

# Bestimmung der Kohlenstoffgehaltes in Böden

Autor(en): **Pullmann, H. / Zobrist, L.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft = Bulletin de la Société Botanique Suisse**

Band (Jahr): **41 (1932)**

Heft 1

PDF erstellt am: **27.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-27745>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Böden.

Dr. H. Pallmann und L. Zobrist.

(Mitteilung aus dem agrikulturchemischen Laboratorium und dem Institut für spezielle Botanik an der E. T. H. in Zürich.)

Eingegangen am 30. Januar 1932.

Das allgemeine Interesse an den Humusstoffen ist sicher gerechtfertigt. Jedem bodenkundlich interessierten Beobachter ist der Einfluss der organischen Stoffe des Bodens auf dessen *physikalische Eigenschaften*, seine Wasser- und Luftkapazität usw. bekannt. Die Bedeutung des Humus für die Ernährung der Pflanzen kann nicht hoch genug eingeschätzt werden. Die im Humus enthaltenen mineralischen *Nährstoffe* werden zum grössten Teil leicht durch die Pflanzenwurzeln mobilisiert und aufgenommen. Auf die grosse Wichtigkeit der organischen Bodensubstanzen für die *Stickstoffversorgung* der Pflanzen kann hier nur hingewiesen werden. Die augenfälligen *morphologischen Unterschiede* der verschiedenen Humusformen gelten ferner dem Bodenkundler als wertvolle Indikatoren für die Erkennung der verschiedenen Bodentypen.

Für die chemische Charakterisierung eines Pflanzenstandortes ist deshalb die Kenntnis des Humusgehaltes oft unerlässlich. Wir verstehen dabei unter *Humus* im weitesten Sinne (*Gesamthumus*) die Gesamtheit aller im Boden vorhandenen organischen Substanzen, mit Ausnahme der lebenden Pflanzenwurzeln und höhern Erdtiere (Käfer, Würmer usw.). Sämtliche abgestorbenen, mehr oder weniger in Zersetzung begriffenen pflanzlichen und tierischen Organismen bilden mit den Mikroorganismen zusammen den Gesamthumus. Durch mannigfaltige Reduktions- und Oxydationsprozesse, komplizierte hydrolytische Vorgänge und mehr oder minder intensive mikrobielle Umsetzungen erfahren diese gemengten organischen Stoffe *stetige* Veränderungen und streben langsam, je nach dem speziellen Reaktionsmilieu (aerob oder anaerob) ihrem schliesslichen Endzustand, gasförmiger Kohlensäure oder reinem Kohlenstoff entgegen. Im Gesamthumus kommen deshalb die verschiedenen Humusbildner in den verschiedensten Zersetzungs- und Abbaustadien vor, deren genaue analytisch-chemische Identifizierung und Trennung auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten stösst.

Langsamer oder rascher formen die fast unübersehbaren Abbauprozesse den ursprünglich lebenden Organismus um, schaffen selbst z. B. an einem einzelnen sich zersetzenden Wurzelstück eine gleitende und stetige Reihe von Abbaustadien und Abbauprodukten. Diese verschiedenen Spaltungs- und Zersetzungsprodukte mit neugeschaffenen Oberflächen und dadurch freigelegten reaktionsfähigen Valenzstellen

unterscheiden sich voneinander *nicht* durch *prinzipiell neue*, sondern lediglich nur durch die in ihrer *Intensität* veränderten chemisch-physikalischen Reaktionen. So steigen unter vergleichbaren Umständen das Wasserbindungsvermögen, die saure Wirkung (Azidität) und die Stärke der für die pflanzliche Ernährung so wichtigen Ionenumtauschprozesse stetig mit der durch die Zersetzung frisch blossgelegten Oberflächen.

Die Chemie und die Physik des Humus ist demnach die Physik und die Chemie eines *dispersen organischen Systems*, dessen Eigenschaften durch die vorhandene Oberflächenentwicklung und dessen Koagulations- und Peptisationszustand bedingt sind.

Die speziellen Eigenschaften der Humusstoffe sind demnach in erster Linie eine Funktion des Kolloidzustandes und erst in zweiter Linie abhängig vom speziellen Chemismus dieser Substanzen.

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, trennen wir den *Gesamthumus* in sog. *zersetzten Humus* und *unzersetzten Humus*. Auch hier muss wiederum darauf hingewiesen werden, dass zwischen diesen und den nachfolgenden Gruppen  $\pm$  breite Uebergänge existieren. Im *unzersetzten Humus* sind die *Formen* und die *Struktur* der ursprünglichen Humusbildner noch deutlich *erkennbar*. Die mangelnde Zersetzung und der fehlende Abbau haben hier nur unwesentlich neue Oberflächen geschaffen. Die Oberflächenreaktionen (Adsorption, Ionenumtausch, Quellung, Wasserbindungsvermögen usw.) sind bei dieser Gruppe nur schwach ausgeprägt. Nach der von *Karrer* und *Boddington-Wiger* (1923) eingeführten und von *U. Springer* (1931) weiter ausgebauten Methode kann man durch Extrahieren mit Azetylbromid diesen unzersetzten Anteil aus dem Gesamthumus herauslösen und derart quantitativ ermitteln.

