Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Aggressivität von Böden

von

Dr. Heinrich Steinrath

DVGW Fachausschuß „Korrosion Rohrnetz"

Frankfurt 1966

Inhaltsverzeichnis

0.1 Einleitung

Der Arbeitskreis Bodenkorrosion im Fachausschuß Korrosionsfragen Rohrnetz des Deutschen Vereins der Gas- und Wasserfachmänner hat sich unter anderem die Aufgabe gestellt, Bewertungsmöglichkeiten hinsichtlich der Angriffsfähigkeit von Erdböden auf erdverlegte eiserne Bauteile, vorwiegend Rohrleitungen, aufzustellen. Die Beurteilung des Bodens muß sich hierzu sowohl auf Beobachtungen beim Begehen des Geländes, auf vorhandene geologische Unterlagen, auf Schürfergebnisse zur Feststellung des Schichtenaufbaues als auch auf chemische, physikalisch-chemische und physikalische Bodenuntersuchungen stützen. Diese Untersuchungen werden bisher nach verschiedenen Verfahren vorgenommen. Durch das verschiedenartige Arbeiten, insbesondere auch schon bei der Herstellung des wäßrigen oder salzsauren Bodenauszuges, werden zwar Ergebnisse erhalten, die es dem Bearbeiter ermöglichen, sich ein Bild über die Angriffsfähigkeit seines bearbeiteten Bodens zu machen, jedoch gestatten die Angaben vielfach nicht, allgemeine Vergleiche zu ziehen. So ist es beispielsweise in vielen Fällen unmöglich, die im Schrifttum angesammelten Angaben über Bodenzusammensetzung und Bodenaggressivität miteinander zu vergleichen. Des weiteren wird bei vielen Untersuchungsverfahren keine Rücksicht auf die jahreszeitlich bedingten Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes eines Bodens genommen, so daß in den Untersuchungsergebnissen zusätzliche Unsicherheiten liegen. Ähnliche Verhältnisse treffen für die Durchführung physikalisch-chemischer Untersuchungen zu.
Um diese genannten Schwierigkeiten möglichst auszuschalten und allgemein vergleichbare Untersuchungsergebnisse zu erhalten, wurde nachfolgende Untersuchungsmethoden in Zusammenarbeit mit dem bereits einleitend erwähnten Fachausschuß sowie mit dem Niederländisch-Deutschen Korrosionsausschuß und mit dem Comité CEOCOR Comité Regional (Europe Occidentale) de la corrosion et de la protection des conduites souterraines ausgearbeitet. Meinen Fachkollegen in diesen Ausschüssen sage ich an dieser Stelle herzlichen Dank für die gute Zusammenarbeit, die vielen wertvollen Hinweise und die experimentelle Überprüfung der angegebenen Bestimmungsverfahren, insbesondere den Herren W.G.von Baeckmann, Essen, J.F.Bogtstra, Delft, Dr.H.Klas, Düsseldorf, N.Kloots, Delft, K.W.H.Leeflang, Bloemendaal, Dr.L.H.Louwe Kooijmans, Breda, Dr.H.Seebaum, Essen, Dr.N.Wolters, Köln, sowie Fräulein H. Niediek, Düsseldorf. Zur Beurteilung der Angriffsfähigkeit eines

0.1 Einleitung

Bodens ist es nun keinesfalls erforderlich, sämtliche Untersuchungen durchzuführen, andererseits muß jedoch betont werden, daß die Kenntnis eines einzelnen Wertes wohl nur in den seltensten Fällen zur Beurteilung ausreicht. Ferner ist zu erwähnen, daß nicht allein auf Grund der angeführten Untersuchungen in allen Fällen ein absolutes Bild über eventuelle Korrosionsmöglichkeiten erhalten wird, da beispielsweise die Möglichkeiten für das Auftreten von Erdströmen also Streuströmen oder Langstreckenströmen, die durch Inhomogenitäten im Boden gebildet werden, nicht erfaßt werden. Durch die Form des Ringbuches ist es möglich, Ergänzungen und Änderungen vorzunehmen und neue Untersuchungsmethoden einzuführen. Richtlinien zur Beurteilung der Analysenergebnisse enthält die 15.Mitteilung des DVGW-Fachausschusses Korrosionsfragen Rohrnetz.

0.1 Einleitung

Schrifttum

Wahnschaft u.Schucht: Wissenschaftliche Bodenuntersuchung 4.Aufl.,Verlag Paul Paray, Berlin 1924 S. 198

Steinrath,H. u.H.Klas.: Bodenkorrosion von Rohren und Schutzmaßnahmen gegen sie Korrosion IV.VDI-Verlag, Berlin 1935 S. 9/21

Klas, H.: Verfahren zur Bestimmung der Bodenaggressivität. Vom Wasser XIII.Verlag Chemie, Berlin 1939, S. 120/39

Klas, H.u.H.Steinrath: Die Korrosion des Eisens und ihre Verhütung Verlag Stahleisen Düsseldorf 1956

Romanoff,M.: Undergreund Corrosion U.S.Nat.Bur.Stand. Circ. C 579 Washington 1957

Steinrath H.,: Die chemische Untersuchung der Böden zur Beurteilung ihres korrosionschemischen Verhaltens GWF 101 (1960) S. 145/49 Mitteilung aus dem DVGW-Fachausschuß „Korrosionsfragen Rohrnetz" Nr. 2

Klotten,H.E. u.A.Friske,: Chemisch-physikalische Untersuchungen von Böden in bezug auf die Korrosionsgefahr für Gas- Stahl- Schleuderbeton- und Asbestzementrohre Vom Wasser XXVII. Verlag Chemie Weinheim 1960 S. 262/87

CCITT. Recommandations concernant la prodection des cables souterrains contre la worrosion L' Union Internationale des Telecomunications New Delhi 1960

Goldstein,H.: The corrosive action ("aggressivity") of the soil on ferrous metal pipes and its determination Communication No. 2 of the International Standing committee for the study of corrosion and protection of underground pipelines (I.C.C.), London

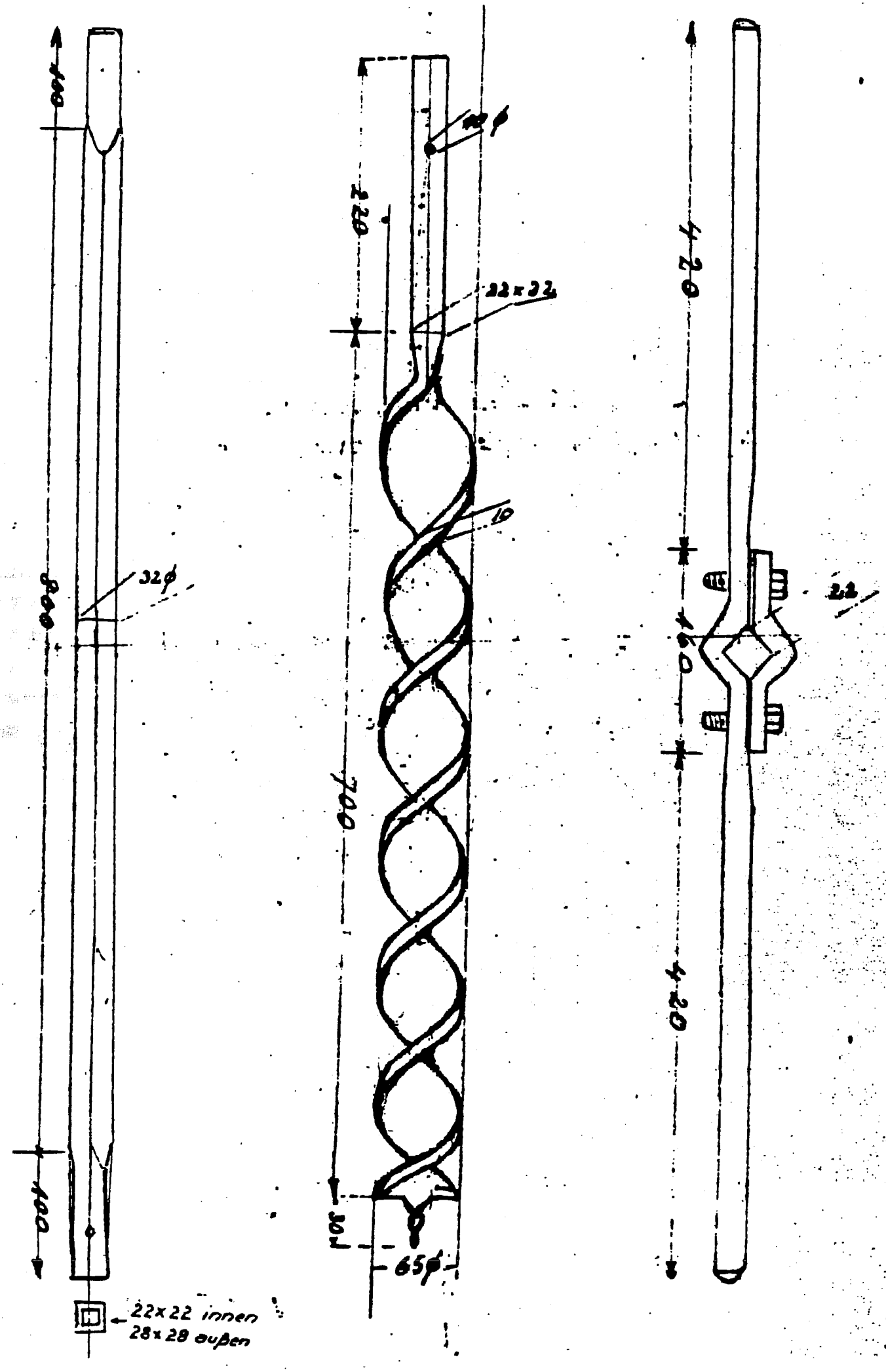
Steinrath,H: Über die Beurteilung der Korrosionsgefährdung von Eisen und Stahl im Erdboden. GWF 105 (1965) Gas S.1361/65. Mitteilung aus dem DVGW Fachausschuß Korrosionsfragen Rohrnetz Nr. 15.

