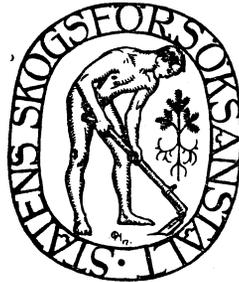


OM BESTÄMNING AV DE OORGANISKA KOMPONENTERNA I MARKENS GELKOMPLEX

*EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER ANORGANISCHEN KOMPONENTE DES
GELKOMPLEXES IM BODEN.*

AV

OLOF TAMM.



MEDDELANDEN FRÅN STATENS SKOGSFÖRSÖKSANSTALT
HÄFTE 19 · Nr 4

MEDDELANDEN

FRÅN

STATENS
SKOGSFÖRSÖKSANSTALT

HÄFTE 19. 1922

MITTEILUNGEN AUS DER
FORSTLICHEN VERSUCHS-
ANSTALT SCHWEDENS

19. HEFT

REPORTS OF THE SWEDISH
INSTITUTE OF EXPERIMENTAL
FORESTRY

No 19

BULLETINS DE LA STATION DE RECHERCHES
DES FORÊTS DE LA SUÈDE

No 19



REDAKTÖR:
PROFESSOR GUNNAR SCHOTTE

INNEHÅLL.

	Sid.
Redogörelse för Skogsförsöksanstaltens verksamhet under fyra- årsperioden 1918—1921 jämte förslag till arbetsprogram (Bericht über die Tätigkeit der forstlichen Versuchsanstalt während der Periode 1918—1921; Account of the work at the institute in the period 1918—1921).	
I. Gemensamma angelägenheter (Gemeinsame Angelegenheiten; Common Topics) av GUNNAR SCHOTTE	1
II. Skogsavdelningen (Forstliche Abteilung; Forestry division) av GUNNAR SCHOTTE.....	8
III. Naturvetenskapliga avdelningen (Naturwissenschaftliche Abtei- lung; Botanical-geological division) av HENRIK HESSELMAN ...	27
IV. Skogsentomologiska avdelningen (Forstentomologische Abteilung; Entomological division) av IVAR TRÄGÅRDH.....	33
V. Avdelningen för förnygringsförsök i Norrland (Abteilung für Verjüngungsversuche in Norrland; Division for afforestation pro- blems in Norrland) av EDVARD WIBECK.....	38
VI. Skogsteknologiska undersökningar (Forsttechnologische Unter- suchungen; Researches in forest technology) av GUNNAR SCHOTTE	60
VII. Sammanfattning av arbetsprogrammet för åren 1922—1926 Zusammenfassung des Arbeitsprogrammes für die Jahre 1922 —26	71
Summary of the programme of the Swedish State Institute of Experimental Forestry for the period 1922—26	75
Framställningar rörande avdelningen å extra stat för förnyng- ringsförsök i Norrland. (Unterbreitungen die Abteilung für Verjüngungsversuche in Norrland betreffend; Proposals regarding the Division for afforestation problems in Norrland).	
I. Underdånigt förslag från vissa skogsbolag	79
II. Underdånig framställning från vissa skogsmän m. fl.	81
III. Utlåtande av chefen för Statens Skogsförsöksanstalt den 25 oktober 1921	85
IV. Yttrande av försöksledaren.....	107
V. Förnyat yttrande av chefen för Skogsförsöksanstalten	116
ROMELL, LARS-GUNNAR: Luftväxlingen i marken som ekolo- gisk faktor	125
Die Bodenventilation als ökologischer Faktor	281

	Sid
TRÄGÅRDH, IVAR: Skogsentomologiska bidrag I	361
Forstentomologische Beiträge I	382
TAMM, OLOF: Om bestämning av de oorganiska komponenterna i markens gelkomplex. En metod för studier av brunjor- den och dess degeneration	385
Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten des Gelkom- plexes im Boden	387
ROMELL, LARS-GUNNAR: Hänglavar och tillväxt hos norrländsk gran	405
Bartflechten und Zuwachs bei der norrländischen Fichte	439
SPESSIVTSEFF, PAUL: Bestämningstabell över svenska barkborrar Bestimmungstabelle der schwedischen Borkenkäfer	453
SCHOTTE, GUNNAR: Om snöbrottssfaran vid mycket starka gall- ringar.....	493
Sur le danger de dégâts de neige après de très fortes éclaircies	515
MATTSSON-MÅRN, L.: Snötryckskador å ungtall.....	517
Dégâts de neige chez des jeunes pins sylvestres	527
 Redogörelse för verksamheten vid Statens Skogsförsöksanstalt under år 1922. (Bericht über die Tätigkeit der Forstlichen Ver- suchsanstalt Schwedens im Jahre 1922; Report about the work of the Swedish Institute of Experimental Forestry.)	
I. Skogsavdelningen (Forstliche Abteilung; Forestry division) av GUNNAR SCHOTTE	529
II. Naturvetenskapliga avdelningen (Naturwissenschaftliche Ab- teilung; Botanical-geological division) av HENRIK HESSELMAN	538
III. Skogsentomologiska avdelningen (Forstentomologische Abteilung; Entomological division) av IVAR TRÄGÅRDH	540
IV. Avdelning för förnygringsförsök i Norrland (Abteilung für die Verjüngungsversuche in Norrland; Division for afforestation problems in Norrland) av EDVARD WIBECK	542



OM BESTÄMNING AV DE OORGA- NISKA KOMPONENTERNA I MAR- KENS GELKOMPLEX.

EN METOD FÖR STUDIET AV BRUNJORDEN OCH DESS
DEGENERATION.

Preliminärt meddelande.

På Statens Skogsförsöksanstalt bedrives alltsedan dess tillkomst ett systematiskt arbete för att så allsidigt som möjligt utforska våra skogbärande markers egenskaper, för att därigenom småningom vinna en inblick i möjligheterna att genom skogliga åtgärder förbättra markens produktionsförmåga och hindra dess eventuella försämring. I flera fall har detta forskningsarbete kommit in på områden, där pionjärarbete måste utföras. Det blir då i regel nödvändigt att ägna åtskilligt arbete åt utfinnande av undersökningsmetoder, med vilka man sedan skall kunna intränga på nya områden. Föreliggande uppsats behandlar sålunda uteslutande arbetsmetoder på det rent kemiska gebitet, avsedda att möjliggöra klarläggandet av en del vid jordmänsbildningen verksamma processer. Några resultat för bedömande av förhållandena i skogsmarken ha knappast ännu hunnit vinnas med den nya metoden, men flera skäl tvinga till ett preliminärt offentliggörande av den redan på detta tidiga stadium. Då sålunda uppsatsen ej äger något intresse för våra praktiskt inriktade skogsmän, men torde kunna tjäna jordmänsforskaren av facket till någon nytta, är den i sin helhet avfattad på tyska språket; här må endast först meddelas en kort överblick av ändamålet med undersökningen och de vunna resultaten.

I våra skogsjordmåner finnas rikligt inmängda kolloida beståndsdelar, vilka ibland upplösas och vandra med markkvätskan, i andra fall åter utflockas. Dessa s. k. gelkomplexer, det vill säga ej kristalliserade, gelé-artade blandningar av olika kemiska föreningar, bestå företrädesvis av humus, kiselsyra, aluminium- och järnföreningar. Då dessa gelkomplexer till stor del äro bärare av adsorptionen i marken, d. v. s. bidra att kvarhålla åtskilliga lösliga ämnen, bland dem sådana som för

växterna äro viktiga näringsämnen, äro de av stor betydelse för vegetationen. Även i andra avseenden sätter förekomsten av olika mängder dylika kolloider i hög grad sin prägel på skilda jordmånstyper, och dessa kunna knappast i detalj karaktäriseras utan att man känner gelkomplexernas sammansättning. Särskilt är detta fallet med de s. k. brunjordarna, som höra till de mest produktiva, och vilkas vetenskapliga bearbetning just blivit påbörjad på skogsförsöksanstalten.

Under det podsolprofilen bl. a. kännetecknas av att de vandrande gelkomplexerna hopats i ett alldeles bestämt skikt, rostjorden, medan markens översta lager, blekjorden, är i det närmaste fri därifrån, innehåller brunjorden rikligt med sådana komplexer i såväl övre som undre lager. På grund härav är brunjorden överlägsen podsolen med hänsyn till möjligheten att genom adsorption kvarhålla de för vegetationen viktiga näringsaltern. I åtskilliga av våra skogar visar emellertid brunjorden en tendens att övergå till podsol; en podsolering av marken inträder. Detta är från skoglig synpunkt att beteckna som en degeneration, vilken förr eller senare leder till en minskad produktivitet hos marken.

Det är tydligt att studiet av de kemiska processer, som äro förbundna med brunjordens degeneration, är en ur skoglig synpunkt viktig fråga. Det som det här först gäller att undersöka är just i vad mån och med vilken hastighet gelkomplexerna i brunjordens översta lager börja upplösas och vandra nedåt. De analysmetoder, som hittills stått oss till buds för undersökningen av dessa komplexer, äro emellertid ej fullt nöjaktiga. Man kan med dem ej med någon större skärpa bestämma mängden av den ena eller andra beståndsdel. Detta är av största vikt, just då processens börjande skall fastställas. Någon detaljerad kemisk utredning av de vid brunjordbildningen verksamma processerna har därför ännu icke utförts, trots att åtskilligt studium nedlagts på denna i Mellaneuropa rådande jordmånstyp.

För humusämnena i gelkomplexerna har sedan länge funnits lämpliga bestämningsmetoder, och järnkomponenten kan bestämmas med en av mig (1917) angiven metod. I föreliggande arbete har försök gjorts att även bestämma aluminium- och kiselsyrekomponenterna medelst ett analogt förfaringsätt. En första undersökning har visat, att de på detta sätt bestämda gelkomplexernas mängd varierar mycket i olika jordmåner; i en undersökt brunjordsprofil bestod cirka fem procent av jordens vikt därav. Den nya metoden skall nu användas till jämförande undersökningar mellan brunjordar och podsoler och de övergångsled, som finnas mellan dessa. På detta sätt torde det bli möjligt att nå fram till en djupare förståelse av de med dessa fenomen sammanhörande vetenskapliga och praktiska problemen.

EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER ANORGANISCHEN KOMPONENTEN DES GELKOMPLEXES IM BODEN.

Vorläufige Mitteilung

von

OLOF TAMM.

Da ich genötigt bin, meine chemischen Studien über die in dem Titel genannte Materie eine Zeitlang zu unterbrechen, jedoch einen gangbaren Weg gefunden zu haben glaube zur Aufklärung der Zusammensetzung der Gelkomplexe gewisser Böden, lege ich hier meine Studien in vorläufiger Form vor, wohlbewusst, dass die Methode noch verschiedentlich geprüft werden muss, bevor sie endgültig empfohlen werden kann. Mit Hinsicht auf die Wichtigkeit des Themas und infolge der Mannigfaltigkeit der Böden, die es kaum einem einzelnen Forscher erlaubt, alle sich anschliessenden Fragen zu lösen, können meine Studien vielleicht auch schon bei ihrem vorläufigen Stand anderen Bodenforschern von Nutzen sein. Vor allem wollen meine Studien Hilfsmittel schaffen zu der Bearbeitung der Braunerden unseres Landes, die eben jetzt an der forstlichen Versuchsanstalt Schwedens in Angriff genommen werden soll.

Als ich im Jahr 1912 mit Prof. TREITZ in Budapest zusammentraf, hob er hervor, wie vorteilhaft es wäre, eine Oxalsäurelösung als Extraktionsmittel für Bodenproben zu verwenden, und wies dabei auf DUMONT'S bekannte Methode hin, Bodenproben für die mechanische Analyse vorzubereiten (DUMONT 1905, 1909, 1911). DUMONT gibt an, dass die Oxalsäure die aus verschiedenen Kolloiden bestehenden Gelhäute auflöst, die die Mineralkörner einzuschliessen pflegen, und findet, dass sie ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für die mechanische Bodenanalyse ist; gleichzeitig hebt er die Möglichkeit hervor, den Oxalsäureextrakt für verschiedene chemische Bestimmungen anzuwenden. Es ist mir nicht bekannt, ob auf Prof. TREITZ' Anregung hin später irgendwelche Untersuchungen betreffs Anwendung von Oxalsäure bei Bodenanalysen ausgeführt worden sind, dass aber ein Interesse für die Sache sich in seiner Heimat gefunden hat, geht daraus hervor, dass Prof. A. VON SIGMOND, Vorsitzender der internationalen Kommission für chemische Bodenanalyse in seinem Vorschlag über anzuwendende Extraktionsmethoden Oxalsäure empfiehlt (konzentrierte Lösung, SIGMOND 1914 a, S. 276). In einer späteren Mitteilung der erwähnten Kommission (SIGMOND 1914 b, S. 297) wird angegeben, dass der bekannte ungarische Bodenforscher Dr. BALLENEGGER das Problem der auflösenden Einwirkung der Oxalsäure auf Boden zur Bearbeitung aufgenommen habe. Es ist mir nicht geglückt, irgendwelche Resultate dieser Bearbeitung zu erfahren. Vermutlich hat der Kriegsausbruch hier wie auch anderweitig in die wissenschaftliche Arbeit eingegriffen und sie verhindert oder verzögert. In verschiedenen späteren Arbeiten von Dr. BALLENEGGER habe ich (wenigstens in den deutsch geschriebenen Referaten) die Oxalsäuremethode nicht erwähnt, dagegen die Salzsäuremethode empfohlen gefunden. Man dürfte daraus schliessen können, dass in Ungarn keine methodologische Arbeit über diese Frage veröffentlicht worden ist, die über die schon von DUMONT ausgeführte hinausgeht. Auch in der übrigen Literatur habe ich keine Angaben darüber finden können.

Die chemische Bodenanalyse hat bekanntlich zwei Hauptziele: erstens den Gehalt des Bodens an Stoffen zu bestimmen, die physiologisch auf die Vegetation einwirken, zweitens die allgemeinen Eigenschaften des Bodens festzustellen und im Zusammenhang damit den Verlauf der bodenbildenden Prozesse zu studieren. Es ist auch bekannt, wie der Gedanke, mittels chemischer Analyse die physiologischen Eigenschaften des Bodens kennen zu lernen, beständig getäuscht worden ist, ausser in gewissen speziellen Fällen. Auch was die Feststellung der allgemeinen Eigenschaften des Bodens mittels chemischer Analyse angeht, kann man sagen, dass die erreichten Resultate in keinem Verhältnis stehen zu der in vielen Ländern niedergelegten Arbeit. Dass die Bauschanalyse einen gewissen Wert hat, ist wohl niemals bestritten worden, aber man hat stets mit Recht ihre Unzulänglichkeit hervorgehoben, da sie die Gesamtmenge von Stoffen gibt, die sich teils in relativ schwerlöslichen Mineralien befinden, teils in Folge von Verwitterung und der Wanderung der Bodenflüssigkeit in ganz anderen Formen sich vorfinden. Die am meisten angewandte Methode ist bekanntlich die Extraktion mit Salzsäure; die schwachen Seiten dieser Methode sind von so vielen Forschern hervorgehoben worden, dass eine Wiederholung hier unnötig sein dürfte. Ihr grösster Fehler ist, dass die Salzsäure ausser den leichter löslichen Bestandteilen auch die vollkommen unverwitterten Bodenmineralien in unkontrollierbarer Weise angreift.

Von einer guten Analysenmethode, die, besser als die Bauschanalyse es vermag, uns einen Einblick in die chemischen Eigenschaften des Bodens verschaffen soll, muss man verlangen, dass sie von einem oder mehreren Stoffen die Menge angibt, die sich in einem chemisch bestimmten Zustand vorfindet. Wenn z. B. Eisen vorkommt, teils gebunden in verschiedenen Silikatmineralien, teils in Gelmischungen als Limonit und Humat, so darf man von einer Bodenanalysenmethode fordern, dass sie entweder das Limoniteisen oder das Humateisen oder beides zu bestimmen gestattet, ohne dass daneben Teile des als Silikat gebundenen Eisens in die Werte einbezogen werden.

Es dürfte kaum zu bestreiten sein, dass viele der natürlichen in Schweden vorkommenden Böden für eine prinzipielle Prüfung der verschiedenen Analysenmethoden geeignet sind. Wie ich in einem anderen Zusammenhang ausführlich dargelegt habe (TAMM 1920), besteht ein grosser Teil der Waldböden unseres Landes aus Podsol, ausgebildet in unverwitterter Moräne oder Sand von der Zusammensetzung des Granites, alle im Granit und Gneiss gewöhnlich vorkommenden Mineralien enthaltend. Eine nennenswerte Verwitterung hat in diesen Böden, ausser in der obersten Schicht, der Bleicherde, nicht stattgefunden, während sich hingegen in der obersten der tieferen Schichten, der Orterde, sowohl Humus als anorganische Bestandteile angereichert haben, wie z. B. Eisen, Aluminium, Kieselsäure, Titan und sehr geringe Mengen adsorbierter Basen. Die fast unverwitterten Mineralkörner sind hier von Kolloidhäutchen umgeben, bestehend aus Humus nebst Verbindungen der genannten Stoffe. Die Bleicherde hingegen ist frei von solchen Gelhäutchen, die Mineralkörner aber haben einen Auflösungsprozess durchgemacht, der einen Teil davon mehr oder weniger aufgelöst hat, jedoch ohne sie chemisch zu verwandeln. Es ist klar, dass solche Böden zu Versuchen geeignet wären, die Gelbestandteile von den mineralischen zu trennen. Auch wenn eine solche Unterscheidung nicht zu Resultaten führte, die direkt physiologisch verwertet werden könnten, so würde sie doch ermöglichen, weit besser als vorher die bodenbildenden

Prozesse und die Wanderungen der verschiedenen Stoffe im Boden aufzuklären, und dann können sich vielleicht Folgerungen ergeben, die für die Beurteilung der Wechselwirkung zwischen Boden und Vegetation von direktem Interesse sind.

Die Bodenanalysenmethoden, die ausser der Bauschanalyse in Frage kommen können, bestehen alle in der Behandlung des Bodens mit einem Lösungsmittel, in den meisten Fällen Wasser oder die wässrige Lösung eines Elektrolyten. Es möge denn zuerst die Einwirkung dieser Extraktionsmittel auf die unverwitterten Bodenmineralien diskutiert werden. Über die Einwirkung des Wassers auf verschiedene Bodenmineralien gibt es eine umfangreiche Literatur (Siehe z. B. NIKLAS 1912, TAMM 1920). Wichtig ist, dass verschiedene Mineralien bei Behandlung mit Wasser zersetzt werden und sich dabei mit in Wasser unlöslichen Kolloidhäuten umgeben (Aluminiumhydroxyd, Kieselensäure u. s. w.), wodurch das Mineral vor weiterer Einwirkung geschützt ist (CUSHMAN & HUBBARD 1907). Deshalb können die Löslichkeitsgesetze nicht direkt auf die Löslichkeit der silikatischen Mineralien in Wasser oder wässrigen Lösungen von Elektrolyten angewandt werden. Die Löslichkeit des Minerals hängt nämlich sehr davon ab, wie schnell die schützenden Kolloidhäutchen fortgeschafft werden, sei es auf mechanischem oder chemischem Wege. Aus dem oben Erwähnten geht hervor, dass die Zerkleinerung des Minerals eine sehr grosse Rolle bei der Löslichkeit spielt, was auch viele Forscher experimentell klargelegt haben.