Der *zersetzte Humus* lässt *keine Strukturen* und *Formen* der Ausgangsstoffe mehr erkennen. Die ursprünglichen Pflanzen- und Tierorganismen sind in viele kleine, chemisch stärker oder schwächer veränderte Teilchen zerfallen. Diese zersetzten und aufgeteilten organischen Stoffe sind die Hauptträger der *kolloidaktiven Oberfläche*. An diesen *zersetzten Humussubstanzen* spielen sich die wichtigsten, schon oben erwähnten Kolloidreaktionen zur Hauptsache ab. Die Bestimmung der zersetzten Humusstoffe beruht auf ihrer Unlöslichkeit in Acetylbromid. Bei der Extraktion verbleiben sie als unlöslicher Rückstand.

Der zersetzte, also in kleine Teilchen aufdispergierte und chemisch  $\pm$  veränderte Humus weist nun alle die Eigenschaften und Reaktions-eigentümlichkeiten auf, die sämtlichen Kolloiden mehr oder weniger eigen sind. So zeigen z. B. diese Humuskolloide kleinere oder grössere *elektrische Kolloidaufladung*. Durch Zusatz von Elektrolyten (Alkali-, Erdalkalitionen, Fe-, Aluminium- und Wasserstoffionen) werden diese elektrischen Ladungen verändert. Durch die zweiwertigen



positiven Erdalkalitionen (Ca, Mg) und die dreiwertig positiven Eisen- und Aluminiumionen, die bei der Verwitterung der Gesteine freigemacht werden, werden die negativ geladenen Humusteilchen entladen und *koaguliert*. Die einwertigen Alkalitionen (Na, K usw.), wie auch das Wasserstoffion laden hingegen diese Humusteilchen noch stärker auf und dispergieren sie. Die Erfahrung zeigte, dass mit Erdalkali (Ca und Mg) und den stark wirksamen Eisen- und Aluminiumionen koagulierte Humusteilchen nur schwer wieder aufdispergiert werden können; während z. B. die Alkali- und Wasserstoffhumusteilchen durch geeignete Dispergierungsmittel (Laugen: NaOH, NH<sub>4</sub>OH usw.) noch weiter *aufdispergiert* in eine hochdisperse Kolloidlösung übergeführt werden können.

Aus diesen Erwägungen heraus trennen wir den *zersetzten Humus* in einen *irreversibel koagulierten* (gröbern) und in einen *reversibeln*, d. h. durch Laugenzusatz wieder aufdispergierbaren Anteil. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt diese Verhältnisse:

#### Gesamthumus.

Totalität der im Boden vorhandenen organischen Substanzen, mit Ausnahme der lebenden Pflanzenwurzeln und höhern Erdtiere.

##### I. Zersetzter Humus.

Struktur der ursprünglichen Humusbildner nicht mehr erkennbar. Hauptträger der kolloidaktiven Oberfläche. Unlöslich in Acetylbromid.

##### II. Unzersetzter Humus.

Struktur der Ursprungsorganismen erkennbar. Nur kleine Oberflächenentwicklung. Löslich in Acetylbromid.

##### I. Zersetzter Humus.

###### A. Reversibel koagulierter Humus.

Kolloidlöslich in Laugen. Hochdispenser Humus mit starken Oberflächenreaktionen. Schutzwirkung (z. B. Podsolierung). Wasserhaltende Kraft gross. Wasserstoff- und Alkalihumus. Rohhumus.

###### B. Irreversibel koagulierter Humus.

Unlöslich in Laugen. Gekrümelter Humus. Milder Humus. Wirksame Oberfläche relativ klein. Wasserhaltende Kraft klein. Keine Schutzwirkung. Neutrale bis alkalische Reaktion. Mg-, Ca-, Eisen- und Aluminiumhumus.

Die Bestimmung des Gesamthumusgehaltes eines Bodens bietet rein theoretisch keine Schwierigkeiten. Der praktischen Durchführung hingegen stellen sich mancherlei Komplikationen in den Weg.

Drei prinzipiell voneinander verschiedene Methoden kommen für die Bestimmung des Gesamthumusgehaltes in Betracht:

1. *Bestimmung des Glühverlustes*. Diese Methode eignet sich lediglich für sehr humusreiche Böden (Humusgehalt grösser als 50 %) und liefert in vielen Fällen praktisch annehmbare Näherungswerte. Der Gewichtsverlust beim Glühen des Bodens wird annäherungsweise als Humusgewicht gerechnet. Bei weniger humosen Böden wird gleich-



zeitig mit der organischen Substanz auch das chemisch oder physikalisch an den Mineralerde teil gebundene Wasser weggeglüht. Die so ermittelten Humusgehalte fallen zu hoch aus.

2. *Bestimmung des Kohlenstoffes nach dem Prinzip der Liebigschen Elementaranalyse.* Durch Glühen des Bodens bei Gegenwart von stark oxydierendem Kupferoxyd wird der Kohlenstoff quantitativ in CO<sub>2</sub> übergeführt und in geeigneten Absorbentien aufgefangen und gewogen. Der ermittelte CO<sub>2</sub>-Gehalt dient als Mass für den Humusgehalt.<sup>1</sup> Für Serienuntersuchungen ist diese Methode zu umständlich und zu zeitraubend. Sie liefert aber die genauesten Werte und wird als Standardmethode angesehen.

<sup>1</sup> *Anmerkung:* Die bisher übliche Umrechnung vom ermittelten Kohlenstoff- bzw. Kohlensäuregehalt auf die entsprechende Humusmenge basiert auf der seit Wolff, Van Bemmelen und Wollny gemachten Annahme von 58 % Kohlenstoff im Humus. Die bei der Verbrennung des Bodens ermittelte Kohlensäure muss mit dem Faktor 0,471, die bestimmte Menge Kohlenstoff mit dem Umrechnungsfaktor 1,724 multipliziert werden, um den Gehalt an organischen Stoffen zu erhalten.