0.2 Die Entnahme von Bodenproben

Bei Neuplanungen ist die Entnahme der Bodenprobe tunlichst mit einer Begehung der Trasse zu vereinigen, da eine Begehung der Trasse an Hand eines Trassenplanes, z.B. Maßstab: 1:5000, einer guten Karte, wenigstens im Maßstab 1 : 25000, eines Höhenplanes der Trasse, sowie einer geologischen Karte durch Beobachtung etwa vorhandener Bodenaufschlüsse, der Wasserverhältnisse, der landwirtschaftlichen und industriellen Niederlassungen und anderes mehr, bereits gestattet, wertvolle Hinweise über mögliche Bodeneinflüsse und Anhaltspunkte für die Stellen, wo Messungen durchzuführen und Proben zu entnehmen sind, zu geben. Besonderes Augenmerk ist hierbei auf die Möglichkeit der Verunreinigung des Bodens durch Abwässer von Siedlungen, durch landwirtschaftliche und industrielle Abwässer, insbesondere Jauche, Molkereiabwässer, Beizabwässer, Färbereiabwässer, Zellstoffabwässer und viele andere mehr, sowie durch Ablagerungen von Abfallstoffen aus Industrie und Haushalt zu richten (aufgeschüttete Böden [1.01]). Hierbei sind auch alte, zur Zeit nicht mehr bestehende Anlagen zu beachten, da in vergangenen Zeiten mangels ausreichender Vorschriften Bodenver~~seuchungen~~unreinigungen weit häufiger auftraten und eine einmal vorliegende Beeinflussung über lange Zeiträume bestehen bleibt. Eine Erkundigung bei den Untersuchungen ist zu empfehlen, obwohl die Aussagefreudigkeit und die Richtigkeit der Angaben meist sehr begrenzt sind. Sind solche Verunreinigungen möglich, so ist die Grösse des Beeinflussungsgebietes durch Untersuchungen, vorzugsweise durch Bestimmung des scheinbaren spezifischen Bodenwiderstandes [1.02.1/2] und bei Säurebeeinflussung durch die Salzsäureprobe [1.07.1] und den pH-Wert [1.03] zu erfassen. Die Vegetation erlaubt wichtige Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Bodens sowie auf die Feuchtigkeits- und Grundwasserverhältnisse bis zur Wurzeltiefe zu ziehen. Die Beobachtung des Pflanzenwuchses lässt häufig deutlich erkennen, wo sich die Zusammensetzung und die Wasserverhältnisse eines Bodens ändern. Sie zeigt somit an, wo Messungen, Bohrungen und Probeentnahmen vorzunehmen sind, und sie gestattet, die Fläche abzugrenzen, für die die durchgeführten Messungen und die entnommene Probe massgebend sind. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige Pflanzen, die Aussagen über die Reaktion des Bodens, die An- oder Abwesenheit bestimmter Bodenbestandteile sowie die Feuchtigkeitsverhältnisse gestatten, wobei nur häufig vorkommende Pflanzen aufgenommen wurden.

Die bei der Begehung der Trasse vorzunehmenden Messungen erstrecken

sich erstlinig auf die Bestimmung des scheinbaren spezifischen Erdbodenwiderstandes in verschiedenen Tiefen bzw. bei verschiedenen Elektrodenabständen [1.02.1/2] , ferner, falls Bohrungen vorgenommen werden, auf eine Prüfung auf Kalk durch die Salzsäureprobe [1.07.1] , wobei auch Sulfide durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff festgestellt werden, eine Aufnahme der Schichtenfolge des Bodens mit qualitativen Angaben über die Feuchtigkeitsverhältnisse (trocken, feucht, sehr feucht, Grundwasser) und evtl. auf die Bestimmung des pH-Wertes [1.03.2] und des Redoxpotentials [1.04.2] .
Das Auftreten von Regenwürmern (Lumbricus terrestries L,Lumbr. communis Hoffm. usw.) deutet auf einen stark humushaltigen Boden mit einem Kalkgehalt, der meist über 5 % liegt, hin.
Die Tiefe der Bohrungen richtet sich nach der Tiefe der zu errichtenden Konstruktion, wobei, falls mit Schichtenänderung bei weiterer Tiefe zu rechnen ist, die Bohrung noch 0,5 m tiefer geführt wird. Für die Bohrungen werden handliche für den Transport zerlegbare Erdbohrer benutzt. Maschinell angetriebene Bohrer werden im allgemeinen nur für größere Tiefen benutzt. Das beim Herausziehen des Bohrers in den Spiralen verbleibende Erdreich wird für die genannten Untersuchungen und auch für die evtl. erforderlichen anschliessenden Untersuchungen im Laboratorium benutzt.
Eine weitere Untersuchung der Böden ist dann angezeigt, wenn Böden angetroffen werden, die auf Grund der Abwesenheit von Calciumcarbonat, ihres scheinbaren spez. Widerstandes sowie evtl. ihres pH-Wertes und des Redoxpotentials nicht eindeutig als angreifend oder nicht angreifend bezeichnet werden können oder zur näheren Kennzeichnung weitere Bestimmungen erwünscht sind.
Für die Durchführung einer eingehenden Bodenuntersuchung ist bei steinfreien Böden eine Menge von wenigstens 2 kg zu entnehmen.
Um genügende Mengen Boden zu fördern, empfehlen sich Bohrer mit einem Durchmesser von etwa 70 mm. Nach Din 4021 werden für die Baugrund- und Grundwasseruntersuchung Bohrer mit einem Durchmesser von wenigstens 134 mm vorgeschrieben, wobei jedoch ausdrücklich gesagt wird, daß für überschlägige geologische und bautechnische Voruntersuchungen in geringeren Tiefen Sondierbohrer verwendet werden können, da sie keinen Bohrbock und keine Verrohrung erfordern und ein rascheres Arbeiten gestatten. Für grössere Strecken


100
800
100
32ϕ
22x22 innen
28x28 außen
220
22x22
10
700
100
65ϕ
420
160
420
22

in mit einem Fahrzeug schwer zugänglichem Gebiet, sind solche Bohrer jedoch zu unhandlich. Für die Untersuchung entnommene Bodenproben sind, um Wasserverluste zu vermeiden, dicht zu verpacken, was sowohl in innenbituminierten Weissblechdoden mit dichtschliessendem Falzdeckel, Kunststoffdosen mit Schraubverschluss oder in Kunststoffbeuteln geschieht. Die Behältnisse sind vollständig zu füllen und das Probegut kräftig einzudrücken. Falls das Redoxpotential an entnommenen Proben bestimmt werden soll, sowie für die Bestimmung der sulfatreduzierenden Bakterien, sind ungestörte Sonderproben erforderlich, deren Entnahme unter [1.04.1] beschrieben wird. Neuerdings ist ein Gerät bekannt geworden, das sowohl bei bindigen wie nichtbindigen Böden die Entnahme von ungestörten Bodenproben von etwa 850 ml in einer Tiefe von 40 m unter dem Grundwasserspiegel, also auch vom Grund von Flüssen, Kanälen, Seen und unterhalb des Meeresspiegels gestattet [1].

