ₅ ber. a. Boden 50 g tr.: 500—50	Best. v. CaO 50 g tr.: 500—50	Best. v. K ₂ O 50 g tr.: 500—100	Unlösliches + SiO ₂	Dauer d. Filtration		
					g	%	g	%	g	%		
Niederungs-moor R.-B. Schnei-demühl Neuhöfen Hass Tief-Sch.	125 ccm 20%iger HCl + 5 Tropfen HNO ₃	zweimal eingedampft und getrocknet	—	heißes Wasser	0,0065	0,013	0,0299	0,32	2,38	—	25,18	—
"	"	gar nicht eingedampft	50-Sek.-Filter	5%ige HCl	0,0100	0,02	0,0298	0,32	2,37	—	52,2	20 Min.
"	"	"	82-Sek.-Filter	"	0,0104	0,02	—	—	2,37	—	52,15	55 Min.
"	"	"	190-Sek.-Filter	"	0,0054	0,011	0,0299	0,32	2,39	—	52,25	60 Min.
"	"	"	22-Min.-Ultrafeinfilter	"	0,0024	0,005	—	—	—	—	52,25	7½ Stund.
"	"	"	Cellafilter	"	0,0066	0,013	0,0297	0,32	2,38	—	52,18	40 Min.

Am geeignetsten haben sich die 80—100-Sekunden-Membranfilter mit einer maximalen Porengröße von 0,2—0,3 μ erwiesen.

Nach der Filtration saugt man scharf ab, beseitigt, um mit möglichst wenig Waschwasser auszukommen, das Vakuum, überschichtet bis zum Rande des Filters den unlöslichen Rückstand mit Salzsäure und saugt wieder scharf ab. Diese Operation wiederholt man solange, bis dazu etwa 60 ccm 5%iger Salzsäure verbraucht sind. Bei sorgfältigem Arbeiten ist danach der unlösliche Rückstand vollständig ausgewaschen. Die Dauer der ganzen Filtration beträgt bei einem 80—100-Sekunden-Filter etwa ¾—1 Stunde.

gibt einige Tropfen Wasser in die Vertiefung des Filters und kehrt mittels eines angefeuchteten, nicht zu weichen Pinsels den Rest des Niederschlags an der Stelle des Filterrandes zusammen, über die man vorher die Hauptmenge des Niederschlags gebracht hat. Man gibt jetzt dem Filter abermals die Gestalt einer Rinne und kehrt den Rest des Unlöslichen mit Hilfe des Pinsels in die Schale. Mit einem feinen Strahl aus der Spritzflasche spült man danach das Filter ab. Im ganzen sind dabei etwa 5—15 ccm Spülflüssigkeit nötig, die jetzt in ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbade weggedampft werden können.

Danach erhitzt man kurze Zeit über der freien Flamme bis zur vollständigen Trocknung. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand, der das in „Salzsäure unlösliche + Kieselsäure“ ist, gewogen. Im Filtrat werden nunmehr die einzelnen Bestimmungen ausgeführt.

filter. Wird nach dem Aufschluß der salzaure Auszug mit dem Unlöslichen nur einmal zur Trockene verdampft, und wird dann durch ein 80—100 Sek.-Membranfilter filtriert, so werden im Filtrat nur noch 0,02% nicht

Tabelle VII.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschl.	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ aus 50 g tr. im Filtrat ber. a. Boden	Best. v. P ₂ O ₅ ber. a. Boden	Best. v. CaO 50 g tr.: 500—50	Best. v. K ₂ O 50 g tr.: 500—100	Unlösliches + SiO ₂	Dauer d. Filtration		
					g	%	g	%	g	%		
R.-Bez. Schneide- mühl Neuhöfen Hass.Tief.Sch.	mit 20%iger HCl + 5 ccm HNO ₃	sofort n. d. Aufschluß mit 300 ccm verdünnt u. n. d. Erkalten filtriert	80-Sek.- Filter	5%ige HCl	0,0250	0,05	—	—	2,30	—	—	45 Min.
"	"	"	"	"	0,0265	0,053	—	—	2,30	—	—	"
"	"	n. d. Erkalten mit 300 ccm H ₂ O verdünnt	"	"	0,0200	0,04	—	—	2,29	—	—	"
"	"	"	"	"	0,0195	0,039	—	—	2,29	—	—	"
"	mit 20%iger HCl + 5 Tropfen HNO ₃	nach dem Aufschluß mit 300 ccm dest. H ₂ O verdünnt	"	"	0,0175	0,035	—	—	2,31	—	—	"
"	"	n. d. Erkalten mit 300 ccm H ₂ O verdünnt	"	"	0,0110	0,02	—	—	2,33	—	—	"