Der oben angegebene Kohlenstoffgehalt des Humus (58 %) hat später viel Kritik erfahren. Wie es ja eigentlich nicht anders denkbar ist, müssen die Humusstoffe bei ihrer stark wechselnden Zusammensetzung variierende Kohlenstoffgehalte aufweisen. Der Kohlenstoffgehalt der wichtigsten Humusbildner beträgt: Cellulose 44,4 % C, Lignine um 55—60 % C, der Pektine zirka 40 % C usw. Je nach dem Zersetzungsgrad der Humussubstanzen wird der mittlere Kohlenstoffgehalt gewissen Schwankungen unterworfen sein. So findet H. A. Lunt (Soil Sc. Vol. XXXII, Nr. 1, 1931, S. 27—33) bei seinen Untersuchungen über Waldhumus:

für Humus der obersten Streuschicht A <sub>0</sub>	im Mittel 52,85 % C (14 Bestimmungg.)
für Humus in der stärker zersetzten Moderschicht . . . . .	» » 53,94 % C (55 » )
in der Humusstoffschicht A <sub>1</sub> . . . . .	» » 55,58 % C (24 » )

Mit fortschreitender Zersetzung und damit stärkerem Abbau der Cellulose, den Pektinen usw. steigt demnach der mittlere Kohlenstoffgehalt des betreffenden Humus an. J. W. Read und R. H. Ridgell (Soil Sc. Vol. XIII, 1922, 1. Hälfte, S. 1—6) finden sogar bei Ackerböden Unterschiede zwischen 30 % bis 56 % C im Humus. So zeigte auch C. Wehmer (Brennstoffchemie 1925, 6, Heft 7, S. 101 bis 106) bei seinen Versuchen über die Fichtenholzzersetzung durch den Holzpilz *Merulius silvester*, dass die verschiedenen humosen Abbauprodukte schwankende Kohlenstoffgehalte zwischen 46 % und 61 % aufweisen.

Die bestehende Unsicherheit in den Kohlenstoffwerten der Humusstoffe liegt in der Natur der Sache begründet. Die Verwendung eines solchen natürlich schwankenden Wertes macht unter Umständen die erreichte Genauigkeit der methodischen Kohlenstoffbestimmung im Boden illusorisch. Für genaue Angaben soll der Gehalt des Bodens an organischen Stoffen in Prozenten Kohlenstoff oder Kohlensäure (ausschliesslich der Karbonatkohlensäure) angegeben werden. Will man aber den Gehalt an organischen Stoffen durch die Angabe von *Humus* charakterisieren und damit eine eventuelle Ungenauigkeit der Resultate in Kauf nehmen, so schlagen wir vor, den bisherigen und konventionell eingebürgerten Kohlenstoffgehalt von 58 % der Rechnung zugrunde zu legen.

### 3. Bestimmung des Kohlenstoffes mittelst der nassen Verbrennung.

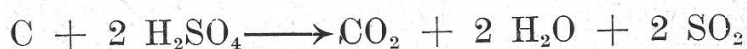
Bei diesem Verfahren wird der Kohlenstoff des Humus durch stark oxydierende Lösungen, Schwefelsäure mit Metallchromaten (Kaliumbichromat, Silberchromat, Chromsäure usw.) zu CO<sub>2</sub> oxydiert und in geeigneten Absorptionsgefäßen aufgefangen und gewogen. In der üblichen Ausführung nach *Knop* oder *Loges* (siehe in G. Wiegner, [1926]) ist diese Methode sehr zeitraubend, erfordert eine etwas umständliche Apparatur und eine sehr genaue analytische Waage. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate fallen in der Regel etwas zu niedrig aus. Durch die oben erwähnten Oxydationsmittel werden bisweilen die Humusstoffe nicht vollständig oxydiert (Bildung von Essigsäure usw.). Für gewöhnliche Zwecke ist die nasse Verbrennung sehr zu empfehlen.

Bei Gegenwart von Kalziumkarbonat im Boden muss bei sämtlichen oben angeführten Methoden 1, 2 und 3 eine entsprechende Korrektur angebracht werden, oder aber der Kalk vor der eigentlichen Humusbestimmung durch Säuren vertrieben werden.

Für *Serienuntersuchungen* ist eine Methode wünschenswert, die bei hinreichender Genauigkeit der Resultate ein Minimum an Zeit für die Ausführung der Humusbestimmung erfordert. Weiterhin soll die Apparatur möglichst einfach gehalten werden können.

4. *Jodometrische Bestimmung des Kohlenstoffes*. Nach dem Vorschlage von *G. W. Robinson, Mc. Lean* und *Rice Williams* (1929) erwies sich die noch näher zu beschreibende Humusbestimmung nach dem jodometrischen Prinzip als sehr empfehlenswert. Diese Methode wurde ihrer relativ leichten Handhabung und der einfachen Apparatur wegen in den beiden obgenannten Instituten von den Verfassern ausprobiert und zweckentsprechend modifiziert. Die nachstehende Methode gewährt die Vorteile, dass 1. der Kohlenstoffgehalt mit befriedigender Genauigkeit in kurzer Zeit ermittelt werden kann, dass 2. die Gegenwart der Karbonate von Ca und Mg nicht stört, dass 3. in *einer* Operation sowohl Humus und Kalk getrennt bestimmt werden können und dass schliesslich 4. die oxydierte Bodenmenge zugleich für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwendet werden kann.