Sind bei eingebauten Anlagen, beispielsweise zur Klärung einer aufgetretenen Korrosion, Bodenproben zu entnehmen, so wird eine Probe nach Aufgrabung unmittelbar der Anlage anliegend entnommen, wobei vorhandene Korrosionsprodukte auf der Oberfläche der Anlage für eine gesonderte Untersuchung getrennt zu entnehmen und zu verpacken sind. Weiterhin ist es empfehlenswert, im Abstand von 0,5 m bis 1,0 m seitlich und evtl. 0,20 m oberhalb und unterha weitere Proben zu entnehmen. Die Entnahme mehrerer Proben ist zu Feststellung einer Salzanreicherung bei Korrosion durch elektrische Ströme durchzuführen. Die Standorte aller durchgeführten Messungen, Bohrungen und Probeentnahmestellen sind in Karten oder Lageplänen festzuhalten. Das Gleiche gilt für besondere Beobachtungen, wie beispielsweise örtliche Verunreinigungen.

<u>Schrifttum :</u>

1) Ann. : GWF 105 (1964) S. 997

Säure anzeigende Pflanzen

		Vorkommen
Eriophorum - Arten	Wollgräser	häufig
Vaccinium myrtillus L.	Heidelbeere	häufig
Vaccinium vitis Idaea L	Preißelbeere	stellenweise häufig
Nardus stricta L.	Borstgras	häufig
Sieglingia decumbens Bernh.	Dreizahn	häufig
Anthemis arvensis L.	Ackerhundskamille	gemein
Galeopsis ochroleuca Lmk	Sandhohlzahn	überw.Westd.
Plantago lanceolata L.	Spitzwegerich	gemein
Raphanus raphanistrum L.	Hederich	gemein
Rumex acetosella L.	kl.Ampfer	gemein
Spergula arvensis L.	Ackerspörgel	gemein
Spergularia rubra Presl	roter Spärkling	häufig

Kalk anzeigende Pflanzen

Centaurea montana L.	Bergflockenblume	Mittel- und Süddeutschl. gemein
Fragaria - Arten	Erdbeeren	gemein
Prunus spinosa L.	Schwarzdorn,Schlehe	häufig
Sesleria coerulea var. calcarea opiz	Kalkliebendes blaues Kopfgras	häufig
Sherardia arvensis L.	Ackerröte	häufig
Vincetoxicum officinale Moench	Schwalbenwurz	häufig

Kalk anzeigende Pflanzen

		Vorkommen
Festuca ovina L	Schafschwingel	häufig
Anagallis arvensis L.	Roter Gauchheil	gemein
Euphorbia exigua L.	Kl.Wolfsmilch	häufig
Melampyrum arvense L.	Ackerwachtelweizen	fehlt in Nordwesten
Rubus fruticosus L.	Brombeere	häufig
Viola lutea Sm.	gelb.Veilchen	Gebirgswiesen

Kalkmangel anzeigende Pflanzen

Calluna vulgaris Hull	Gemeines Heidekraut Besenheide	gemein
Filago arvensis L.	Acker-Schimmelkraut-Acker-Filzkraut	häufig
Jasione montana L.	Berg-Jasione Schaf-Skabiose	häufig
Juncus supinus Moench	Niedrige Binse Sumpfbinse	häufig
Myosotis arenaria Schrad	Sandvergißmeinnicht	gemein
Raphanus raphanistrum L.	Hederich	gemein
Rumex acetosella L.	Kleiner Sauerampfer	gemein
Rumex obtusifolius L.	Stumpfblättriger Ampfer	häufig
Sarothamnus scoparius Koch	Besenginster	häufig
Scleranthas annuus L.	Grüner Knäudel	gemein
Scleranthus perennis L.	Weißer Knäudel	häufig
Sesleria coerulea var.uliginosa opiz.	Kalkfeindliches blaues Kopfgras	häufig
Spergularia rubra Presl.	Roter Spärkling Rote Schuppenmiere	häufig

Kalkmangel anzeigende Pflanzen

		Vorkommen
Trifolium arvense L.	Ackerklee Katzenklee	gemein
Vaccinium myrtillus L.	Heidelbeere	häufig
Vaccinium vitis Idaea L.	Preißelbeere	stellenweis häufig
Viscaria vulgaris Röhl	Pechnelke	gemein
Carex canescens L.	weissgraue Segge	häufig
Digitalis purpurea L.	roter Fingerhut	zerstr.
Filago minima Fr.	kl. Filzkraut	zieml.häufi
Herniaria glabra L.	kahles Bruchkraut glattes Tausendkorn	verbreitet
Hieracium pilosella L.	kl.Habichtskraut	häufig
Helichrysum arenarium W.u.K.	Sandstrohblume	häufig
Rhododendron ferrugineum L.	rostrote Alpenrose	Alpen
Pinus silvestris L.	Kiefer	gemein[6]
	Laubmoose	gemein[6]

Natriumchlorid anzeigende Pflanzen

Apium graveolens L.	Wilder Sellerie	Häufig
Artemisia maritima L.	Strandbeifuß	selten im Binnenland
Atriplex litorale L.	Strandmelde	Nord- und Ostseeküste
Cakile maritima Scop.	Meersenf	häufig
Capsella procumbens Fries	Niederl.Hirtentäschl Kl. Täschelkraut	häufig im Binnenland

Natriumchlorid anzeigende Pflanzen

		Vorkommen
Cochlearia officinalis L.	Echtes Löffelkraut	häufig
Glaux maritima L (a	Milchkraut	häufig
Honckenya peploides Ehrh. syn. Alsine peploides syn. Holianthus peploides Fr.	Wolfsmilchähnliche Salzmiere	häufig
Lepidium latifolium L.	Breitblättrige Kresse	häufig
Plantago maritima L(1	Strand-Wegerich	häufig
Sagina maritima Don	Strandknebel Strandmastkraut	häufig
Spergularia salina Presl.	Salz-Schuppenmiere Salz-Spärkling	häufig
Suaeda maritima Dum	Strandgänsefüßchen, Strandsoda	häufig
Atropis maritima Griseb.	Strandschwaden	Küstengebiet
Elymus arenarius L.	Strandhafer	Nord-u.Ostsee küste
Agrostostis alba maritima L. G.Mey.	Weißes Straussgras	häufig
Cochlearia anglica L. danica L.	engl.Löffelkraut dän. "	Küste,Salz-Küste

Stickstoffüberschuß anzeigende Pflanzen
Hinweis auf verjauchte Böden

Alliaria officinalis Andrzy.	Knoblauchshederich Knoblauchranke	gemein
Arctium lappa L. syn. Lappa officinalis All.	Große Klette	häufig
Geranium molle L.	Weicher Storchschnabel	häufig

a) Die Pflanzen zeigen neben Natriumchlorid auf Natriumsulfat an.

Stickstoffüberschuß anzeigende Pflanzen
Hinweis auf verjauchte Böden

		Vorkommen
Lamium album L.	Weiße Taubnessel Weißer Bienensaug	gemein
Lamium purpureum L.	Rote Taubnessel Roter Bienensaug	häufig
Lappa officinalis All.syn. Arctium lappa	Große Klette	häufig
Leonurus cardiaca L.	Echtes Herzgespann	häufig
Lepidium ruderale L.	Schuttkresse	häufig
Malva neglecta Wallr.	Käsepappel Wegmalve	gemein
Plantago major L.	Großer Wegerich	gemein
Ranunculus repens L.	Kriechender Hahnenfuß	gemein
Scrophularia nodosa L.	Knotige Braunwurz	häufig
Sisymbrium sophia L.	Besen-Rauke	häufig
Urtica dioica L.	Große Brennessel	gemein
Urtica urens L.	Kleine Brennessel	gemein

Schrifttum zu Tab. 1 , Bodenanzeigende Pflanzen.

1) Stollenwerk,W.: Landwirtschaftliche Bodenkunde.
Ferd.Dümmlersverlag, Bonn

2) Klapp,E.: Taschenbuch der Gräser. 2.Auflage
Verlag P.Parey, Berlin 1937

3) Wehrhahn,H.R.: Pflanzen als Bodenanzeiger.
Kosmos 35 (1938) S. 331/36

4) Kruedener,A. u. A.Becker : Atlas standortkennzeichnender Pflanzen.
Wiking Verlag, Berlin 1941

5) Klapp,E.: Acker- und Pflanzenbaulehre. 2.Auflage
Verlag P.Parey, Berlin 1944

6) Fabry,R.: Bodenkunde für Schule und Praxis.
C.Hanser Verlag, München 1950

7) Bohrtechnik u. Brunnenbau 3 (1952) S. 28

0.3 Die physikalische, chemische und physikalisch-chemische Untersuchung.

Für die Untersuchung von Böden zur Beurteilung ihres korrosionschemischen Verhaltens sind folgende Bestimmungen geeignet. Es muss jedoch betont werden, dass die Kenntnis eines einzelnen Wertes wohl nur in Einzelfällen genügt, um ein Urteil abzugeben. Im allgemeinen müssen eine Anzahl von Eigenschaften bestimmt werden, um eine Beurteilung durchzuführen.