Bei der Behandlung des Bodens mit einem Elektrolyten in wässriger Lösung werden ausser der Einwirkung des Wassers selbst folgende Prozesse mit einwirken:

1) Die Säuren bzw. Basen der Lösung reagieren unter Salzbildung mit den basischen bzw. sauren Bestandteilen. Auch die Kolloidhäute, die oft die Mineralkörner umgeben, können unter Salzbildung mehr oder weniger vollständig aufgelöst werden, wobei sowohl das Lösungsmittel als der Elektrolyt wieder auf frische Mineralfächen einwirken können. Das Lösungsvermögen des Extraktionsmittels wird von dessen Gehalt an Wasserstoffionen bzw. Hydroxylionen bedingt und wird stark erhöht durch alle Mittel, welche ein rasches Fortschaffen der Häute bewirken (Umrühren, Kochen). Am schwächsten wirken solche Lösungen, deren Wasserstoffionenkonzentration um den Neutralpunkt herum liegt.

2) Basenaustausch: Ein solcher findet bekanntlich ausser mit adsorbierten Basen auch in ziemlichem Umfang mit denen der allgemein vorkommenden Bodenmineralien statt. Als Beispiel dafür möge angeführt werden, dass durch Behandlung von 10 g grob pulverisiertem Oligoklas (aus Ytterby, Schweden) mit 40 cm³ 10-prozentiger Chlorammonlösung während 3 Stunden auf Wasserbad 0,073 % (des Gewichts des Minerals) CaO in Lösung ging. Aus feinpulverisiertem Oligoklas erhielt ich bei gleicher Behandlung 0,136 %. Man muss also z. B. bei Bestimmung des Gehaltes eines Bodens an sogenanntem assimilierbarem Kalk berücksichtigen, dass die kalkhaltigen Feldspate (auch die an Natron reichen Glieder der Albit-Anortit-Serie) nicht ganz unmerkliche Kalkmengen abgeben.

3) Chemische Einwirkung anderer Ionen als H' bzw. OH' nebst der undissoziierten Moleküle des Elektrolyten: Es können verschiedene solche Reaktionen vorkommen. Salpetersäure z. B. dürfte oxydierend auf solche Mineralien einwirken, welche zweiwertiges Eisen enthalten (wie z. B. Biotit).

Andere Reaktionen kommen vor, wenn das eine Ion des Elektrolyten ein Komplexion mit einem Bestandteil des Bodens zu bilden vermag. Dieser Fall liegt gerade bei der Oxalsäure vor, die mit Eisen, Aluminium, Mangan, Titan und anderen Metallen wasserlösliche Komplexsalze zu bilden vermag. Ohne Zweifel beruht die energische Einwirkung der Oxalsäure auf die Kolloidhäute in DUMONTS Versuchen teilweise auf Komplexsalzbildung mit Eisen- und Aluminiumhydroxyd. Gleichzeitig spielt es jedoch für die Auflösung sowohl der Mineralien als der Kolloidhäute eine Rolle, dass die Oxalsäure eine ziemlich starke Säure ist.

Ich benutzte das Vermögen der Oxalsäure, lösliche Komplexsalze mit Eisen zu bilden, bei der Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung des Gehaltes des Bodens an sogenanntem limonitischem Eisen, womit das als Limonit oder in noch leichter löslicher Form vorhandene Eisen gemeint wird (TAMM 1917). Indem ich anstatt Oxalsäure saures Kaliumoxalat verwandte, suchte ich das Entstehen leichtlöslicher Komplexsalze zu begünstigen bei gleichzeitig im Vergleich zu der freien Oxalsäure wesentlich herabgesetzter Säurewirkung. Die Methode ergab ziemlich befriedigende Resultate, indem limonitfreie Böden, die doch bedeutende Mengen von silikatisch gebundenem Eisen enthielten, wenig Eisen bei der Extraktion abgaben. Ein weiterer Verdienst der Methode war, dass es auch bei Proben von sehr grossem Limonitgehalt, z. B. harten Krusten in eisenreichen Ortsteinen, alles nicht an Kieselsäure gebundene Eisen herauszulösen gelang. Andererseits fehlte es nicht an Zeichen, die auf eine etwas zu starke Einwirkung auf die silikatischen Mineralien selbst hindeuteten; die eisenhaltigen Bodenmineralien sind bekanntlich, verglichen mit den meisten anderen Silikatmineralien, relativ leichtlöslich, sowohl Lösungsmitteln gegenüber als bei Verwitterungsprozessen. Die Methode wurde nachher angewandt, um die Wanderung des Eisens bei dem Podsolierungsprozess in Nordschweden in Hauptzügen zu verfolgen (TAMM 1920). Es wurde eine gesättigte Lösung von saurem Kaliumoxalat verwendet. Die Lösung ist ziemlich schwach sauer ($p_H = 2,18$; zwei Bestimmungen; diese wie die folgenden p_H -Bestimmungen wurden elektrometrisch im Laboratorium der forstlichen Versuchsanstalt Schwedens von Frl. G. LAURENTZ gütigst ausgeführt).

Da das saure Kaliumoxalat sehr stark auflösend auf die Kolloidhäute des Minerals wirkte, begann ich dieses Jahr mit Versuchen, auch andere Stoffe damit zu bestimmen, vor allem Aluminium. Aus analytischen Gründen ging ich bald zur Anwendung von saurem Ammonoxalat über. Man hat es in seiner Hand durch Zusatz von neutralem Ammonoxalat die Konzentration der Wasserstoffionen in einer Lösung von saurem Ammonoxalat bedeutend herabzusetzen. Ich habe deshalb eine Lösung gemacht von 31,52 g Oxalsäure, 62,1 g neutralem Ammonoxalat (KAHLBAUMS Präparate »zur Analyse«) und 2,5 Liter Wasser. Diese Lösung enthält pro Liter 0,2 Grammoleküle saures Ammonoxalat und 0,075¹ Grammoleküle neutrales Ammonoxalat. Ihr Wasserstoffionkonzentration liegt zwischen $p_H = 3,20$ und $p_H = 3,27$ nach Bestimmungen von vier bei verschiedenen Gelegenheiten bereiteten Lösungen. Die Lösung ist

¹ Ursprünglich sollte eine 0,1-normale Lösung gemacht werden. Es wurde jedoch aus Versehen keine Rücksicht genommen auf den Gehalt des Salzes an Kristallwasser, das nicht miteingerechnet ist im Molekulargewicht 124,1, nach Angabe im Chemiker-Kalender (Jahrg. 1910). Da die Lösung sich als geeignet erwies und kaum schwächer gemacht werden dürfte, wurden nachher alle Analysen mit auf gleiche Weise bereiteten Lösungen ausgeführt.

also beträchtlich weniger sauer als sowohl gesättigte Lösung von saurem Kaliumoxalat als z. B. 0,01-normale HCl ($p_H = 2,02$) oder zweiprozentige Essigsäure (p_H ungefähr 2,6); diese letztere wurde von mehreren Forschern zum Auslaugen von Kalziumkarbonat aus Tonen verwendet, ohne dass dabei, wie es scheint, die silikatischen Mineralien viel angegriffen werden (VESTERBERG 1901). Mit dieser Oxalatlösung habe ich eine Reihe von Extraktionsversuchen mit verschiedenen Bodenproben bei Zimmertemperatur ausgeführt und nachher den Extrakt auf Kieselsäure, Aluminium, Eisen und in gewissen Fällen Titan und andere Stoffe hin analysiert. Alle Analysenwerte sind in Prozenten der in Zimmerluft getrockneten Proben angegeben.

Die Analyse der filtrierten Extrakte ging in folgender Weise vor sich. Der Extrakt wurde in einer Platinschale bis zu vollständiger Trockenheit eingedampft, worauf die Ammonsalze durch vorsichtiges Erhitzen weggeschafft wurden. Die Hitze wurde allmählich bis zu schwacher Rotglut gesteigert, wobei alle organischen Bestandteile (bedeutende Mengen von Humusstoffen finden sich immer in den Extrakten) sowie die bei der Zersetzung des Oxalates gebildete freie Kohle verbrannt wurden. Der vollkommen kohlenfreie Rückstand wurde zum grössten Teil in einen geräumigen Platintiegel übergeführt und mit etwas Soda aufgeschlossen. Die Platinschale mit den Resten des Glührückstandes wurde mit etwas Soda und Wasser versetzt, bis zu vollkommener Trockenheit auf dem Wasserbad eingedampft und dann im Gebläse erhitzt bis der Sodabelag auf dem Boden der Schale schmolz. Der Inhalt des Tiegels sowie der Schale wurde in Salzsäure aufgelöst, und die Kieselsäure nach gewohnter Weise bestimmt. Da es sich stets um geringe Mengen Kieselsäure handelte, wurde nur eine Eindampfung mit Salzsäure vorgenommen. Die gewogenen Kieselsäuremengen wurden sämtlich der Kontrolle wegen mit einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt. In der von der Kieselsäure abfiltrierten Flüssigkeit wurde auf die übliche Weise Aluminium, Eisen und Titan mit Ammoniak ausgefällt. Die geglühte und gewogene Fällung wurde mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung reduziert und dann das Eisen mit Kaliumpermanganat titriert. Anfänglich wurde die Reduktion mit Schwefelwasserstoff in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Nach dem Titrieren wurde in einigen Fällen das Titan kolorimetrisch mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt. Da es sich aber zeigte, dass nur geringe Titanmengen (s. z. B. Tabelle 1, 2) sich in den Lösungen fanden, ging ich bald zu Reduktion mittels der Zinnchlorürmethode über, die von mir in folgender Weise ausgeführt wurde: Die Kaliumbisulfatschmelze wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, Eisen und Aluminium mit Ammoniak aus der Lösung gefällt, die Fällung auf Filtrierpapier in etwas warmer, verdünnter Salzsäure gelöst, das Filtrat auf ein kleines Volum eingengt, erwärmt, mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung aus einer Bürette reduziert und abgekühlt. Nach Zusatz von Quecksilberchlorid, Verdünnung mit sauerstofffreiem Wasser und Zusatz von Manganchlorür + Phosphorsäure nach der für die Zinnchlorürmethode vorgeschriebenen Weise (s. z. B. TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie) wurde mit Kaliumpermanganat titriert. Kontrollversuche, mit mehreren verschiedenen Bodenproben ausgeführt, ergaben für den Eisengehalt genau dieselben Werte bei Verwendung der Zinnchlorürmethode wie der Schwefelwasserstoffmethode. Das Titan hat keinen Einfluss auf die Eisenbestimmung, selbst nicht wenn es in grösseren Mengen vorhanden ist. Durch