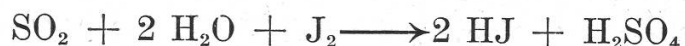
Die Oxydation der organischen Substanzen geschieht nach dem bekannten Kjeldahlverfahren. Der Boden wird mit konz. Schwefelsäure (Zusatz von Kaliumsulfat und Kupfersulfat) gekocht. Durch die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf den Kohlenstoff des Bodens wird dieser oxydiert nach der Gleichung :



An Stelle des entstehenden Kohlendioxydgases wird nach diesem Verfahren das Schwefeldioxyd quantitativ bestimmt und aus der Menge



des freigesetzten SO<sub>2</sub>-Gases rückwärts auf den Gehalt an Kohlenstoff geschlossen. Im Prinzip wird das SO<sub>2</sub>-Gas durch eine Jodlösung bekannten Gehaltes geleitet. Das braungefärbte Jod oxydiert dabei das Schwefeldioxyd augenblicklich zu Schwefelsäure und wird dadurch selbst zu farbloser Jodwasserstoffsäure reduziert.



Bei diesem Vorgang entsprechen :



Aus der Jodlösung bekannten Titers verschwinden demnach für ein Kohlenstoffatom 4 Jodatome. Der Ueberschuss an Jod nach beendeter Oxydation des Humus wird nach gebräuchlichem Vorgehen mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Aus der Differenz : Jod *vor* dem Versuch minus Jod *nach* dem Versuch, berechnet sich die Menge des im Boden vorhandenen Kohlenstoffes.

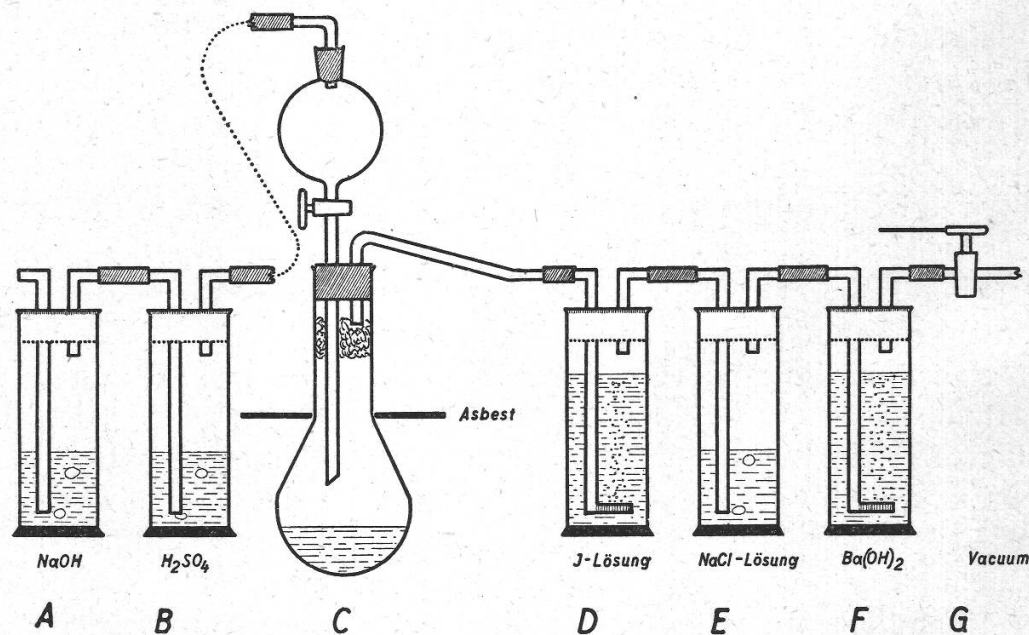
*Apparatur* (siehe Figur 1) : Als Verbrennungs- bzw. Oxydationsgefäß verwendet man einen langen und weithalsigen Kjeldahlkolben. Dieser Verbrennungskolben *C* wird mit einem neuen, doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine der beiden Bohrungen führt ein zum Einfüllen der Schwefelsäure dienender Tropftrichter (100 ccm) mit langem Ausflussrohr, durch die andere Bohrung stellt ein abgebogenes Glasrohr die Verbindung mit der Gaswaschflasche *D* her. Diese dient als Absorptionsgefäß für das durch die Verbrennung gebildete Schwefeldioxyd. Zu diesem Zweck eignet sich besonders die sog. Jenaer Gaswaschflasche. Diese besitzt als Gasverteiler eine Filterplatte aus gesintertem Glas, die einen mittlern Porendurchmesser von 40—50  $\mu$  aufweist. Auf diese Weise entsteht eine sehr feine Gasverteilung in der Absorptionsflüssigkeit (Jodlösung) und damit eine hinreichend vollkommene Absorption des SO<sub>2</sub>-Gases.