In der Bodenprobe bzw. im Boden werden bestimmt :

1.01 Bodenart
1.02. Spezifischer Bodenwiderstand
1.03. pH-Wert
1.04. Redoxpotential
1.05. Wassergehalt und Trockensubstanz
1.06. Wasserkapazität
1.07. Calcium- und Magnesiumcarbonatgehalt
1.08. Schwefelwasserstoff-und Sulfidgehalt
1.09. Gesamtacidität bzw. -alkalität

Diese Untersuchungen können durch folgende Bestimmungen ergänzt werden.

2.01. Ausroll- und Plastizitätsgrenze
2.02. Fliessgrenze

2.11. Kohlige Bestandteile
2.12. Sulfatreduzierende Bakterien

Untersuchung eines wässrigen Bodenauszuges und des Rückstandes.

3.01. Herstellung des Bodenauszuges
3.02. Aussehen des Auszuges
3.03. Sedimentation
3.04. Spezifische Leitfähigkeit
3.05. Säureverbrauch
3.06. Gesamthärte
3.07. Abdampfrückstand und Glührückstand
3.08. Kaliumpermanganatverbrauch
3.09. Calciumoxidgehalt
3.10. Magnesiumoxidgehalt
3.11. Ammoniumionengehalt
3.12. Chloridionengehalt

3.13. Nitrationengehalt
3.14. Nitritionengehalt

In einem salzsauren Auszug wird bestimmt :

4.01. Sulfatgehalt

Aus den angeführten Untersuchungen lassen sich berechnen :

5.01. Elektrolytgehalt
5.02. Glühverlust
5.03. Reduzierter Abdampfrückstand, Glührückstand, Glühverlust und Elektrolytgehalt
5.04. Natriumhydrogencarbonatgehalt

0.4 Vorbereitung der Probe

Für die Ausführung der Bestimmung des Wassergehaltes, und der Trockensubstanz [1.05], der Wasserkapazität [1.06], des Calcium- und Magnesiumcarbonatgehaltes [1.07], der Gesamtacidität bzw. -alkalität [1.09], der Ausroll- und Plastizitätgrenze [2.01], der Fließgrenze [2.02], der kohligen Bestandteile [2.11], sowie zur Herstellung des wässrigen und salzsauren Bodenauszuges [3.01 + 4.01] ist die Bodenprobe wie folgt vorzubereiten.

Die Erdprobe wird in eine grosse flache Schale gebracht, zerbröckelt und gleichzeitig vorhandene Steine, Wurzelreste usw. herausgelesen. Die zerkleinerte Probe wird durch ein 5 mm Rundsieb gesiebt. Der Rückstand wird nochmals mit der Hand zerkleinert, wobei gebildete Erdklumpen, besonders Ton, zwischen den Fingern zerrieben werden. Das Zerkleinern und Auslesen der Steine wird solange fortgesetzt, bis die ganze Bodenprobe das Sieb passiert hat; alsdann wird sie sorgfältig gemischt und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Moorböden und stark tonige Böden lassen sich nicht sieben.

Bei Moorböden kann nur ein Zerpflücken und gründliches Mischen der Probe durchgeführt werden, wobei darauf zu achten ist, dass das in solchen Böden reichlich vorhandene Wasser ebenfalls gleichmässig verteilt wird. Steine, Wurzelreste, nicht vermoderte Holzteile usw. werden ausgelesen. Vermoderte Holzteile, die jedoch noch nicht zerfallen sind, werden zwischen den Fingern zerrieben.

Bei stark tonigen Böden stösst das Sieben ebenfalls auf Schwierigkeiten. Diese Böden werden mit der Hand zerkleinert und sorgfältig gemischt. Vorhandene Steine, etwa über 5 mm Grösse, sowie Wurzelreste und andere Fremdkörper sind auszulesen.

Bei Entnahme von Boden für quantitative Bestimmungen ist die Probe jedesmal aufs neue gründlichst zu mischen, da besonders bei wasserreichen Böden eine Anreicherung der Feuchtigkeit nach unten beim Aufbewahren stattfindet. Es empfiehlt sich, die Untersuchung möglichst bald nach Eingang der Proben vorzunehmen, da stets im Boden Zersetzungen stattfinden. Ist eine Aufbewahrung notwendig, so sind die Proben möglichst kühl, am besten im Kühlschrank, zu lagern.

1.01 Bodenart

Bei der Bezeichnung des Bodens wird grundsätzlich zwischen aufgeschüttetem, künstlichem Boden und natürlichem Boden unterschieden. Es ist jedoch möglich, daß auch natürliche Böden durch äußere Einflüsse, wie benachbarte Ablagerungen, Abwässer von Siedlungen und landwirtschaftliche und industrielle Abgänge beeinflußt werden können.
Bei den aufgeschütteten Böden sind auf Grund ihrer Herkunft folgende zu nennen.

1. Schlackenboden
1.1 Schlacken von Verbrennungsanlagen
1.2 Industrieschlacken (Hochofenschlacken, Glasschlacken, Abbrände)
2. Abraum von Bergwerken (Halden)
3. Ablagerungen von Aufbereitungsanlagen (Wäschen)
4. Carbidschlamm
5. Abfälle der chemischen Industrie
6. Bauschutt
7. Müll
8. Sonstige Stoffe

Da diese Stoffe sehr vielseitig zusammengesetzt sein können, ist hier meist eine weitgehende Untersuchung notwendig. Durch eine genaue Bezeichnung dieser Böden wird die Beurteilung wesentlich erleichtert.
Die natürlichen Böden werden nach ihrer Bildung in Mineralböden einerseits und Humus und Faulschlammböden andererseits unterteilt.

Die Mineralböden sind petrographisch als ein Gestein anzusehen, und zwar als die obere mehr oder weniger lockere verwitterte Schicht der Gesteinsrinde. Alle natürlichen Erdböden sind durch die Zersetzung der Gesteine infolge Einwirkung der Atmosphäre, des Wassers und biologischer Vorgänge entstanden. Das Endergebnis der Zersetzung der Gesteine, so verschieden sie auch waren, ist im wesentlichen das gleiche, nämlich Tone, Lehme und Sande mit mehr oder weniger hohem Kalk- und Humusgehalt.
Eine Gesamtübersicht zur Benennung der natürlichen Erdböden gibt Tabelle 1.
Für die Beurteilung, ob es sich um einen nichtbindigen, schwachbindigen oder gut bindigen Boden handelt, sei auf folgende

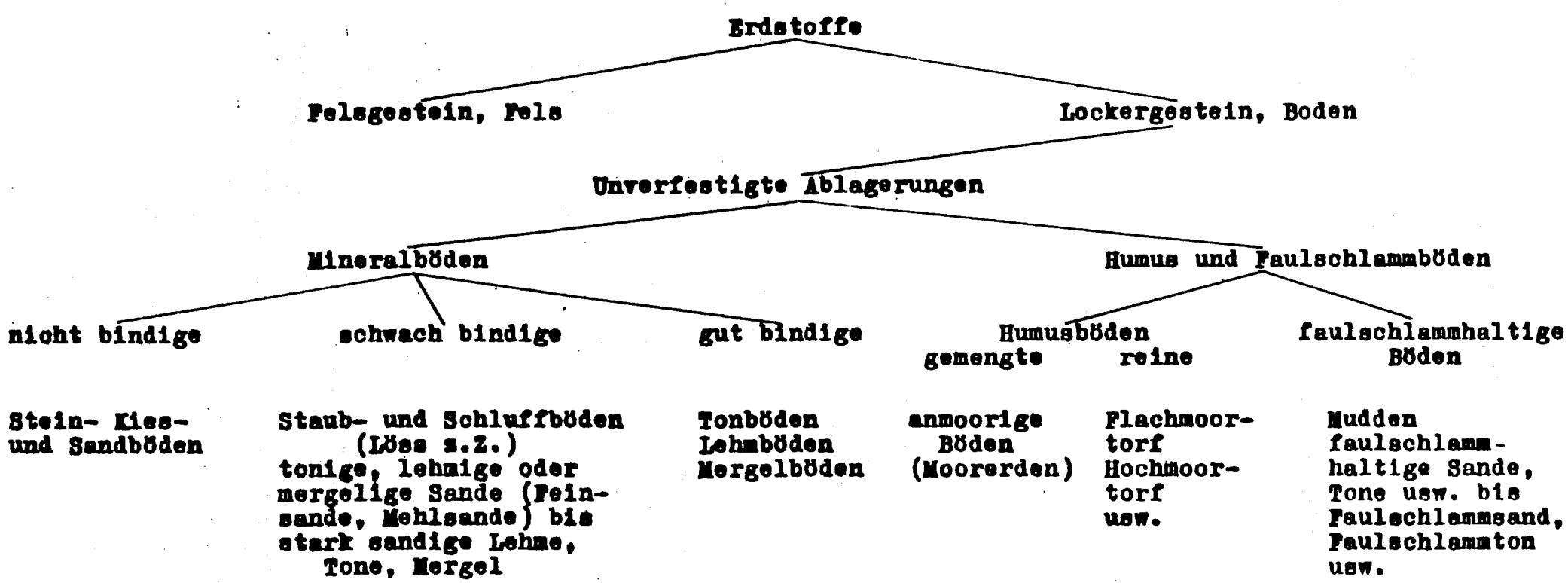


Tabelle 1 : Gesamtübersicht der Erdböden

Merkmale hingewiesen.