Bestimmen des Titans vor dem Eisen könnte man auch den Gehalt an Titan ermitteln; da jedoch die Titanmengen so gering waren, hielt ich dies für eine unnötige Arbeit. Es verdient bemerkt zu werden, dass die Lösung, die man bei der Auflösung der Kaliumbisulfatschmelze in Salzsäure erhält, nicht direkt reduziert werden kann. Diese Lösung enthält nämlich immer von dem Tiegel herrührende Spuren von Platinchlorid, welche von dem Zinnchlorür reduziert werden und in einen stark gefärbten kolloidalen Komplex von Platin und Zinnsäure (analog dem Cassius'schen Goldpurpur) übergehen. Es entsteht eine gelbe Farbenreaktion, welche das sichere Wahrnehmen des Endpunktes des Reduktionsprozesses verhindert. Auch scheint das in der Lösung vorhandene Kolloid die Permanganattitrierung beeinflussen zu können.

Dass die angewandte Lösung von saurem und neutralem Ammonoxalat stark auflösend auf die Kolloidhäute, welche die Mineralkörner umgeben, wirkt, kann man ohne weiteres qualitativ wahrnehmen, wenn man in einem Reagenzglas etwas Orterde mit der Lösung schüttelt. Nach ein paar Minuten langem Schütteln zerfallen die Orterdeklumpen, und es bildet sich ein graues Mineralpulver und eine mehr oder weniger gelbbraune Lösung. Auch die Humusstoffe der Orterde scheinen also in grosser Ausdehnung von der Oxalatlösung gelöst zu werden. Es gilt dann nachzuweisen, dass diese die anorganischen Stoffe, woraus die Häute bestehen, vollständig auflöst (die Humuskomponente darin kann ja für sich bestimmt werden nach GRANDEAUS Methode), jedoch die Mineralien selbst nicht in nennenswertem Umfang angreift. Es sei hier bemerkt, dass nur kalziumkarbonatfreie Böden für die Prüfung verwendet wurden.

Als erstes Prüfungsobjekt wurde eine ziemlich humöse Orterde gewählt, (Bauschanalyse Nr 46 in Tab. 10), teils weil es interessant war, das Extraktionsvermögen der Oxalatlösung an einer humusreichen Probe zu ermitteln, teils weil einige Vorversuche mit dieser Probe auf einen relativen Reichtum an ausgeflockter Kieselsäure hinzudeuten schienen, deren Verhalten bei der Extraktion ebenfalls von grossem Interesse war. Zwei bis vier Gramm der gut durchgemischten, jedoch nicht pulverisierten Probe wurden in einem Glasbecher 2 bis 3 Minuten lang unter Umrühren mit einem Glasstab mit der Oxalatlösung digeriert, wobei eine so grosse Menge Lösung verwendet wurde, dass im Vergleich zu den aufzulösenden Stoffmengen ein grosser Überschuss an saurem Oxalat vorhanden sein musste. Dann wurde filtriert. Soweit man sehen konnte, waren die Kolloidhäute um die Mineralkörner vollständig aufgelöst. Von dem Filtrat wurden $\frac{3}{4}$ analysiert, die erhaltenen Werte mit $\frac{4}{3}$

Tab. 1. Extraktion einer humösen Orterde (Nr 46) mit Oxalatlösung 2 bis 3 Minuten lang.

	I.	2.	3.
Menge der Probe	3,03 g	2,60 g	2,96 g
Volum des Extraktionsmittels	200 cm ³	200 cm ³	200 cm ³
SiO ₂	0,63 %	0,68 %	0,74 %
TiO ₂	n. b. ¹	0,03 »	0,03 »
Al ₂ O ₃	2,84 %	3,13 »	3,24 »
Fe ₂ O ₃	0,29 »	0,38 »	0,33 »

¹ n. b. = nicht bestimmt.

multipliziert und stets als Prozente der ursprünglichen lufttrockenen Probe berechnet. Es sei bemerkt, dass diese Vorgangsweise erlaubt sein muss, wenn der Kolloidgehalt des Bodens in Lösung geht, weil dann die Adsorption des Bodens minimal werden muss. Das Ergebnis des Versuchs geht aus Tab. 1 hervor.

Tab. 1 zeigt, dass auch Kieselsäure in Lösung geht. Der niedrige Eisengehalt ist bemerkenswert, da früher in derselben Probe mittels sauren Kaliumoxalats 1,03 % limonitisches Eisen gefunden worden war. Der Versuch wurde deshalb wiederholt, mit Schütteln in einer Schüttelmaschine während verschieden langer Zeiten, siehe Tab. 2.

Tab. 2. Extraktion humöser Rosterde (Nr 46) mit Oxalatlösung. Schütteln während verschieden langer Zeiten.

	4.	5.	6.	7 a.	7 b.
Menge de Probe.....	3,09 g	2,78 g	2,41 g	3,01 g	3,01 g
Volum des Extraktionsmittels ...	100 cm ³	100 cm ³	150 cm ³	150 cm ³	150 cm ³
Extraktionszeit.....	15 Min.	30 Min.	60 Min.	120 Min.	120 Min.
SiO ₂	0,70 %	0,81 %	0,73 %	0,79 %	0,79 %
TiO ₂	n. b.	n. b.	n. b.	0,04 »	n. b.
Al ₂ O ₃	3,59 %	4,36 %	3,85 %	3,28 »	3,40 »
Fe ₂ O ₃	0,50 »	0,50 »	0,71 »	0,71 »	0,74 »

Die Werte unter 7 b, Tab. 2, sind folgendermassen erhalten: Nachdem $\frac{2}{3}$ des Filtrats analysiert waren und die Werte unter 7 a ergeben hatten, wurde der Probenrückstand gründlich mit kaltem destilliertem Wasser ausgewaschen und das Waschwasser zusammen mit dem übrig gebliebenen Drittel des ersten Filtrats eingengt und analysiert, und die so erhaltenen Werte zu den vorigen (7 a) addiert. Die Werte unter 7 b beziehen sich also auf den Gehalt des Extraktes nach Auswaschen der Probe, 7 a auf den Gehalt ohne Auswaschung. Da der Unterschied zwischen 7 a und 7 b sehr klein ist, scheint die Adsorption in der Bodenprobe nach der Behandlung mit der Oxalatlösung sehr klein zu sein. Nichtsdestoweniger dürfte es besser sein, Auswaschung zu verwenden. Wo nicht anders angegeben, ist dies im folgenden immer der Fall. Da im Vergleich zur Probenmenge stets ein grosser Überschuss von Oxalatlösung vorhanden war, scheint dessen Menge keine Rolle zu spielen; es handelt sich ja auch um eine chemische Reaktion zwischen der Lösung und gewissen Bestandteilen des Bodens.

Aus Tab. 2 scheint hervorzugehen, dass aus dem Boden nichts mehr in Lösung geht, wenn die Extraktionszeit über 60 Minuten verlängert wird. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche sind jedoch wenig übereinstimmend. Um zu untersuchen, ob tatsächlich alles Lösliche in Lösung gegangen ist, wurde der Rückstand aus Nr 7 b aufs neue durch Schütteln in der Maschine während 60 Minuten mit 100 cm³ Oxalatlösung extrahiert, wobei weitere 0,04 % SiO₂, 0,11 % Al₂O₃ und 0,10 % Fe₂O₃ gelöst wurden. Wenigstens was die Kieselsäure und das Aluminium betrifft ist das Ergebnis befriedigend, wenn man bedenkt, dass die sehr grossen vorhandenen Mengen von Aluminium- und Kieselsäuremineralien (siehe Tab. 10) doch eine gewisse Löslich-

keit zeigen müssen in einer Flüssigkeit, die gerade die schützenden Kolloidhäute um die Mineralkörner angreifen kann, sobald solche aufs neue entstehen. Die Kieselsäure scheint vollkommen in Lösung zu gehen. Auch die Humusstoffe werden in beträchtlichem Umfang gelöst; es scheint also, als ob der Rest des Gelkomplexes in den Solzustand übergehe, wenn das Eisen und das Aluminium komplexe Verbindungen mit den Oxalationen eingehen. Um die Wirkung des von mir vorher verwendeten sauren Kaliumoxalats mit der nun verwendeten Ammonoxalatlösung zu vergleichen, wurde der Rückstand nach Nr 6 nach Auswaschen mit Wasser mit einer gesättigten Lösung von saurem Kaliumoxalat extrahiert. Es wurden in Lösung gebracht 0,07 % SiO_2 , 0,44 % Al_2O_3 und 0,25 % Fe_2O_3 . Hiernach scheint das saure Kaliumoxalat eine bedeutend stärker lösende Wirkung auf die Mineralien auszuüben als die Ammonoxalatlösung.