An *D* schliesst eine gewöhnliche Gaswaschflasche *E* an, in der das Gas durch eine gesättigte Kochsalzlösung aufsteigen muss, wo eventuell mitgerissene SO<sub>3</sub>-Nebel aufgefangen werden. Mit *E* ist wieder eine Jenaer Gaswaschflasche *F* verbunden, die zur Absorption des entwickelten Kohlendioxydes mit einer bekannten Menge Barytlösung (Ba[OH]<sub>2</sub>) beschickt wird. Bei karbonatfreien Böden dient diese zweite Kohlenstoffbestimmung der Kontrolle. Durch Rücktitration mit HCl bekannten Titers ermittelt sich der CO<sub>2</sub>-Gehalt und damit die Menge der im Boden vorhandenen organischen Substanz. Bei karbonathaltigen Böden kann mit der bezeichneten Anordnung in *einer* Operation sowohl der Karbonatgehalt, wie auch die Menge der organischen Substanz für sich bestimmt werden. Die in der Barytvorlage aufgefangene Kohlenensäure ist gleich der Summe : CO<sub>2</sub> aus organischer Substanz + CO<sub>2</sub> aus den Karbonaten. Durch Subtraktion der Humuskohlensäure (aus den



SO<sub>2</sub>-Werten zu berechnen) ergibt sich der Karbonatgehalt durch einfache Rechnung.

Die Verbindung der einzelnen Glasteile wird durch kurze Stücke Vakuumschlauch hergestellt, wobei darauf zu achten ist, dass sich die Glasröhrchen im Gummischlauch soweit als möglich berühren. Vor dem Verbrennungskolben *C* befinden sich zwei gewöhnliche Waschflaschen, von denen die erstere *A* konzentrierte Natronlauge enthält zur Absorption der in der Luft vorhandenen Kohlensäure. Auf diese erste Flasche *A* folgt die Gaswaschflasche *B*, die mit konzentrierter



Schwefelsäure gefüllt ist. Die vorgelegte Schwefelsäure dient zur Absorption des aus der NaOH-Lösung mitgerissenen Wasserdampfes. Als zweckmässig erwies sich ein lose im Kolbenhals (*C*) sitzender Glaswollebausch, der das Kondenswasser in feinen Tröpfchen zurückhält und verhindert, dass dasselbe in grösseren Tropfen in die heisse konzentrierte Schwefelsäure zurückfällt. Aus diesem Grunde ist auch die Schrägstellung des Verbrennungskolbens *C* empfehlenswert.

*Benötigte Reagenzien :*

1. *Jodlösung* : Man löst 40 g jodatreies Jodkalium in möglichst wenig Wasser (zirka 50 ccm) im Literkolben. Zu dieser Lösung fügt man 63,5 g metallisches Jod zu und schüttelt den Kolbeninhalt bis zur vollständigen Lösung des Jods, dann erst verdünnt man mit destilliertem Wasser auf einen Liter. Die Jodlösung ist annähernd halbnormal (n/2). Dieses Reagens ist wegen seiner Lichtempfindlichkeit in einer braunen Flasche aufzubewahren.
2. *Thiosulfatlösung*. Man bereitet sich gleich eine grössere Menge (zirka 5 l) Natriumthiosulfatlösung durch rohes Abwägen der er-

forderlichen Menge des käuflichen Salzes ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ). 625 Gramm des kristallisierten Salzes löst man zu 5 Liter Lösung auf und ermittelt nach 8—14tägigem Stehen den Titer dieser Lösung nach bekanntem Verfahren (siehe *Treadwell*, Analytische Chemie, 2. Bd., 11. Aufl., Seite 550 ff).

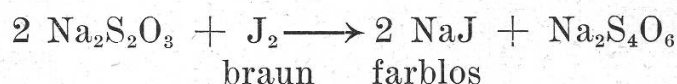
3. *Barytlauge*. Gesättigte Lösung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Der Gehalt dieser Lauge ist mit der sub 4 beschriebenen Salzsäure einzustellen.
4. *Salzsäure*.  $\frac{1}{10}$  normale Lösung (Herstellung siehe *Treadwell*. Analyt. Chemie, Bd. 2. 11. Aufl. S. 473 f.).
5. Konzentrierte *Schwefelsäure*, Dichte 1,84. *Kupfersulfat* und *Kaliumsulfat*, alle Reagenzien analytisch rein.

*Beschreibung der Bestimmung.* 20 ccm der halbnormalen Jodlösung werden mit einer Pipette abgemessen und in das Absorptionsgefäß *D* gegeben und mit destilliertem Wasser auf zirka 100 ccm aufgefüllt. Für Kontrollbestimmungen oder die Ermittlung des Karbonatgehaltes wird in das Absorptionsgefäß *F* eine bekannte Menge Barytwasser eingefüllt. Die Menge des benötigten Barytwassers richtet sich nach dem Karbonat- und dem Humusgehalt. In den Verbrennungskolben gibt man die genau abgewogene Menge Boden 0,1—0,4 g je nach dem Humusgehalt. Bei den ersten Bestimmungen zeigte sich, dass zwischen Parallelversuchen mit derselben Bodenprobe oft stärkere Schwankungen in den Resultaten auftraten. Diese Schwankungen liessen sich in der Folge auf die ungenügend feine Zerteilung des zur Untersuchung gelangenden Materials zurückführen. Vor der Kohlenstoffbestimmung soll deshalb die Bodenprobe in einer Reibschale weitgehend gepulvert werden. Je feiner die Bodenzerteilung ausgeführt wurde, um so kleiner erwiesen sich die Schwankungen der Parallelresultate.