1. Nicht bindige Böden lassen sich im trockenen Zustand nicht ausrollen , bzw. sie zerfallen beim Trocknen.
2. Schwach bindige lassen sich ausrollen, backen beim Trocknen zusammen, lassen sich jedoch nach dem Trocknen zwischen den Fingern zerreiben.
3. Gut bindige Böden lassen sich auf 3 - 4 mm ausrollen und werden beim Trocknen so hart und fest, daß sie sich nicht zwischen den Fingern verreiben lassen

Die nicht bindigen Böden werden nach Tab. 2 auf Grund ihrer Korngröße nach DIN 4022 eingeteilt.

Tabelle 2

Bezeichnung	Korndurchmesser mm
Steine	> 63
Grobkies	63 - 20
Mittelkies	20 - 6
Feinkies	6 - 2
Grobsand	2 - 0,6
Mittelsand	0,6 - 0,2
Feinsand	0,2 - 0,06
Schluff	0,06 - 0,002
Ton	< 0,002

Bezeichnung der Böden nach der Korngröße

Durch Abschätzung der Gehalte an den vier Hauptbodenbestandteilen, Sand, Ton, Kalk [2.01], Humus durch Augenschein, Salzsäureprobe [1.07], den Ausroll- bzw. Trockenversuch und die Sedimentation [3.03] kann nach einem Vorschlag von H. Steinrath der Boden in das räumliche 4 Koordinaten-Gitterwerk, Bild 1, eingeordnet werden. Hiernach sind Grenzböden je nach dem Hauptbestandteil entsprechend zu bezeichnen, wie beispielsweise sandiger Lehm, sandiger Ton, lehmiger Sand, toniger Sand, sandiger Humusboden, lehmiger Humusboden, humöser Sand, humöser Lehm, humöser Ton usw., wobei zur

weiteren Kennzeichnung evtl. noch die Angaben schwach oder stark zu verwenden sind.

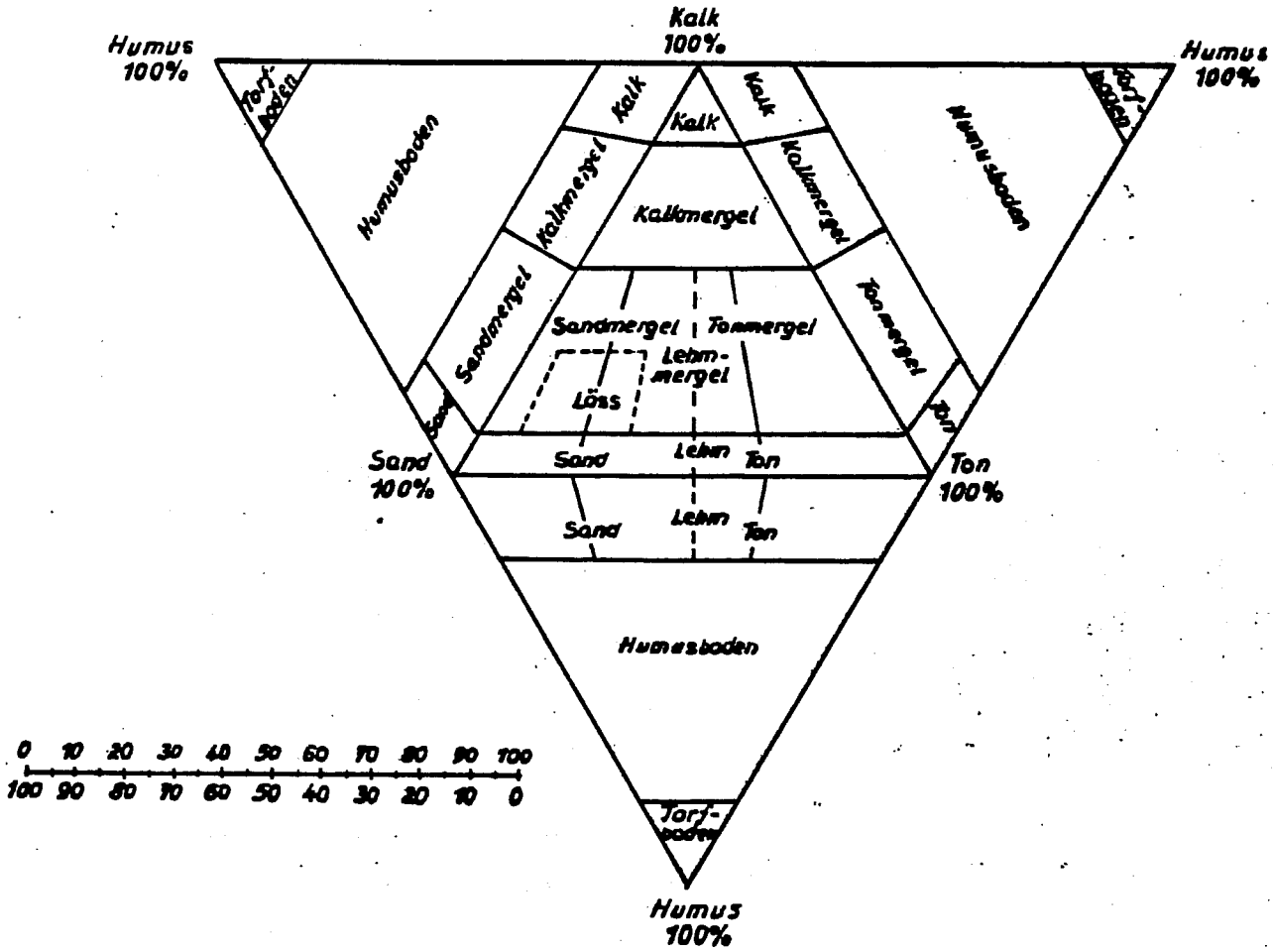


Bild 1 Darstellung der natürlichen Böden

20

Schrifttum

Tiedemann, B.: Über Bodenuntersuchungen bei Entwurf und Ausführung von Ingenieurbauten
Verl.W.Ernst u. Sohn, Berlin 1941.

DIN 4022, Blatt 1, Schichtenverzeichnis und Benennen der Boden- und Gesteinsarten, Baugrunduntersuchungen.
Ausg. Februar 1955.

Klas, H.u.H. Steinrath: Die Korrosion des Eisens und ihre Verhütung.
Verl. Stahleisen m.b.H., Düsseldorf 1956

Dücker, A.: Feldmässige Erkennungsverfahren zum Benennen der natürlichen, mineralischen Bodenarten nach DIN 4022.
Bohrtechnik u. Brunnenbau 8 (1957) S. 284/88 u.308/12

1.02 Die Bestimmung des spezifischen Bodenwiderstandes

Der spezifische Bodenwiderstand wird im Gelände am zweckmässigsten nach dem 4-Elektroden-Verfahren von Wenner gemessen. Das Verfahren kann sowohl von der Erdoberfläche aus (Halbraum) zur schnellen Orientierung über den Bodenwiderstand längs einer geplanten oder bestehenden Trasse, [1.02.1], als auch durch Einführen einer Stabelektrode in den Boden (Vollraum), [1.02.2], angewandt werden. Beide Verfahren haben den Vorteil, dass die Bodenstruktur nicht gestört wird.

Liegt eine Bodenprobe vor, so wird die Messung in einer Bodenwiderstandsmesszelle, [1.02.3], durchgeführt.

Der spezifische Bodenwiderstand wird in Ω . cm angegeben.

Um ein übersichtliches Bild über die Bodenwiderstände einer Rohrlinienführung zu erhalten, können die Werte graphisch dargestellt werden, wie Bild 1 für verschiedene Elektrodenabstände zeigt. Vorteilhaft wird als Abszisse die Kilometrierung der Rohrtrasse in numerischer Darstellung und als Ordinate der spezifische Widerstand in logarithmischer Einheit angegeben.