Tabelle VIII.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschl.	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ aus 50 g tr. im Filtrat ber. a. Boden	Best. v. P ₂ O ₅ ber. a. Boden	Best. v. CaO 50 g tr.: 500—50	Best. v. K ₂ O 50 g tr.: 500—100	Unlösliches + SiO ₂	Dauer d. Filtration	
					g	%	g	%	g	%	
Widdelswehr Schlickprobe Parz. 42	mit 125 ccm 25%iger HCl + 5 Tropfen HNO ₃	zweimal eingedampft u. getrocknet	—	heißes Wasser	0,0074	0,015	—	—	—	—	—
"	"	einmal zur Trockene einged.	106-Sek.- Filter	5%ige HCl	0,0158	0,03	—	—	—	—	40 Min.
"	"	mit 300 ccm H ₂ O verdünnt	106-Sek.- Filter	"	0,0158	0,03	—	—	—	—	"
"	"	"	190-Sek.- Filter	"	"	"	—	—	—	—	60 Min.
"	"	"	2-Min.- Ultrafein- filter	"	0,0106	0,02	—	—	—	—	55 Min.
R.-B. Königsberg Labiau Kreiswiesen- bauamt	"	"	80-Sek.- Filter 0,3 cm	"	0,0102	0,02	—	—	—	—	"

Angestellt sind die Untersuchungen mit Membranfiltern von verschiedener Filtrationsgeschwindigkeit und Porenweite sowie mit Ultrafeinfiltern und Cellafiltern.

Für unsere Zwecke am geeignetsten sind die bereits oben erwähnten 80—100-Sekunden-Membranfilter. Man hält mit diesen die Kieselsäure bis auf rund 0,03—0,05%, berechnet auf trockenen Boden, zurück (s. Tabellen).

Die Ultrafeinfilter ergeben im Filtrat etwa 0,02% weniger Kieselsäure, so daß hier die nicht zurückgehaltene Kieselsäure nur 0,03% im Durchschnitt beträgt. Die Cellafilter zeigen dasselbe Resultat wie die Membran-

zurückgehaltene Kieselsäure, berechnet auf den Boden, gefunden. Diese Versuche zeigen, daß auf diese Weise noch etwas bessere Resultate erzielt werden.

Für die Bodenanalyse genügen jedoch oben erwähnte Resultate vollkommen, und 0,05% durchgegangene Kieselsäure haben auf die einzelnen Bestimmungen wie CaO, P₂O₅ und K₂O keinen Einfluß.

Bemerken möchte ich hier, daß regelmäßig auch im Filtrat eines salzauren Bodenauszuges, der nach der üblichen Eindampfungsmethode hergestellt war, noch 0,015—0,02% durch das Filter nicht zurückgehaltene

Kieselsäure nachgewiesen werden konnten. Daraus geht hervor, daß also nach der alten Methode ein geringer Bruchteil von Kieselsäure so fein verteilt bleibt, daß er das Filter passiert.

Die Bestimmung der Kieselsäure, die durch das Membranfilter hindurchgegangen war und sich im Filtrat befand, wurde in der üblichen Weise vorgenommen:

Das Filtrat wurde zweimal zur Trockene eingedampft, im Trockenschrank $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 130° getrocknet, mit wenig 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasser aufgenommen. Danach wurde durch ein quantitatives Papierfilter filtriert, dieses verascht und zur Wägung gebracht.