Nachdem man den Verbrennungskolben mit der abgewogenen lufttrockenen Bodenmenge, 15 g geglühtem Kaliumsulfat und 0,3—0,5 g wasserfreiem Kupfersulfat beschickt hat, setzt man den Gummistopfen mit Verbindungsrohr und Tropftrichter auf. In letztern gibt man bei geschlossenem Hahn 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und stellt die Verbindung bei hochgezogenem Trichterrohr mit der Waschflasche *B* her (siehe Figur 1). Jetzt lässt man die Schwefelsäure langsam zum Gemisch im Verbrennungskolben *C* zufließen. Durch Oeffnen des Vakuumhahns *G*, der zweckmässig mit einem langen Ansatz zur feinem Einstellung versehen wird, reguliert man den Gasstrom so, dass in der Absorptionsflasche *D* in 1—2 Sekunden je eine Blase aufsteigt. Den Inhalt des Kolbens erhitzt man nun sorgfältig; dabei wird die organische Substanz verkohlt und erscheint alsdann schwarz. Ist die Möglichkeit eines zu starken Aufschäumens vorüber, so wird die Flamme vergrößert, um den Kolbeninhalt kochend zu erhalten. Bei zu starker Hitze ist Gefahr vorhanden, dass der den Kolben ver-



schliessende Gummizapfen verkohlt. Abschirmen der Hitze durch Asbestkarton (siehe Fig. 1) leistet recht gute Dienste, so dass bei einiger Vorsicht viele Bestimmungen ohne Verkohlung des Zapfens ausgeführt werden können. Selbstverständlich sollen nur ganz reine Stopfen verwendet werden; neue Zapfen sind vom anhaftenden Pulver zu befreien. Hat der Inhalt des Verbrennungskolbens seine vom Kupfersulfat herrührende, nach etwa 10—25 Minuten eintretende grünliche Endfarbe erreicht, so wird das Erhitzen noch während  $\frac{3}{4}$  Stunden fortgesetzt. Hierauf wird die Flamme gelöscht und das Trichterrohr hinuntergeschoben, bis es wenig über das Niveau des Flascheninhaltes zu stehen kommt. Während einer halben Stunde wird die ganze Apparatur mit  $\text{CO}_2$ -freier Luft durchgespült, wobei der durchgesaugte Gasstrom so eingestellt werden soll, dass je Sekunde zirka 2—3 Blasen gezählt werden können. Nach beendeter Durchlüftung wird die überschüssige Jodlösung mit  $n/2$  eingestellter Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Das Natriumthiosulfat entfärbt dabei das überschüssige Jod nach der folgenden Gleichung :



Der Titrationsendpunkt ist erreicht, wenn der letzte Tropfen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  die vorliegende Jodlösung eben total entfärbt. Die Verwendung von Stärkelösung als Indikator ist überflüssig. Durch einen Kontrollversuch, der ohne Zugabe von Humus in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde, wird die ganze Apparatur geeicht. Es zeigt sich, dass kleine Mengen von  $\text{J}_2$  (bzw.  $\text{Ba}[\text{OH}]_2$  für die Barytvorlage), bei dem Blindversuch verbraucht werden. Entsprechende Korrekturen sind anzubringen. Alle Bestimmungen werden doppelt ausgeführt. Die Differenz zwischen den beiden Parallelbestimmungen soll 3 % der gefundenen Kohlenstoffmenge nicht übersteigen.

#### *Beispiel zur Berechnung der Resultate.*

1. *Jodvorlage.* Annahme : Titrationsfaktor des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1,00$ . Angewandt 0,3 g Boden. Vorgelegt : 20,0 ccm  $n/2$  Jodlösung entsprechend 20,0 ccm  $n/2$  Natriumthiosulfatlösung.

Durch den Blindversuch ermittelt sich ein durch die Apparatur bedingter Fehler von 0,18 ccm Natriumthiosulfat.

Nach dem Versuch : Jodlösung verbraucht bis zur völligen Entfärbung 15,24 ccm  $n/2$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Durch die  $\text{SO}_2$ -Entwicklung aus dem oxydierten Humus verschwanden demnach : 20,0—(15,24+0,18) ccm  $n/2$  Jod.

44 g  $\text{CO}_2$  (aus organischer Substanz) = 128 g  $\text{SO}_2$  = 508 g Jod. In 1000 ccm  $n/2$  Jodlösung sind enthalten 63,5 g Jod, entsprechend



5,5 g CO<sub>2</sub>. Die 4,58 ccm verbrauchter n/2 Jodlösung sind daher 0,0252 g CO<sub>2</sub> äquivalent. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Bodens (aus organischer Substanz) beträgt in Prozenten :  $(0,0252 \cdot 100) : 0,3 = 8,4 \%$ .

2. *Barytvorlage*. Annahme : der Titrationsfaktor der HCl = 1,00. Ursprüngliche Vorlage des Barytwassers = 3 ccm entsprechend 20 ccm n/10 HCl. Nach der Oxydation der 0,3 g Boden werden für die Rücktitration des Barytwassers noch 5,0 ccm n/10 HCl verbraucht. Der Blindversuch erfordert 0,5 ccm. Durch das CO<sub>2</sub> wurde demnach soviel Barytwasser neutralisiert, das 20,0 — (5,0 + 0,5) ccm n/10 Salzsäure äquivalent ist. 1000 ccm n/10 HCl entsprechen 22 g CO<sub>2</sub>, deshalb entsprechen 14,5 ccm n/10 HCl = 0,0319 g CO<sub>2</sub>. Der Gesamtgehalt des Bodens an CO<sub>2</sub> (aus der organischen Substanz + den Karbonaten) entspricht deshalb in Prozenten :

$$\frac{0,0319 \cdot 100}{0,30} = 10,6 \% \text{ CO}_2.$$

Durch die Jodtitration ergab sich der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Bodens bezogen auf die organische Substanz 8,4 % CO<sub>2</sub>. Die Differenz : 10,6 % (Gesamt CO<sub>2</sub>) minus 8,4 % (CO<sub>2</sub> aus organischen Stoffen) = 2,2 % CO<sub>2</sub>, die lediglich auf die Karbonate entfallen. Durch Multiplikation der gefundenen Karbonat-CO<sub>2</sub>-Prozente mit dem Faktor 2,18 ergibt sich der prozentische Gehalt des Bodens an CaCO<sub>3</sub>.