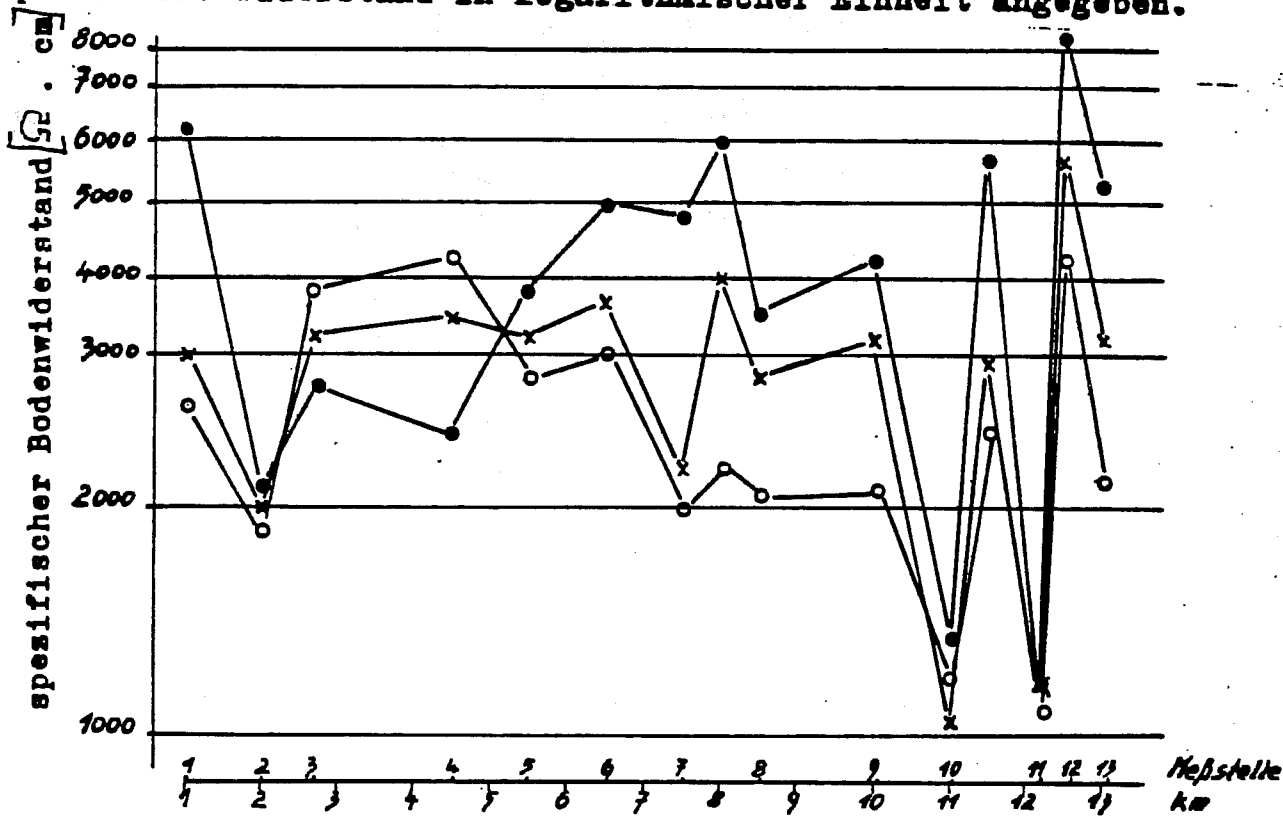


Bild 1 Bodenwiderstandsprofil

Zeichenerklärung: a = 1,0 m
a = 1,5 m
a = 2,0 m

1.02 Die Bestimmung des spezifischen Bodenwiderstandes

Zur Darstellung der Bodenwiderstandsverhältnisse eines grösseren Geländes, wie es beispielsweise für den Bau von Erderanlagen erwünscht ist, werden die Widerstände in mit gleichem Abstand zueinander parallel laufenden Linienführungen gemessen und die Werte in ein Planquadrat, wie Bild 2 zeigt, eingetragen. Durch Interpolieren können Linien mit gleichem spezifischen Widerstand ermittelt werden.

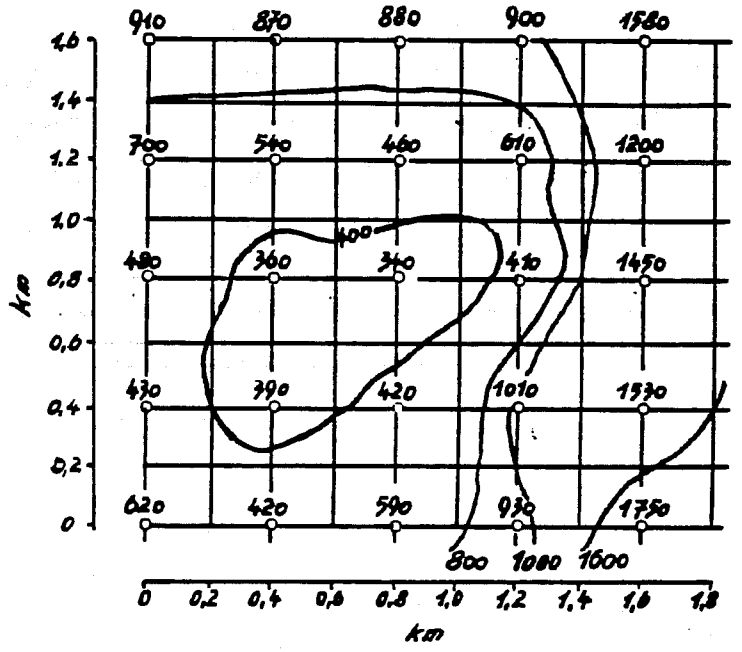


Bild Darstellung des spezifischen Bodenwiderstände für eine Fläche.

1.02 Die Bestimmung des spezifischen Bodenwiderstandes

Schrifttum

1. Boon,J.W. : Het bepalen van de gemiddelde specifieke (electrische) weerstand van de Bodem. Veröffentlichung 43, Metaalinstituut T.N.O., Afdeling Corrosie, 1956

2. Baeckmann v.,W.: Einflussgrössen auf den elektrischen Bodenwiderstand und seine Bedeutung für den Korrosionsschutz. GWF 101 (1960) S. 1265/73 Mitteilung aus dem DVGW-Fachausschuss "Korrosionsfragen Rohrnetz" Nr. 4

3. Baeckmann v.,W.: Die Feldmessung des spezifischen elektrischen Bodenwiderstandes für den kathodischen Schutz von Rohrleitungen. GWF 103 (1962) S. 589/596 Mitteilung aus dem DVGW-Fachausschuss "Korrosionsfragen Rohrnetz" Nr. 10

4. Parker,M.E.: Pipeline Corrosion and Cathodic Protection. 2. Aufl. Gulf Publishing Company, Houston, Texas 1962. Deutsch von A.Kottmann und P.Pickelmann, Vulkan-Verlag Dr.W.Classen, Essen 1963

1.02 Die Bestimmung des spezifischen Bodenwiderstandes

1.02.1 Bestimmung des spezifischen Bodenwiderstandes mit 4 Elektroden von der Erdoberfläche aus.

Bei der Messung von der Oberfläche aus werden 4 Erdspiesse, ca. 500 mm lang, mit einem Durchmesser von ca. 10 mm, auf einer Geraden angeordnet und über Messleitungen mit einer handelsüblichen vierpoligen Widerstandsmessbrücke mit einer Messfrequenz um 100 Hz verbunden (Bild 1). Die Einstecktiefe der Elektroden soll 0,3 . a, wobei a der gegenseitige Elektrodenabstand bedeutet, nicht überschreiten. Der hierdurch bedingte Messfehler, gegenüber der theoretischen Punktberührung liegt unter 5 %. Es gibt Geräte, die mit einem Spannungsvergleich an bekannten Widerständen, und andere, die nach dem Kompensationsverfahren arbeiten.

Bei der Kompensationsmethode verursachen Übergangswiderstände an Sonden und Hilfserdern keine Messfehler. Bei sehr hohen Übergangswiderständen kann höchstens die Empfindlichkeit des Galvanometers für einen genauen Nullabgleich nicht mehr ausreichen.

Die durch die Messung erfasste Bodentiefe entspricht etwa dem Abstand a der Messelektroden. Es wird jedoch nicht ein arithmetischer Mittelwert bis zur Tiefe a gemessen, da die oberflächennahen Schichten wesentlich stärker in das Messergebnis eingehen als die tiefer liegenden; die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte werden daher als scheinbarer spezifischer Widerstand bezeichnet.