Der Rückstand im Tiegel wurde nochmals mit Flußsäure abgeräucht, um den tatsächlichen Gehalt an Kieselsäure genau bestimmen zu können.

und durch ein Membranfilter filtriert, 3. mit 125 ccm 20%iger Salzsäure unter Zusatz von wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure gut aufgeschlossen, abgekühlt, mit 300 ccm Wasser verdünnt und ohne Eindampfung durch ein Membran-, Ultrafein- oder Cellafilter filtriert.

Tabelle I zeigt einige Ergebnisse aus den Versuchen mit Membranfiltern verschiedener Filtrationsgeschwindigkeit und Porenweite, deren Lösungen verschieden verdünnt waren.

Wie die Versuche in Tabelle I zeigen, ist man mit Hilfe verschieden feiner Filter in der Lage, fraktioniert zu filtrieren, was beweist, daß die einzelnen Kieselsäureteilchen oder Mizellen verschieden groß sind. Vielleicht

Tabelle IX.

Bodenart	Aufschluß	Verdünnung n. d. Aufschl.	Abschdg. d. SiO ₂ u. Filtration	Waschwasser	Best. d. SiO ₂ aus 50 g tr. ber. a. Boden 500—50	Best. v. P ₂ O ₅ ber. a. Boden 500—50	Best. v. CaO 500—50	Best. v. K ₂ O 500—100 50 : 250—500	Unlösliches + SiO ₂	Dauer d. Filtration		
					g	%	g	%	g	%		
Seggentorf R.-Bez. Stade Frels dorfer Mühlen Oberfl.	50 g lfftr. mit 20%iger HCl + 5 Tropfen HNO ₃	mit 300 ccm verdünnt n. d. Erkalten	80-Sek.-Filter	5%ige HCl heiß (65°)	0,0037	0,007	—	—	1,33	—	4,03	45 Min.
Seggentorf R.-Bez. Stade Frels dorfer Mühlen Espenweide Tief. Sch.	"	"	"	5%ige HCl kalt	0,0027	0,0054	—	—	1,20	—	2,31	"
Seggentorf mit unzers. Resten v. Schilf, Schachtelhalm und Wollgras Mecklenbg.-Schwerin Tief. Sch.	"	"	"	"	0,0252	0,05	—	—	3,09	—	5,60	"
Marsch Dompl. Widdelswehr H. Meyn Parz. 11 Oberfl.	"	"	"	"	0,0237	0,047	—	—	0,0779	0,68	—	40 Min.
Marsch Dompl. Widdelswehr H. Meyn 66 63 Parz. 24; 54 Oberfl.	"	"	"	5%ige HCl heiß (65°)	0,0200	0,04	—	—	0,0624	0,60	—	55 Min.

Bei dem Aufschluß des Bodens mit Salzsäure ist darauf zu achten, daß nicht mehr als 3—5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure, die in allen Fällen genügen, zu der Salzsäure gegeben werden, da die Salpetersäure eine Einwirkung auf die Kieselsäure ausübt und die Resultate verschlechtert. Wie Tabelle I und II zeigen, habe ich in solchen Fällen 0,07—0,12% Kieselsäure im Filtrat nachweisen können.

In den Tabellen sind die Resultate aus den einzelnen Versuchen so aufgeführt, daß ein Vergleich zwischen den einzelnen Behandlungsweisen zu ersehen ist. Und zwar wurde bei jedem Versuch der Boden 1. nach der bisher üblichen Eindampfungsmethode behandelt und im Filtrat die einzelnen Bestimmungen ausgeführt, 2. einmal vollständig zur Trockene verdampft, nach Aufnahme mit Säure auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt

läßt das Schließen zu auf die Zusammensetzung der Kieselsäure an und für sich.