### Diskussion der Resultate.

*Bestimmung des C-Gehaltes in reinen Substanzen.* Traubenzucker und Rohrzucker wurden nach der angegebenen Methode mit Schwefelsäure oxydiert und durch die jodometrische Titration der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Die nachstehende Tabelle 1 gibt über diese Messungen Auskunft.

Tabelle 1.

Substanzen	% C theoretisch berechnet	% C mit SO <sub>2</sub> -Meth.	Differenz %	Umrechnung %
Traubenzucker	36,3	35,6	—0,7	97,9
Rohrzucker	42,1	40,7	—1,4	96,6

Die Uebereinstimmung zwischen den theoretischen Werten und praktisch beobachteten Ergebnissen sind zufriedenstellend. Wie zu erwarten, fallen die beobachteten Kohlenstoffgehalte etwas zu niedrig aus.

*Vergleichende Bestimmungen des Kohlenstoffgehaltes bei Böden mit der nassen Verbrennung mit Schwefelsäure-Kaliumbichromat (Bichromatmethode), mit dem jodometrischen Verfahren und der Ele-*

*mentaranalyse*. In der Tabelle 2 sind die Vergleichswerte zusammengestellt, die nach dem Bichromat- und dem jodometrischen Verfahren ermittelt wurden. Es gelangten Proben der verschiedenen schweizerischen Bodentypen mit sehr unterschiedlichem Humusgehalt zur Untersuchung. Der Humusgehalt wurde einfach aus den CO<sub>2</sub>-Werten durch Multiplikation mit dem Faktor 0,47 berechnet (siehe Anmerkung S. 4).

Tabelle 2.

*Vergleichende Kohlenstoffbestimmungen nach dem Bichromat- und dem jodometrischen Verfahren.*

Bodenprobe	Bichromatverfahren (B)		Jodometrische Methode (J)		Quotient
	Nr.	% CO <sub>2</sub>	% Humus*	% CO <sub>2</sub>	
165					
A <sub>1</sub> 0—10 cm. . .	48,00	22,56	43,49	20,45	90,7
A <sub>2</sub> 10—20 „ . . .	36,06	16,95	33,00	15,52	91,6
AC 20—40 „ . . .	12,86	6,04	11,56	5,43	89,9
178					
A <sub>1</sub> 0—5 cm. . . .	57,47	27,01	55,41	26,06	96,5
A <sub>2</sub> 5—15 „ . . . .	30,24	14,21	27,39	12,88	90,7
186					
A <sub>1</sub> 5—15 cm. . . .	74,30	34,92	78,38	36,86	105,6
A <sub>2</sub> 15—20 „ . . . .	4,41	2,07	3,43	1,60	77,2
B 20—25 „ . . . .	35,49	16,68	30,17	14,19	85,1
BC 25—35 „ . . . .	23,08	10,85	18,55	8,72	80,3
C 60—70 „ . . . .	8,75	4,11	6,56	3,09	75,2
215					
A <sub>1</sub> 0—5 cm. . . .	44,56	20,94	45,23	21,26	101,5
A <sub>2</sub> 5—10 „ . . . .	24,65	11,59	23,40	11,13	97,5
224					
A <sub>2</sub> 6—10 cm. . . .	9,54	4,48	7,90	3,72	83,1
B 10—20 „ . . . .	7,12	3,35	5,14	2,41	72,0
Braunerde					
2 . 2—7 cm . . . .	31,74	14,87	30,66	14,41	96,9
2'' . 5—10 „ . . . .	13,79	6,39	12,73	5,98	93,6
2''' . 5—10 „ . . . .	18,59	8,75	17,52	7,91	90,4
4 . 13—18 „ . . . .	7,46	3,52	6,76	3,18	90,2
Boden Nr. 165: Rendzina (Humuskarbonatboden) Neuenburger Jura 178: Rendzina (Humuskarbonatboden) Neuenburger Jura 186: Alpiner Podsolboden (Bleicherdeboden) Airolo 215: Humussilikatboden (alpiner Typus) Gotthard 224: Leicht podsolierte Braunerde Küblis (Graubünden) Braunerde: aus dem Molassegebiet des untern Tösstales					

\* Humus % = CO<sub>2</sub> % · 0,47.

Die Jodmethode liefert, wie zu erwarten ist, durchwegs kleinere Werte als die stärker oxydierende Bichromatmethode. Schwefelsäure mit Kaliumbichromat erweist sich eben als das viel energischere Oxydationsmittel als die reine Schwefelsäure. Auf diesen Befund macht auch schon *G. W. Robinson* in seiner oben zitierten Arbeit aufmerksam. Um die jodometrisch ermittelten Humusprocente (bzw. CO<sub>2</sub> oder C %) auf die nach den üblichen Bichromatverfahren bestimmten Humuswerte zu reduzieren, wird ein Umrechnungsfaktor berechnet. Das arithmetische Mittel der von uns experimentell beobachteten Umrechnungsfaktoren beträgt  $0,893 \pm 0,088$ . Diese Umrechnungsfaktoren sind in Tabelle 2 in der 6. Kolonne zusammengestellt.