Beträgt der Elektrodenabstand a cm,
der zwischen den beiden inneren Elektroden gemessene Widerstand

$$R = \frac{U}{I}$$

so berechnet sich der scheinbare spezifische Widerstand nach der Formel

$$\rho = 2\pi aR \text{ in } \Omega \cdot \text{cm}$$

Der Elektrodenabstand sollte etwa der Verlegungstiefe des ge-

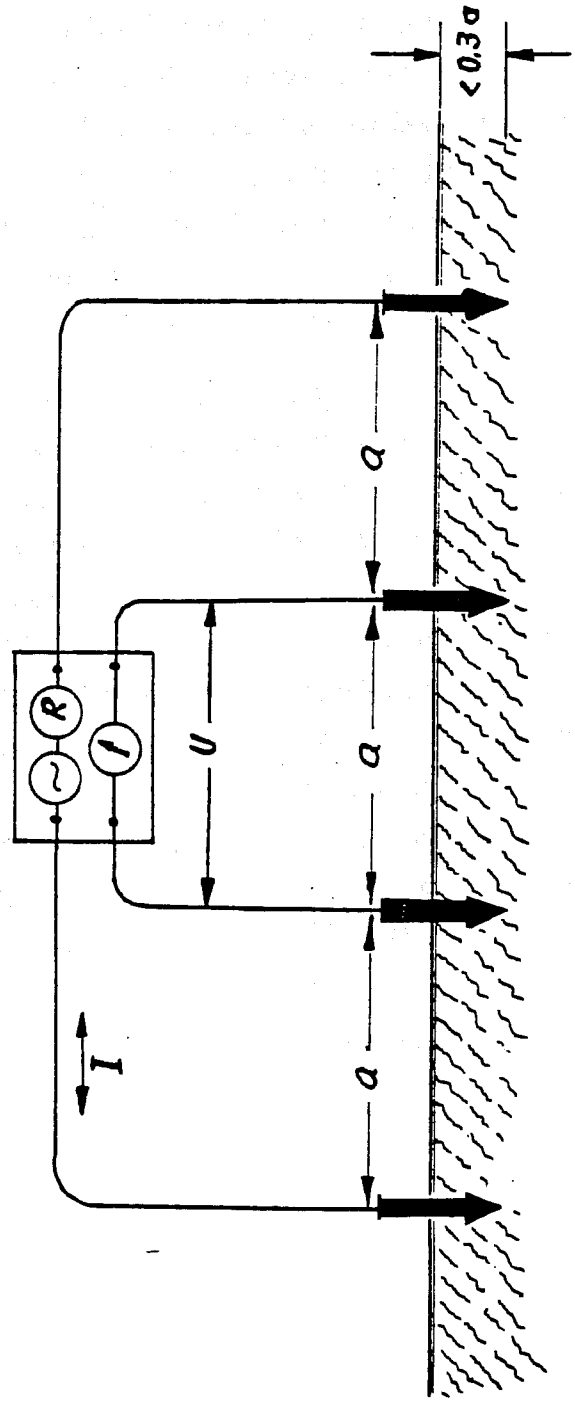


Bild 1. Bodenwiderstandsmessung mit 4 Elektroden (nach [1.02.1])

1.02.1 Bestimmung des spezifischen Bodenwiderstandes mit 4 Elektroden von der Erdoberfläche aus.

planten Bauteils (Rohrleitung, Kabel, Behälter usw.) entsprechen. In der Praxis kann vorteilhaft für orientierende Messungen ein Elektrodenabstand von a = 160 cm gewählt werden, wobei dann $2\pi a \approx 1000$ einen einfachen Umrechnungsfaktor ergibt. Um Aufschluss über die Bodenschichtung zu erhalten, sind jedoch zusätzlich Messungen mit anderen Elektrodenabständen, beispielsweise 100, 150 und 200 cm, vorzunehmen.

Zur Beurteilung aggressiver Böden in der Nähe von Korrosionsschäden kann die Messung des Widerstandes eines kleinen Bodenvolumens notwendig sein. An der ebenen Oberfläche einer grösseren Aufgrabung lässt sich sowohl auf der horizontalen Ebene wie auf vertikalen Ebenen, mit Hilfe dünner Elektroden, der Elektrodenabstand a bis auf etwa 4 cm verkleinern. Hierbei wird vorteilhaft eine feste Elektrodenanordnung mit angeschlossenen Messleitungen verwendet. Bei sehr kleinen Abständen wird jedoch der Umrechnungsfaktor ($2\pi a = 25{,}1$ für a = 4 cm) auch klein, und damit muss bei grossen spezifischen Bodenwiderständen ($\rho \geq 25000\,\Omega$. cm) ein relativ grosser Widerstand vierpolig gemessen werden können ($R \geq 1000\,\Omega$). Ausserdem erschwert bei kleinen Elektrodenabständen die geringe Einstecktiefe der Messelektroden einen ausreichenden Kontakt mit dem Erdboden.

1.02.2 Bestimmung des spezifischen Bodenwiderstandes mit der Stabelektrode.

Soll der spezifische Bodenwiderstand eines engeren Bereiches in grösserer Tiefe unter Ausschaltung des Einflusses der oberen Bodenschichten gemessen werden, so empfiehlt sich die Verwendung der Stabelektrode nach Wenner (Bild 1). Die Stabelektrode besteht aus Kunststoffrohren und besitzt 4 Elektroden aus nichtrostendem Stahl (1-4), wovon die untere (1) als Kegel mit Gewinde und die übrigen als Konen mit beiderseitigem Gewinde versehen sind. Vorteilhaft wird der Stab zerlegbar ausgebildet.

Durch Vorbohren mit einem dünnen Erdbohrer kann bei Verwendung eines angeschraubten Verlängerungsstückes auch in einigen Metern Tiefe gemessen werden. Der Stab muss so weit in den ungestörten Boden eingesteckt werden, dass der Abstand der oberen Elektrode von der Grenze der ungestörten Schicht $t > 2\,a$ ist.

Berechnung :

Für den Vollraum errechnet sich der spezifische Bodenwiderstand bei einem Elektrodenabstand a und einem gemessenen Widerstand R nach der Formel