In Tabelle II und VII sind einige Versuche aufgezeichnet, die ein Bild von der Einwirkung von zuviel HNO₃ auf die Abscheidung der Kieselsäure geben. Es geht daraus hervor, daß zu viel HNO₃, z. B. 5 ccm, ein Mehr an Kieselsäure im Filtrat ergibt. Ferner ergeben die Resultate, wenn der Unterschied auch nur gering ist, daß man besser erst nach dem Erkalten des Aufschlusses mit 300 ccm dest. H₂O verdünnen soll.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Membranfilter durchaus für die Bodenanalyse brauchbar und zu empfehlen sind. Voraussetzung ist natürlich bei Massenanalysen, daß es möglich ist, mehrere Apparate auf einmal zu benutzen. Dazu gehört entweder ein hoher Wasserdruck oder eine andere geeignete Pumpvorrichtung.

Die Ultrafeinfilter zeigen durchweg ein wenig besseres Resultat, doch ist die zur Filtration nötige Zeit zu lang, um Vorteile in bezug auf Zeitgewinnung zu erreichen, auch würden sich die Kosten, falls nicht sehr kleine Filter verwendet werden könnten, bedeutend höher stellen.

Die Cellafilter sind ebenfalls wie die Membranfilter in jeder Beziehung zu empfehlen, besonders, da auch organische Lösungsmittel durch diese zu filtrieren sind. Ein kleiner Nachteil für mehrere Filtrationen ist die geringere Haltbarkeit und die schwierigere Entfernung des Niederschlags von dem Filter. Falls es daher nur bei der Ausführung einer Filtration oder Analyse auf Schnelligkeit ankommt, so verascht man am besten das Filter noch feucht mit dem Niederschlag zusammen. Die Kosten sind, wenn man die für eine Analyse nach der alten Methode verwendete Zeit in Rechnung stellt, immer noch erheblich geringer.

Außer den Versuchen zwecks Zurückhaltung von Kieselsäure habe ich einige Vorversuche mit Humuskolloiden angestellt. Auch diese Humuskolloide werden fast ganz zurückgehalten. Eine braune Lösung hatte z. B. nach der Filtration durch ein 100-Sek.-Membranfilter nur einen ganz schwach gelblichen Schein.

Zum Schluß möchte ich noch einige Ausführungen betr. Abscheidung von Kieselsäure im allgemeinen sowie bei Verwendung mit Membranfiltern machen.

Ich habe gleichzeitig Versuche über die für die Untersuchung verwendeten Arbeitsgefäße angestellt. Die Kieselsäure aus den Filtraten wurde sowohl in der Porzellanschale als auch in der Platinschale abgeschieden. Die Ergebnisse waren dieselben, entgegengesetzt der Ansicht von Moldenhauer³⁾). Nach Moldenhauer wird in der Porzellanschale zu wenig Kieselsäure ge-

³⁾ Ztschr. analyt. Chem. 50, S. 754 [1911].

funden, weil sich die ausgeschiedene kolloidale Kieselsäure an der Oberfläche der Porzellanschale festsetzt und nicht entfernt werden kann.

Was das Unlöslichmachen der Kieselsäure angeht, so habe ich bei der Abscheidung der letzten geringen Mengen aus dem Filtrat bei Temperaturen von 110°, 120°, 130° kleine Differenzen von 0,01—0,02% im Durchschnitt festgestellt. Mehr Kieselsäure erhielt ich stets bei 130°. Die Temperaturen von 110°, 120° sind daher zum Unlöslichmachen, s. auch Stader⁴⁾, zu niedrig. Diese geringe Differenz fällt beim zweimaligen Eindampfen und Trocknen des salzauren Bodenauszuges mit dem Unlöslichen bei Anwendung von 50 g Trockensubstanz entsprechend Bodenmenge nicht im geringsten ins Gewicht, sie beweist lediglich nur, daß die Temperatur von 130° für die Abscheidung von Kieselsäure die beste ist.

Daß beim Trocknen des salzauren Auszuges und des Unlöslichen nach der alten Methode bei 130° durch freie Salzsäure zersetzbare Silicate entstehen, die bei der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure auch einen Teil ihrer Kieselsäure wieder in Lösung gehen lassen, habe ich nicht feststellen können.