Die Ursache des Mangels an Übereinstimmung der Resultate in der Tab. 2 scheint also kaum in verschiedener Adsorption und auch nicht in mangelhafter Extraktion zu liegen. Wahrscheinlich liegt der Grund in der grossen Schwierigkeit 3 g Boden gleichförmig zu mischen, in welchem Mineralkörner und Klumpen verschiedener Grösse nebeneinander vorkommen. Die Probe 46 ist nämlich ein Moränenboden. Um die Ursache der Abweichungen in Tabelle 2 zu entdecken und um gleichzeitig aufzuklären, bis zu welchem Grad die Bodenmineralien durch die Oxalatlösung beeinflusst werden, wurden weitere sieben Extrakte der Probe Nr 46 gemacht. Zu zweien wurde die natürliche Probe verwendet. Zwei Extrakte wurden von Proben gemacht, in welchen mittels eines Platinspatels alle Klumpen zerdrückt worden waren. Dadurch wurde eine wirksame Vermischung erleichtert. Zu zwei weiteren Extrakten wurden die Proben in einem Achatmörtel grob pulverisiert und nachher sorgfältig gemischt. Auf dieselbe Weise waren diejenigen Proben behandelt worden, in denen früher das sogenannte limonitische Eisen mit saurem Kaliumoxalat bestimmt worden war. Der siebente Extrakt wurde von einer feinpulverisierten Probe gemacht, die aus derselben Portion der Gesamprobe stammte, aus der früher die Probe zur Bauschanalyse genommen worden war. Das Ergebnis des Versuches geht aus Tabelle 3 hervor:

Tab. 3. Extraktion humöser Orterde (Nr 46) mittels 100 cm³ Oxalatlösung.

Schütteln in der Maschine während 60 Min. Auswaschungsextrakt.

	Natürliche Probe		Probe mit zerdrückten Klumpen		Gropulverisierte Probe		Feinpulverisierte Probe
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Menge der Probe	2,01 g	2,04 g	2,00 %	2,01 g	2,15 g	2,16 g	1,86 g
SiO_2	0,72 %	0,83 %	0,81 »	0,73 %	0,73 %	0,76 %	0,84 %
Al_2O_3	3,78 »	3,68 »	3,88 »	3,76 »	3,67 »	3,64 »	3,81 »
Fe_2O_3	0,72 »	0,58 »	0,58 »	0,55 »	0,63 »	0,60 »	0,61 »

Ein Vergleich der Resultate in Tab. 2 und Tab. 3 ist lehrreich. Acht Analysen, Nr 4—7 a und 8—11, wurden mit gut gemischten aber nicht pulverisierten Proben ausgeführt. Von diesen Analysen wurden die der ersten Gruppe so gemacht, dass ein bestimmter Teil des filtrierten Extrakts zur Anwendung kam, ohne dass die Erde auf dem Filter ausgewaschen wurde.

In der Gruppe 8—11 dagegen wurde die Erde auf dem Filter mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, worauf die ganze so erhaltene filtrierte Flüssigkeit analysiert wurde. Drei Analysen schliesslich, Gruppe 12—14, wurden auf diese Weise ausgeführt, doch mit mehr oder weniger pulverisierten Proben. Tab. 4 enthält das Mittel der Analysenwerte innerhalb der verschiedenen Gruppen:

Tab. 4. Mittel der Analysenwerte in Tab. 2 und 3.

	Gruppe 4—7 a	Gruppe 8—11	Gruppe 12—14
SiO ₂	0,76 %	0,78 %	0,78 %
Al ₂ O ₃	3,77 »	3,78 »	3,77 »
Fe ₂ O ₃	0,61 »	0,61 »	0,61 »

Die sehr gute Übereinstimmung der verschiedenen Durchschnittswerte für die drei Analysengruppen zeigt mit grosser Wahrscheinlichkeit, teils dass die Differenzen zwischen den erhaltenen Analysenwerten innerhalb den Serie 4—11 ausschliesslich auf der Schwierigkeit beruhen, die Proben effektiv zu mischen, wenn sie nicht pulverisiert sind, teils dass die Adsorption seitens der Bodenprobe nach der Extraktion unmerklich ist. Hätte eine nennenswerte Adsorption stattgefunden, so müsste das Mittel der Analysenwerte innerhalb der Gruppe 8—11 grösser ausgefallen sein als innerhalb der Gruppe 4—7 a. Weiter geht aus dem Mittel für die Gruppe 12—14 hervor, dass die Pulverisierung die Mengen der verschiedenen Stoffe, die in Lösung gingen, nicht merklich beeinflusst hat. Möglicherweise liegt bei der sehr fein verteilten Probe 14 eine Tendenz zu höheren Werten vor, doch liegen die Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen. Dies gibt der Anwendbarkeit der Methode eine starke Stütze, denn es geht daraus hervor, dass die Löslichkeit der gewöhnlichen Bodenminerale in Oxalatlösung sehr unbedeutend ist. Gleichzeitig ist aus der Tab. 1 ersichtlich, dass schon nach ein paar Minuten langem Schütteln der grösste Teil der Gelkomplexe in Lösung gegangen ist; eigentümlicherweise scheint das Eisen am langsamsten aufgelöst zu werden.

Um die Wirkung der Oxalatlösung weiter zu prüfen, wurde eine Serie Extraktionen von einer normalen Orterde auf Moräne vorgenommen, Analysenprobe Nr 8, eine der Proben, die ich vorher verwandte beim Ausarbeiten meiner Limonitbestimmungsmethode mittels sauren Kaliumoxalats. An dieser Probe ist keine Bauschanalyse ausgeführt worden, ich habe aber eine solche gemacht (und publiziert), die sich auf die unveränderte Moräne desselben Profils bezieht (TAMM 1920, S. 249). Diese Analyse zeigt, dass die betreffende Moräne eine ganz normale granitische Zusammensetzung hat. Die Ergebnisse der ausgeführten Extraktionsversuche werden in Tab. 5 wiedergegeben.

Zur Analyse wurden von dem Filtrat $\frac{3}{4}$ oder $\frac{2}{3}$ (Nr 4 a) genommen. In einem Fall, Nr 4 b, wurde in derselben Weise wie mit Nr 7 b in Tab. 2 vorgegangen, d. h. das übrige Drittel des Extrakts zusammen mit dem Waschwasser wurde eingengt und analysiert und die erhaltenen Werte zu den früher gefundenen addiert und als Prozente der Probe berechnet. Titan, TiO₂, wurde nur in einer Analyse (Nr 2) bestimmt; es wurde 0,03 % gefunden. Die Analysenserie scheint anzudeuten, dass nicht alles Eisen in Lösung ge-

Tab. 5. Extraktionsversuche mit normaler Orterde auf Moräne (Nr 8), nicht pulverisierte Probe, mittels Oxalatlösung während verschiedener Zeiten.

	1.	2.	3.	4 a.	4 b.
Schütteln während	2—3 Min.	30 Min.	60 Min.	120 Min.	150 Min.
Menge der Probe	3,34 g	3,26 g	2,52 g	3,23 g	3,23 g
Volum der Lösung.....	200 cm ³	100 cm ³	100 cm ³	150 cm ³	150 cm ³
SiO ₂	0,56 %	0,48 %	0,46 %	0,45 %	0,45 %
Al ₂ O ₃	2,23 »	2,52 »	3,95 »	2,22 »	2,39 »
Fe ₂ O ₃	1,34 »	1,48 »		1,64 »	1,72 »

gangen ist, denn mit der Kaliumoxalatmethode hatte ich früher 2,41 % limonitisches Fe₂O₃ gefunden (Mittel aus 2 nahe zusammenfallenden Bestimmungen). Der ausgewaschene Rückstand nach 4 b wurde daher einer erneuten Extraktion während 60 Minuten mit 100 g Oxalatlösung unterworfen, wobei 0,08 % SiO₂, 0,14 % Al₂O₃ und 0,25 % Fe₂O₃ in Lösung gingen. Nach entsprechender Behandlung des ausgewaschenen Rückstandes nach Nr 3 mit 100 cm³ gesättigter Lösung von saurem Kaliumoxalat gingen 0,09 % SiO₂, 0,39 % Al₂O₃ und 0,43 % Fe₂O₃ in Lösung. Es ist wiederum das Eisen, das am schwierigsten vollständig in Lösung geht, was auch direkt an den Proben nach der Extraktion beobachtet werden konnte, indem sich ausser dem graulichen Mineralpulver eine ein wenig limonitfarbige Substanz setzte. Jedoch treten in den betreffenden Böden nicht selten Humusstoffe auf von gelbbraunlicher Farbe, die der des Limonits zum Verwechseln ähnlich sein kann.

Um die Verhältnisse näher zu untersuchen und daneben die Löslichkeit der gewöhnlichen Bodenminerale in Ammonoxalatlösung kennen zu lernen, wurden die Versuche mit einer anderen Orterde Nr 67 auf Mehlsand¹ untersucht, der feinkörnigsten Orterde, die ich untersucht habe (mechanische Analyse, siehe Tab. 11). Da sie aus einem sehr feinen Sediment besteht, ist eine Pulverisierung unnötig um die Probe effektiv mischen zu können. Weiter muss man durch eine solche Probe den besten Beleg dafür erhalten können, wie gross die Löslichkeit ist, die die Mineralien an und für sich zeigen. Die Bauschanalyse der Probe ist in Tabelle 10 wiedergegeben. Es wurden zuerst 2,6 g der Probe während 60 Minuten unter Schütteln mit der Maschine mit 150 cm³ Lösung extrahiert. (Bei Analysen von unbekanntem Proben nahm ich gewöhnlich eine reichliche Menge Lösung.) Nach Auswaschung wurde der Rückstand mittels 150 cm³ Oxalatlösung aufs neue in die Extraktionsflasche hinuntergespült. Da die Erde nicht vollständig vom Filter abgespült werden konnte, wurde dieses mit in die Extraktionsflasche gebracht, nachdem es mit einem Faden locker umwickelt worden war (zwecks Vermeidung seines Zerkleinerns während des Schüttelns und der Entstehung einer Mischung von Erde und Papierteilchen). Der neuerhaltene Extrakt wurde filtriert, der Rückstand wieder wie vorher behandelt, so dass ich zuletzt vier Extrakte erhielt, die auf die gleiche Weise nach einander von derselben Probe gemacht worden waren (Tab. 6). Infolge eines Missgeschicks, das bei dem zweiten Extrakt eintraf, musste diese Analyse kassiert werden. Dieselbe Probe (67) ist jedoch

¹ Mehlsand, eine feinkörnige Ablagerung, die Lösslehm sehr ähnlich ist (Tab. 11).

zur Kontrolle (siehe weiter unten, Tab. 7) zweimal einer doppelten Extraktion mit Oxalatlösung unterworfen worden, aus deren Ergebnis hervorgeht, dass nach zwei Extraktionen nur ein wenig mehr als nach einer Extraktion in Lösung gegangen ist.