Zur Umrechnung müssen die Humuswerte, die das jodometrische Verfahren liefert, durch den angegebenen Umrechnungsfaktor dividiert, oder mit dessen reziprokem Wert multipliziert werden.

Zwischen der Grösse dieser Umrechnungsfaktoren und dem Gehalt an organischen Stoffen im Boden besteht ein positiver Zusammenhang. Dieser statistische Zusammenhang zwischen der Grösse des Humusgehaltes und dem Umrechnungsfaktor berechnet sich als :

$$\text{Korrelationskoeffizient} = + 0,77 \pm 0,096.$$

Je grösser der Humusgehalt, um so mehr nähern sich die beiden Methoden (Bichromat- und jodometrische Methode).

Es dürfte deshalb vorteilhaft sein, bei der praktischen Auswertung der Humuszahlen die Umrechnungsfaktoren auf bestimmte Gruppen mit verschiedenem Humusgehalt zu beziehen.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind diese Faktoren eingesetzt.

Tabelle 3.

Für Humusgehalte	ist der Umrechnungsfaktor	
0—10 % . . . . .	83,5 %	praktisch 0,84
10—20 % . . . . .	92,4 %	» 0,92
grösser als 20 % . . . . .	98,6 %	» 0,99

*Robinson* findet bei seinen Untersuchungen als entsprechenden Umrechnungsfaktor 89,6 % oder 0,896, was mit unsern Untersuchungen gut übereinstimmt.

Die Schwankungen zwischen den Parallelbestimmungen bei der Humusermittlung an ein und derselben Bodenprobe haben die folgenden durchschnittlichen Werte :

Für Humusgehalte von	beträgt die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert in Prozenten :	
	Jodometrische Methode	Bichromatmethode
0—40 %	1,49 %	1,13 %
0—20 %	1,64 %	1,07 %
20—40 %	1,08 %	1,24 %



Beim Vergleich der jodometrischen Methode mit der Elementaranalyse und der Bichromatmethode erhielten wir als Mittelwert von sieben Bodenproben die folgenden Zahlen: Durchschnittlich werden mit der Jodmethode nur 90 % des Kohlenstoffes gefunden, gegenüber 100 % mit der Elementaranalyse. Für die Bichromatmethode liegen die Verhältnisse günstiger. Mit der letzteren Methode sind im grossen Durchschnitt 99 % des im Boden vorhandenen Kohlenstoffes bestimmt.

Unter Berücksichtigung des oben gegebenen Umrechnungsfaktors lassen sich für die Praxis hinreichend genaue Humuswerte ermitteln.

### Zusammenfassung.

1. Einleitend wird der Humus als Kolloidkomplex definiert und erläutert. Nach kolloidchemischen Gesichtspunkten wird eine einfache Einteilung der Humusstoffe nach ihrem Dispersitätszustand gegeben. Die Methodik zur Bestimmung der verschiedenen aufgestellten Gruppen wird im Prinzip kurz angedeutet.
2. Eine jodometrische Humusbestimmungsmethode (von *Robinson* erstmals vorgeschlagen) wird für Serienuntersuchungen empfohlen und kurz beschrieben. Speziell für pflanzensoziologische Zwecke empfiehlt sich dieses Verfahren durch:
  - a) die relativ rasche Bestimmung,
  - b) hinreichende Genauigkeit der Resultate,
  - c) einfache Apparatur und Handhabung derselben,
  - d) die Möglichkeit, Humus und  $\text{CaCO}_3$  nebeneinander in *einer* Operation zu bestimmen.
3. Die jodometrische Methode erfasst im Mittel 90 % des durch die Elementaranalyse oder die Bichromatmethode bestimmbaren Kohlenstoffes im Boden. Durch die Einführung eines Umrechnungsfaktors werden die erhaltenen Kohlenstoff- bzw. Kohlen säurewerte auf die Werte der Standardmethode (Elementaranalyse oder Bichromatmethode) umgeformt.

\* \* \*

Den Herren Prof. Dr. G. W i e g n e r und Prof. Dr. E. G ä u m a n n (Vorsteher der obgenannten Institute) danken wir bestens für die freundlich gewährte Möglichkeit, vorliegende Untersuchung in ihren Laboratorien auszuführen.

**Literaturverzeichnis.**

- Karrer und Boddington-Wiger: *Helv. Chim. Acta.* 4, 700 (1921). 6, 817 (1923).
- U. Springer: «*Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung*», Teil A, Band 22, Heft 3 und 4. Literatur daselbst: Band 23, Heft 1 und 2 (1931).
- Knop oder Loges: Siehe in G. Wiegner: *Anleitung zum agrikulturchemischen Praktikum*, Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin, 1926, Seite 188 ff.
- G. W. Robinson, W. Mc. Lean, Rice Williams: «*The Journal of Agr. Sc.*» 19, S. 315 (1929).
- H. A. Lunt: *Soil Sc.* Vol. 32, Nr. 1, S. 27—33 (1931).
- J. W. Read und R. H. Ridgell: *Soil Sc.* Vol. 13, 1. Hälfte, S. 1—6 (1922).
- C. Wehmer: *Brennstoffchemie*, Band 6, Heft 7, S. 101—106 (1925).
- F. P. Treadwell: *Analytische Chemie*, Band 2, 11. Aufl., S. 550 und ff.
- H. Pallmann: *Comm. 9. Art. 3 Stat. Int. Géobot. Méditerran. et Alpine Montpellier.* 1931.
-