Was nun die Verwendung von Membran-, Ultrafein-, Cellafiltern zum Erfassen von Kieselsäure in hochprozentigen Stoffen, wie z. B. Zement⁵⁾ oder Erzen, angeht, so müssen Versuche ergeben, wie weit hier eine Brauchbarkeit möglich ist. Es ist naturgemäß ein Unterschied, ob man in Böden mit nur 4% Kieselsäure oder in hochprozentigen Erzen eine Bestimmung der Kieselsäure vornimmt. Immerhin muß es auch hier möglich sein, durch gewisse Fällungsmethoden die Kieselsäure mit einem engporigen Filter zurückzuhalten. [A. 13.]

⁴⁾ Chemischer Ausschuß Stahl-Eisen 1926. Ber. Nr. 40, 47.

⁵⁾ Beim Zement ist dies inzwischen durch eine auf meine Anregung hin ausgeführte Arbeit bestätigt. Zement 1927, Nr. 13.

Vergleichende Untersuchung über die Säurebestimmung im Sauerfutter mittels der Wiegnerschen Methode und der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Von Dr. K. NEHRING.

Agrikultur-chemisches Institut der Universität Königsberg i. Pr.

(Eingeg. 10.

April 1927.)

Die Konservierung der Futtermittel mittels Einsäuerung hat in den letzten Jahren immer größeren Umfang angenommen. Zur Untersuchung und für die Beurteilung des hierbei erhaltenen Sauerfutters dient hauptsächlich das Verfahren von Wiegner und Magasanik¹⁾, bei dem die freien und gebundenen flüchtigen Fettsäuren durch Wasserdampfdestillation und die Milchsäure durch direkte Titration des wäßrigen Extraktes bestimmt werden. Vor kurzer Zeit nun hat H. Behrens²⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in der er vorschlägt, nur die Gesamtsäuren und außerdem die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung zu bestimmen.

Da uns von anderen Untersuchungen her die Wichtigkeit der Wasserstoffionenkonzentration für den Verlauf biologischer Prozesse bekannt war, gab uns diese Arbeit Veranlassung, unsere Untersuchungen auch auf dieses Gebiet auszudehnen mit der Absicht, ob es möglich wäre, auf diese Weise ein einfaches und schnelles Verfahren für die Beurteilung von Sauerfutter zu erhalten. Die Ergebnisse haben im allgemeinen die in der oben erwähnten Arbeit von Behrens entwickelten Anschauungen bestätigt.

¹⁾ Wiegner, Anleitung zum quantitativen agrikultur-chemischen Praktikum 1926, 254.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1350 [1926].

Die Beurteilung des Sauerfutters beruht auf dem Gehalt an den verschiedenen Fettsäuren. Man sucht bekanntlich die Gärungsvorgänge bei der Einsäuerung so zu leiten, daß nur Milchsäuregärung auftritt, während die Essigsäure-, und vor allem die Buttersäuregärung möglichst hintangehalten werden sollen, da eine Silage, die beträchtliche Mengen Buttersäure enthält, als verdorben bezeichnet werden muß. Betrachten wir die Zusammensetzung eines guten und eines schlechten Sauerfutters, wie die folgende

Tabelle 1

Nr.	Fruchtart	Beurteilung	Milchsäure %	Essigsäure frei %	Essigsäure geb. %	Buttersäure frei %	Buttersäure geb. %	pH
2	Hafer-	gut	1,26	0,50	0,07	—	—	4,00
38	Erbsen- Gemenge	schlecht	0,09	0,26	1,29	0,29	1,19	5,41

zeigt, so sehen wir also die gute Probe durch einen hohen Gehalt an freier Milchsäure charakterisiert, während gebundene Essigsäure nur wenig und Buttersäure weder im freien noch gebundenen Zustand vorhanden sind. In der schlechten Probe dagegen ist der Gehalt an Milchsäure sehr stark abgesunken, der Gehalt