Tab. 6. Wiederholte Extrakte derselben Probe, Nr 67, Orterde auf Mehlsand.

Extrakt Nr	I : a	I : c	I : d
SiO ₂	0,09 %	0,02 %	0,03 %
Al ₂ O ₃	0,76 »	0,11 »	} 0,13 »
Fe ₂ O ₃	0,65 »	0,06 »	

Der früher gefundene Wert des limonitischen Eisengehaltes, mit saurem Kaliumoxalat bestimmt, ist 0,93 %.

Aus Tab. 6 geht hervor, dass wenigstens nach zwei, jedenfalls nach drei Extrakten die Kolloidhüte praktisch vollkommen gelöst sein dürften. Es muss einem beinahe erstaunen, dass die gefundenen Mengen in 1 : c und 1 : d nicht grösser sind. Dieses zeigt, dass sogar bei dieser äusserst feinkörnigen Probe die Oxalatlösung nur eine sehr schwache Wirkung auf die Mineralien ausübt. Tabelle 5 zeigt, dass es kaum möglich ist, die Kolloidkomplexe durch eine einmalige Extraktion vollständig in Lösung zu bringen, auch wenn die Extraktionszeit verlängert wird. Dieses kann darauf beruhen, dass das Extraktionsmittel in irgendeiner Weise während des Verlaufs der Reaktion verändert wird. Um eine brauchbare Analysenmethode zu erhalten, ist es deshalb angebracht, immer zwei Extraktionen auszuführen. Der ausgewaschene Rückstand nach der ersten Extraktion wird aufs neue eine Stunde lang in der Schüttelmaschine extrahiert, filtriert, das Filtrat zu dem der ersten Extraktion gegossen und dann eingedampft und analysiert. Auf diese Weise erreicht man, dass der grösste Teil der Humusstoffe mit dem ersten Extrakt fortgeschafft wird. Das erstemal braucht lange nicht so genau filtriert zu werden, und es ist kaum zu befürchten, dass bei der zweiten Extraktion das Extraktionsmittel nicht in gehörigem Überschuss vorhanden ist.

Die untersuchte Orterde, Nr 67, gehört einem Podsolprofil an auf Mehlsand, das schon früher eingehend mittels Bausch- und mechanischen Analysen untersucht worden ist (siehe Tab. 10 und 11). Um die Wirkung der Oxalatlösung weiter kennen zu lernen, wurden auch von der Bleicherde und dem Untergrund des genannten Profils Extraktionen auf die vorher beschriebene

Tab. 7. Untersuchung eines Podsolprofils auf Mehlsand durch Extraktion mit Oxalatlösung.

	66 Bleicherde	67 : 2 Orterde	67 : 3 Orterde	103 Untergrund
SiO ₂	0,01 %	0,10 %	0,11 %	0,02 %
Al ₂ O ₃	0,29 »	0,88 »	} 1,62 » }	0,20 »
Fe ₂ O ₃	0,10 »	0,83 »		0,16 »
Das limonitische Fe ₂ O ₃ nach früherer Bestimmung mittels sauren Kaliumoxalats	0,09 »	0,93 »		

Weise ausgeführt, wobei ungefähr 2 g Boden zuerst 60 Minuten lang mit 100 cm³ Oxalatlösung geschüttelt und dann filtriert wurde. Der Rückstand wurde wieder mit 100 cm³ Oxalatlösung 60 Minuten lang geschüttelt. Von der Probe 67 wurden zur Kontrolle, vgl. oben, noch zwei Analysen auf diese Weise gemacht. Die Analysenwerte gehen aus Tabelle 7 hervor.

Die Analysen 67:2 und 67:3 weisen etwas höhere Werte auf als 67:1 (Tab. 9), wo nur eine Extraktion verwendet wurde. Die Resultate von Nr 66 und 103 sind von grösstem Interesse. Sie zeigen nämlich unzweideutig, dass die Mineralien, trotz der feinen Verteilung, nur unbedeutend in Lösung gehen. Es ist charakteristisch für die Bleicherde, dass ungefähr die Hälfte der Eisenmineralien verschwunden ist, und dass die Flächen der Feldspate durch Verwitterung aufgelockert sind (siehe TAMM 1920). Sie scheint dagegen sehr arm an ausgefallenen Kolloiden zu sein und enthält sehr wenig von Humusstoffen, die keine Hüllen um die Mineralkörner bilden. Der Untergrund, Nr 103, ist in 1 Meter Tiefe, ungefähr 70 cm unter der ziemlich dünnen Orterde genommen. Auch diese Probe muss frei von nach unten transportierten Kolloiden sein, besonders weil diese sich grösstenteils in dem überlagernden, feinkörnigen Mehlsand abgeschieden haben müssen. Dahingegen muss angenommen werden, dass sowohl in der Bleicherde als in dem Untergrund ein Teil der Mineralkörner mit sehr dünnen Häuten bedeckt sind, die sich durch Berührung mit der Bodenflüssigkeit gebildet haben. Diese Häute werden natürlich bei der Berührung mit dem Oxalat aufgelöst. Es hängt wohl mit der aufgelockerten Oberfläche der Aluminiummineralien (d. h. der Feldspate) in der Bleicherde zusammen, dass diese einen im Vergleich zur Unterlage relativ hohen Gehalt an oxalatlöslichem Aluminium aufweist. Es ist für die Anwendbarkeit der Oxalatsmethode von grösster Wichtigkeit, dass die besonders feinkörnigen Proben 66 und 103, die aus den gewöhnlichen Bodenmineralien bestehen und eine granitische Zusammensetzung haben (siehe Tab. 10), keine grössere Löslichkeit zeigen.

Zu weiterer Kontrolle wurde noch eine Extraktion von dem Rückstand der Analyse 67:2 ausgeführt. Diese ergab 0,03 % SiO₂, 0,21 % Al₂O₃ und 0,24 % Fe₂O₃. Diese Werte sind ziemlich gross im Vergleich zu 67:1 c, Tab. 6, denen sie entsprechen. Tab. 6 zeigt jedoch, dass wenigstens nach drei Extraktionen Alles in Lösung gegangen sein muss; würde man fortsetzen, so dürfte die nicht ganz unmerkliche Einwirkung der Lösung auf die Mineralien mit hinein spielen und die Resultate verschlechtern. Es sei hervorgehoben, dass der Mehlsand Nr 67 infolge seiner Feinkörnigkeit die am meisten kritische Probe ist, die ich wählen konnte; es schien auch, als ob noch nach der zweiten Extraktion etwas limonitgefärbtes Material in der Probe vorhanden war, was in andern von mir untersuchten Proben (siehe unten) nicht der Fall zu sein pflegte. Es dürfte deshalb zu empfehlen sein stets eine doppelte Extraktion auszuführen und in Fällen, wo besondere Genauigkeit notwendig ist, eine dritte zur Kontrolle.

Weitere Extraktionsversuche wurden mit einer Probe von Braunerde auf Hyperitmoräne gemacht, Nr 171, Bauschanalyse siehe Tab. 10. Während die mineralischen Komponenten aller vorhererwähnten Proben eine granitische Zusammensetzung hatten und hauptsächlich aus Quarz, Kalifeldspat, saurem Natron-Kalkfeldspat, Biotit, Hornblende u. m. bestehen, so sind die Mineralien in Probe 171 basischer Plagioklas (Labradorit), Augit, Olivin u. m., die

sowohl bei der chemischen Verwitterung als in ihrem Verhältnis zu verschiedenen Lösungsmitteln eine weit grössere Löslichkeit als die Granitminerale aufzuweisen pflegen. Besonderes Interesse hat die Probe ausserdem als Braunerde, da die vorher untersuchten aus typischen Podsolprofilen stammen. Die Analysen wurden nach einmaliger Extraktion auf dieselbe Weise wie bei Probe 46 gemacht (Analyse von $\frac{3}{4}$ des Filtrates).

Tab. 8. Extraktion von Braunerde auf Hyperitmoräne (Nr 171) mit Oxalatlösung. Verschieden lang andauerndes Schütteln in der Maschine.

	1	2	3 a.	3 b.
Menge der Probe	5,57 g	4,26 g	3,47 g	3,47 g
Volum des Extraktionsmittels	200 cm ³	200 cm ³	200 cm ³	200 cm ³
Extraktionszeit	30 Min.	60 Min.	120 Min.	120 Min.
SiO ₂	0,44 %	0,44 %	0,41 %	0,49 %
Al ₂ O ₃	2,08 »	2,22 »	2,21 »	2,68 »
Fe ₂ O ₃	0,53 »	0,79 »	0,71 »	0,86 »

Der früher mittels sauren Kaliumoxalats gefundene Gehalt an limonitischem Fe₂O₃ ist 1,44 %. In zwei der ausgeführten Analysen wurde auf Titan hin geprüft, jedoch nur schwache Spuren erhalten.

Die Werte unter 171:3b wurden auf dieselbe Weise erhalten wie oben betreffend 46:7b beschrieben, nämlich durch Auswaschen des Extraktionsrückstandes, siehe bei Tab. 2. Da 171:3b durchgehend etwas höhere Werte als 171:3a aufweist, sieht es aus, als ob eine Adsorption vorliege, wenn nicht das mit Wasser ausgeführte Auswaschen an und für sich die hohen Zahlen in 3b verursacht hat, da es sich hier um einen Boden handelt, der aus so ungewöhnlich leichtlöslichen Silikatmineralien besteht. Ein Extrakt des Rückstandes von 3b mit 100 cm³ Lösung unter Schütteln während 60 Minuten ergab folgende Werte: 0,07 % SiO₂, 0,23 % Al₂O₃ und 0,55 % Fe₂O₃. Daraus geht hervor, dass es fortwährend das Eisen ist, das am schwierigsten in Lösung geht. Von dem Rückstand der letztgenannten Analyse wurde auf dieselbe Weise ein dritter Extrakt gemacht, in welchem nur das Eisen bestimmt wurde. Als Resultat ergab sich 0,07 % Fe₂O₃. Es geht daraus hervor, dass auch in diesem Fall zwei Extraktionen zureichend gewesen zu sein schienen um die Gelkomplexe in Lösung zu bringen, aber vielleicht sind die Mineralien in grösserer Ausdehnung angegriffen worden als in den vorhergehenden Fällen. Eine Bodenart von der Zusammensetzung der Probe 171 (siehe Tab. 10) ist jedoch eine Seltenheit und wurde gerade in diese Serie mitaufgenommen in ihrer Eigenschaft als Extremfall.

Es ist eine sehr bemerkenswerte Erscheinung, dass in allen untersuchten Fällen beträchtliche Mengen von Kieselsäure bei der Oxalatrextraktion in Lösung gegangen sind. Es ist von Interesse diese Menge mit den Quantitäten Kieselsäure zu vergleichen, die aus denselben Böden mittels einer Alkalilösung von passender Konzentration extrahiert werden können. Verschiedene Verfasser haben verschiedene, alkalische Lösungen verwendet, um s. g. hydratische Kieselsäure aus Bodenproben zu extrahieren. ATTERBERG (1908, S. 379) gibt an, dass ein ursprünglich von VAN BEMMELEN herstammendes Ver-

fahren das beste sei, da dabei die hydratische Kieselsäure ausgelöst wird, ohne dass die Bodenminerale nennenswert beeinflusst werden. Die Verfahrungsweise besteht darin, die Bodenprobe während 3 Minuten mit 3,5 % NaOH bei 50° C zu extrahieren. Ich schüttelte in einem Wasserbad von 50° C 2—3 g Boden während 3 Minuten mit 50 cm³ 3,5-prozentiger Natronlauge (e natrio), die bis zu 50° C vorerwärmt worden war. Dann wurde schnell in einen Becher filtriert, das Filtrat unmittelbar sauer gemacht, die Humusstoffe mit konzentrierter Salpetersäure zerstört und die Kieselsäure bestimmt. Das Resultat geht aus Tab. 9 hervor, wo auch die vorher mit Oxalatlösung bestimmten Kieselsäurewerte angeführt sind. Da bei der praktischen Anwendung der Oxalatsmethode zwei Extraktionen (siehe oben) erforderlich sind, habe ich in Tab. 9 die Werte angegeben, die betreffend Probe 46, 8 und 171 durch Summierung der Werte der ersten und zweiten Extraktion erhalten worden waren. Von Probe 67 wurde ein Doppelsextrakt verwendet.

Tab. 9. Vergleich der Gehalte an Kieselsäure, bestimmt mittels Extraktion mit 3,5-prozentiger Natronlauge und saurer Ammonoxalatlösung:

Probe	SiO ₂ , bestimmt mit	
	Natronlauge	Oxalatlösung
46	0,75 %	0,79 %
8	0,46 »	0,50 »
67	0,13 »	0,10 »
171	0,47 »	0,53 »

Die Übereinstimmung ist wie ersichtlich ausgezeichnet. Es scheint, als ob die Oxalatlösung die Kieselsäure etwas energischer löst als die Natronlauge, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, dass die bei der Oxalatextraktion verwendete Wassermenge sehr viel grösser war und die Extraktion zweimal vorgenommen wurde, wobei die Mineralien etwas Kieselsäure abgegeben haben können. Dass von der sehr feinkörnigen Probe 67 nicht mehr als 0,13 % Kieselsäure bei der Behandlung mit Natronlauge in Lösung ging, zeigt, dass die Natronlösung von ATTERBERG und VAN BEMMELEN die Mineralien nicht in nennenswerter Ausdehnung angreifen kann. Diese Methode wurde ursprünglich verwendet, wo es galt, solche Kieselsäure zu lösen, die bei Extraktion von Bodenproben mit Salzsäure ungelöst blieb. Es liegt jedoch kein prinzipielles Hindernis vor, die Methode anzuwenden für im Boden im voraus befindliche, hydratische Kieselsäure. Dass die Oxalatsmethode dasselbe Resultat ergibt wie die Behandlung mit Natronlauge, ist eine starke Stütze für ihre Anwendbarkeit.

Es wurde weiter eine Anzahl verschiedenartiger Proben mit der Oxalatsmethode analysiert, jedoch ohne andere Kontrolle als dem Vergleich mit dem früher mit saurem Kaliumoxalat bestimmten Gehalt an limonitischem Fe₂O₃.

Hierbei wurden immer grobpulverisierte Bodenproben verwendet, wie bei den früheren Limonitbestimmungen. Zuerst wurde ein sehr harter, eisenreicher Ortstein von sogenannter allochtoner Natur untersucht (siehe TAMM 1920). Dieser war durch Zufuhr von Grundwasser in einer Sandablagerung gebildet (eine Analyse des Sandes von derselben Ablagerung findet sich bei HESSELMAN 1917, S. 1273; der Sand hat eine normale granitische Zusammensetzung).

zung). Während sonst immer 2 g Probe verwendet wurden, nahm ich von dieser besonders eisenreichen Probe nur 1 g, das auf die gewohnte Weise mit 100 cm³ Oxalatlösung während 60 Minuten geschüttelt wurde. Der Rückstand auf dem Filtrierpapier wurde nach dem Auswaschen wie vorher behandelt, die beiden Filtrate zusammengegossen und analysiert. Das Ergebnis war 0,18 % SiO₂, 1,12 % Al₂O₃ und 6,02 % Fe₂O₃. Früher war mittels sauren Kaliumoxalats 10,16 Fe₂O₃ gefunden worden. Offenbar haben in dieser Probe, wo der Limonit harte, kompakte Krusten um die Mineralkörner bildet, nicht einmal zwei Extraktionen mit saurer Ammonoxalatlösung die ganze Menge auszulösen vermocht. In solchen Fällen ist es am besten, zur Eisenbestimmung ein energischer wirkendes Lösungsmittel zu verwenden. Man hat es in seiner Hand durch Verminderung des Gehaltes an neutralem Oxalat in der verwendeten Extraktionslösung die Wasserstoffionenkonzentration zu steigern und sie stärker auflösend zu machen, was gerade betreffend der eisenreichen Sandproben geeignet sein muss.

Es wurden noch einige weitere repräsentative Proben aus verschiedenen, früher analysierten Bodenprofilen ausgeführt. Sie sind zusammen mit Bauschanalysen derselben Proben und den vollständigen Analysen der vorher analysierten Proben 46, 67, 103 und 171 in der Tabelle 10 wiedergegeben. Die mittels Oxalatrextrakt bestimmten Mengen Kieselsäure, Aluminium und Eisen sind als ausgeflockte SiO₂, bzw. Al₂O₃ und Fe₂O₃ bezeichnet zum Unterschied von mineralischer SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ u. s. w.

Tab. 10. Vollständige Analysen von einigen Bodenproben.

	Humuspodsolprofil auf Moräne, Rokliden, Norrbotten			Moräne, in 2 m Tiefe, Nr 135 I, Rokliden, Norrbotten	Podsolprofil auf Mehlsand Ragunda, Jämtland			Braunerdeprofil auf Hyperitmoräne, Mölnbacka, Värmland	
	Oberer humöse Orterde, Nr 45	Untere hellere Orterde, Nr 46	Gley-Horizont Nr 48		Fleicherde Nr 66 I	Orterde Nr 67	Untergrund in 1 m Tiefe, Mehlsand Nr 103	Oberer Braunerde auf Hyperitmoräne, Nr 170	Untere Braunerde auf Hyperitmoräne, in 50 cm Tiefe, Nr 171
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
H ₂ O	7,28	6,71	1,89	1,33	1,30	3,20	1,38	4,00	5,60
Humus	10,89	6,46	1,08	0,45	3,64	2,82	0,25	4,21	3,59
Mineralisches SiO ₂ ...	58,18	62,74	71,75	73,03	76,92	68,85	74,42	45,92	42,09
Ausgeflocktes SiO ₂ ...	0,19	0,83	0,22	0,13	0,01	0,10	0,02	0,30	0,56
TiO ₂	0,36	0,36	0,38	0,39	0,64	0,52	0,54	0,99	0,95
Mineralisches Al ₂ O ₃	9,46	10,10	11,57	12,64	9,39	11,43	11,64	14,58	15,00
Ausgeflocktes Al ₂ O ₃	2,83	3,55	0,89	0,68	0,29	0,88	0,20	1,68	2,91
Mineralisches Fe ₂ O ₃	1,51	1,68	2,19	2,49	1,32	3,87	3,14	11,22	11,09
Ausgeflocktes Fe ₂ O ₃	1,56	0,83	1,01	0,23	0,10	0,84	0,16	1,42	1,41
MgO	0,53	0,36	0,69	0,89	0,62	1,30	1,28	6,62	7,50
CaO	1,45	1,53	1,83	1,86	1,80	2,04	2,01	6,16	6,28
Na ₂ O	2,60	2,46	3,00	3,05	1,69	1,59	2,12	2,03	2,03
K ₂ O	2,54	2,65	3,02	3,05	2,38	2,65	2,80	0,62	0,37
P ₂ O ₅	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,02	0,04	0,12	0,25	0,25
Summe	99,38	100,26	99,52	100,22	100,12	100,13	100,08	100,00	99,63
Limontisches Fe ₂ O ₃ nach Bestimmung mit saurem Kaliumoxalat	1,81	1,03	1,14	0,38	0,09	0,93	—	2,04	1,44

Tab. 11. Mechanische Analysen (nach ATTERBERG). Podsolprofil auf Mehlsand, Ragunda, Jämtland.

Korngrösse	Bleicherde Nr 66	Orterde Nr 67	Untergrund Nr 103
> 0,2 mm	0,6 %	1,6 %	0,2 %
0,2—0,02 »	61,7 »	65,3 »	86,5 »
0,02—0,002 »	30,1 »	27,3 »	10,6 »
< 0,002 »	7,5 »	5,5 »	2,6 »

Da ich dazu übergegangen war, Doppelextraktionen zu verwenden, um so weit möglich den gesamten Gelkomplex in Lösung zu erhalten, nahm ich für die Proben 46 und 171 die Werte, die sich ergaben durch Addition der unter bezw. 46 : 7b und 171 : 3b angegebenen Zahlen mit den bei der nochmaligen Extraktion der betreffenden Rückstände erhaltenen. Diese Werte werden also vollkommen vergleichbar mit den Doppelextrakten, die später ausgeführt wurden. Mit den Proben 45, 48 und 135 (die gemacht wurden, bevor ich eingesehen hatte, dass diese Modifikation der Methode notwendig war) ist nur eine Extraktion ausgeführt; nach allem zu urteilen lösten sich jedoch die Kolloidhäute vollständig in diesen Proben, weshalb der Fehler nicht so gross sein dürfte. Die Tabelle 11 enthält mechanische Analysen der untersuchten Mehlsandproben 66, 67 und 103.

Der mit Ammonoxalatlösung gefundene Gehalt an Eisen ist stets etwas niedriger als der früher mittels sauren Kaliumoxalats bestimmte Gehalt an limonitischem Eisen. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden beruht wahrscheinlich darauf, dass die weniger saure Ammonoxalatlösung schwächer auf die Mineralien einwirkt.

Tab. 10 zeigt, dass bedeutende Unterschiede zwischen verschiedenartigen Bodenproben bei der Analyse mittels Oxalateextrakts hervortreten können. Für eine Diskussion der Verhältnisse in verschiedenen Fällen reicht jedoch das Material lange nicht aus. Es ist bemerkenswert, dass die unverwitterte Moräne aus 2 m Tiefe (Probe 135) 0,68 % Al_2O_3 bei der Extraktion abgegeben hat. Möglicherweise kann dies auf die Anwesenheit von aluminiumreichen Kolloidhäuten zurückgeführt werden, die die Feldspatkörner umgeben, doch ist es verfrüht, darüber etwas Sicheres auszusagen. Eine auf diese Art ausgeführte vollständige Analyse gewährt jedoch unbestreitbar einen bedeutend tieferen Einblick in die chemischen und mineralogischen Eigenschaften der untersuchten Bodenart, als früher möglich war. Selbstverständlich wäre es auch möglich, mittels der Oxalatmethode den Gehalt an adsorbierten Basen zu bestimmen, die frei werden müssen, wenn die adsorbierenden Kolloide in Lösung gebracht werden. Da es nötig war, die Aufgabe zu begrenzen, konnten nur einige Vorversuche, diese Fragen betreffend, ausgeführt werden. So wurden Kalzium und Magnesium in einigen Proben bestimmt, siehe Tab. 12.

Aus der Tab. 12 geht hervor, dass geringe Mengen Kalk, aber nicht bestimmbare Mengen Magnesia sich in den untersuchten Proben adsorbiert finden. Es ist eigentümlich, dass der Kalk in Oxalateextrakten in Lösung gehen kann. Dies dürfte auf das Entstehen eines löslichen Doppelsalzes zurückzuführen sein. Durch Behandlung des geblühten Rückstandes nach dem Eindampfen der Extrakte mit Fluorwasserstoffsäure anstelle der Sodaschmelze könn-

Tab. 12. Bestimmung von Kalzium und Magnesium in einigen Oxalatextrakten.

	Probe 46	Probe 8	Probe 171
Zeit des Schüttelns	2—3 Min.	2—3 Min.	30 Min.
CaO	0,12 %	0,10 %	0,12 %
MgO	Spuren	0,00 »	0,00 »

ten natürlich auch die Alkalien bestimmt werden; es wurde jedoch kein Versuch in dieser Richtung ausgeführt.

Die saure Ammonoxalatlösung hat auch, was durch direkte Wahrnehmung beobachtet werden kann, eine sehr energisch lösende Einwirkung auf die Humuskomponente des Gelkomplexes. Der Extraktionsrückstand einer sehr humösen Orterde nach der Behandlung mit Oxalatlösung gab bei Digerieren mit Ammoniak eine kaum gefärbte Lösung, während die ursprüngliche Probe, mit Ammoniak behandelt, eine dunkelbraune Lösung gab (SCHÜTZER'S Reaktion auf Humussäuren im Boden). Eine quantitative Bestimmung dieser Humusstoffe muss jedoch natürlich an einer besonderen Probe gemacht werden, z. B. mit der Methode GRANDEAU'S. Durch diese Methode und die Oxalatmethode kann man also leicht zu einer vollständigen Kenntnis der Mengen der verschiedenen Komponenten (organischen wie anorganischen) des Gelkomplexes im Boden gelangen.

Es scheint somit, als ob die saure Ammonoxalatlösung den Gelkomplex vollständig aufschliesst. Betreffs Eisen und Aluminium beruht dies offenbar auf der Bildung komplexer Ionen. Vielleicht werden dabei die negativ elektrisch geladenen Komponenten (Humusäure, Kieselsäure) des Gelkomplexes dispergiert und gehen in den Solzustand über.

Als Endergebnis der Untersuchung sei hervorgehoben, dass man an einer Lösung von saurem Ammonoxalat bei Gegenwart von neutralem Ammonoxalat eine Flüssigkeit hat, welche, obwohl äusserst schwach sauer, die Gelkomplexe des Bodens energisch aufzulösen vermag. Diese Lösung scheint deshalb mit grossen Vorteil verwendet werden zu können, um analytisch deren anorganische Komponenten zu bestimmen, wobei jedoch eine doppelte Extraktion nötig ist.

Wenn grosse Genauigkeit gefordert wird oder eine für eine grössere Probenreihe typische Probe von methodischem Gesichtspunkt aus bewertet werden soll, muss ausserdem eine dritte Extraktion vorgenommen werden, um festzustellen, dass keine grösseren Mengen des Kolloidkomplexes nach der Extraktion im Rückstand ungelöst zurückgeblieben sind. Sollte dies nicht zum Ziel führen, so kann man durch Verminderung des Gehalts der Lösung an neutralem Ammonoxalat deren Azidität beträchtlich vergrössern und dadurch die Wirkung energischer machen. Die Azidität der von mir gebrauchten Lösung ($p_H = 3,2-3,3$) dürfte die schwächste sein, die Verwendung finden kann; diese Lösung hat den Vorteil, nur in sehr beschränktem Umfang die Bodenminerale anzugreifen. Da eine gesättigte Lösung von saurem Kaliumoxalat ($p_H = 2,18$) die Eisenverbindungen (die stark gefärbten) auch in harten, eisenreichen, humusarmen Ortsteinen vollständig auszulösen scheint, dürfte diese Lösung die obere Grenze der Azidität bezeichnen, die nicht überschritten werden soll.

Vielleicht liegt das für den praktischen Gebrauch am meisten geeignete Extraktionsmittel zwischen diesen beiden Oxalatlösungen, und vielleicht sollte man für verschiedene Bodentypen verschiedene Lösungen verwenden. Es wäre sehr interessant, die Methode an Tonböden zu versuchen. Es wäre ja möglich, dass für diese auch die am wenigsten saure Lösung sich als stark erwiese, doch erscheint dies kaum wahrscheinlich, da 2-prozentige Essigsäure ($p_H =$ = ungefähr 2,6) karbonatfreie Tone nur wenig auflöst. (WESTERBERG, 1901 S. 127). Wie die Oxalatmethode modifiziert werden muss, um auf karbonathaltige Böden angewendet zu werden, kann gegenwärtig nicht angegeben werden; vielleicht würde es nötig, zuerst die Karbonate mit kalter, sehr verdünnter Essigsäure auszulösen vor der Vornahme der Extraktion mit Oxalatlösung.

LITERATUR.

- ATTERBERG, A.: 1908. Om metoderna för leranalyser. Lantbruksakademiens handlingar och tidskrift, 1908; 3, s. 365—397.
- CUSHMAN, A. S., och HUBBARD, P.: 1907. The decomposition of the feldspars. U. S. Dep. of Agriculture. Office of public roads. Bulletin nr 28.
- DUMONT, J.: 1905. Séparation des espèces minérales de la terre arable. Compt. rend. 140, p 1111.
- 1909. Les enduits de revêtement des particules terreuses. Compt. rend. 149, p 1087.
- 1911. Sur une nouvelle méthode d'analyse physique du sol. Compt. rend. 153, p 889.
- NIKLAS, H.: 1912. Chemische Verwitterung der Silikate und der Gesteine mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Humussäuren. Berlin 1912.
- SIGMOND, A. v.: 1914 a. Bericht über die Arbeiten der Internationalen Kommission für die chemische Bodenanalyse. Erste Mitteilung an die Kommission. Int. Mitt. für Bodenkunde. Bd IV: 4/5. s. 271—296.
- 1914 b. Zweite Mitteilung an die Mitglieder der internationalen Kommission für die chemische Bodenanalyse. Int. Mitt. für Bodenkunde. Bd IV: 4/5, s. 296—297.
- TAMM, O.: 1917. Om skogsjordsanalyser. Meddelanden från Statens Skogsförsöksanstalt, Häfte 13—14 s. 235—260.
- 1920. Markstudier i det nordsvenska barrskogsområdet. Ibid. Häfte 17, s. 49—300.
- WESTERBERG, A.: 1901. Chemische Studien über Dolomit und Magnesit. Bull. of the geol. inst. of the University of Uppsala, V, s. 97—131.