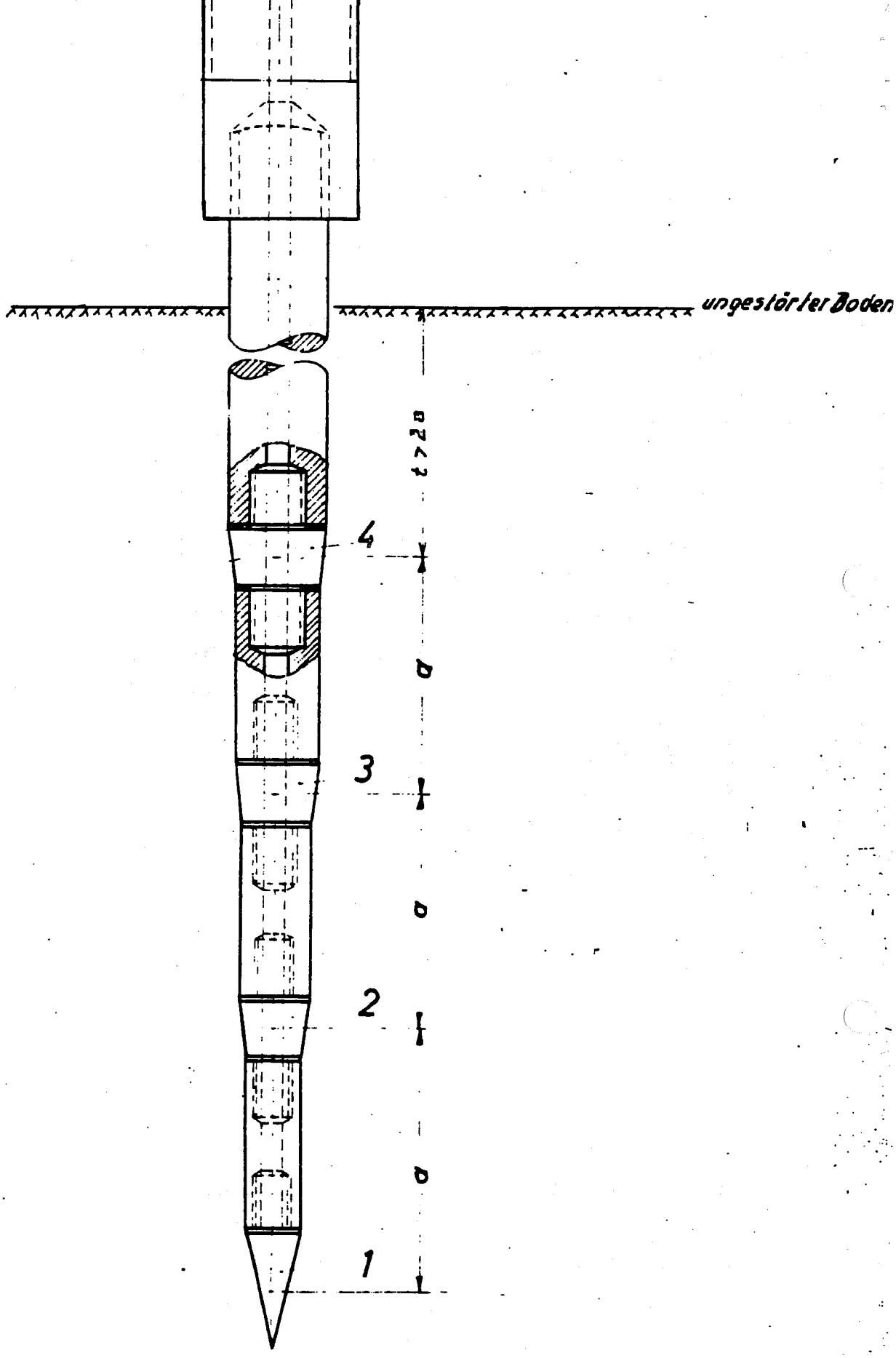
$$\rho = 4\pi aR$$

Da der Elektrodenabstand a bei der Stabelektrode konstant bleibt, ergibt sich

$$4\pi a = f$$

$$\rho = f \cdot R$$

Der Wert für f lässt sich aus obiger Beziehung wegen der endlichen Ausdehnung der Messelektroden nur angenähert berechnen. Zu empfehlen ist eine Bestimmung des Faktors f in einem Elektrolyten mit bekanntem spezifischen Widerstand. Zur Bestimmung des Faktors f kann eine o,o1 n Kaliumchloridlösung benutzt werden, die bei 18° einen spezifischen Widerstand von $\rho = 816\,\Omega \cdot cm$ aufweist.



1, 2, 3 u. 4 Elektroden

Bild 1. Bodenwiderstandsmeßstab nach Wenner

[1.02.27

1.02.3 Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes in der Bodenwiderstandsmeßzelle.

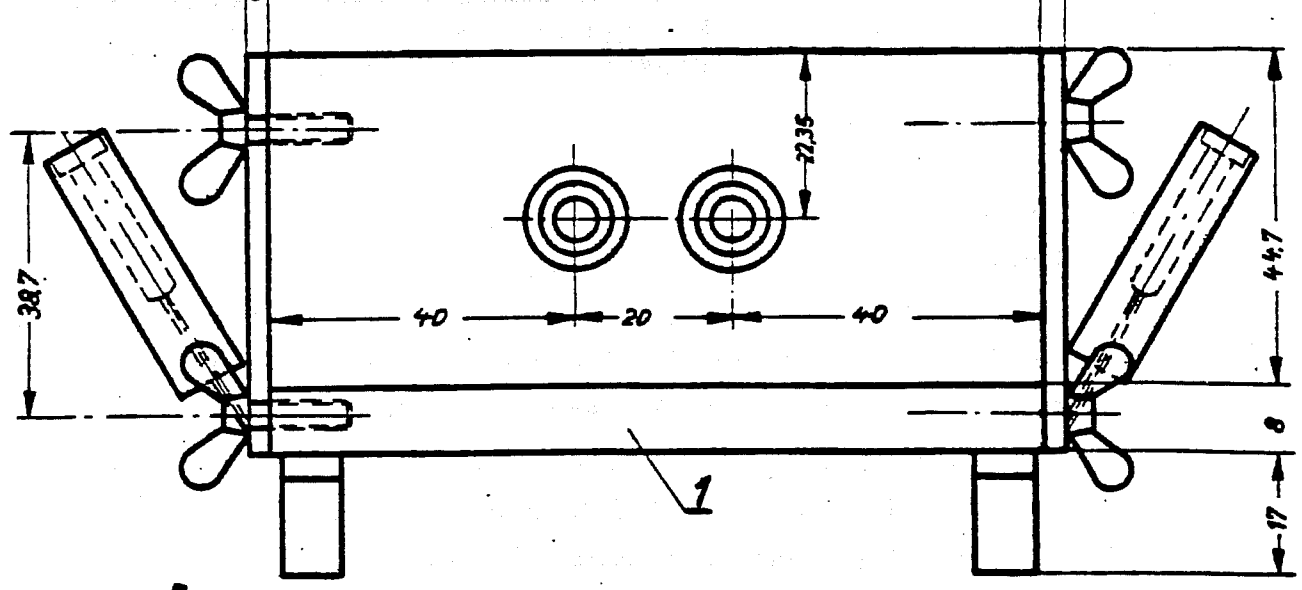
Prinzip:

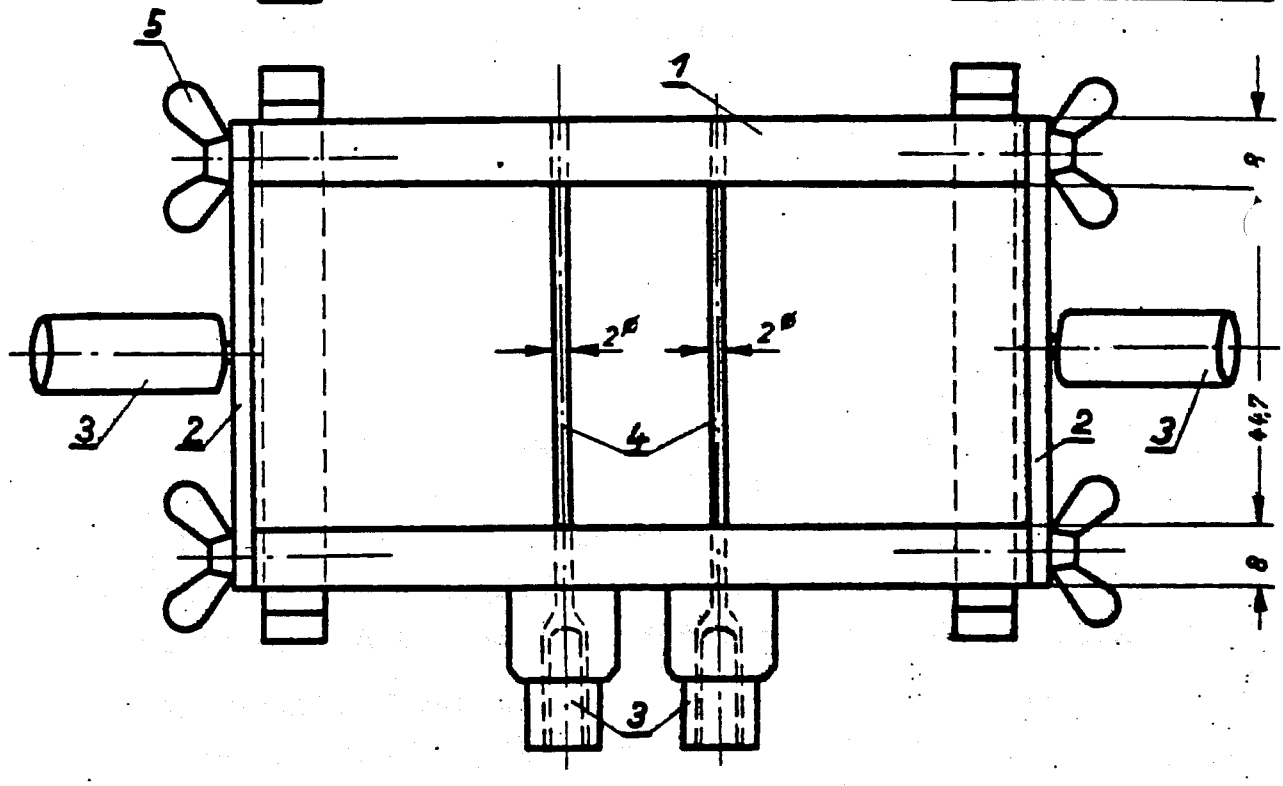
Die Messung des spezifischen Bodenwiderstandes einer entnommenen Bodenprobe erfolgt in der Bodenwiderstandsmeßzelle ebenfalls durch eine 4-Elektrodenwiderstandsmessung, wobei jedoch durch Einbringen in einen Meßkasten eine berechenbare homogene Stromverteilung erreicht werden kann. Durch das Einbringen der Probe in die Meßzelle wird der ursprüngliche Bodenzusammenhang gestört. Bei der 4-poligen Messung können jedoch die Übergangswiderstände an den Flächenelektroden ausgeschaltet werden, so daß auch bei nichtbindigen Böden wenigstens die Größenordnung des spezifischen Bodenwiderstandes gemessen werden kann. Falls nur sehr wenig Boden zur Verfügung steht, kann ein bindiger Boden auch in einer kleineren 2-poligen Meßzelle mit einer normalen Wechselstrommeßbrücke bestimmt werden.

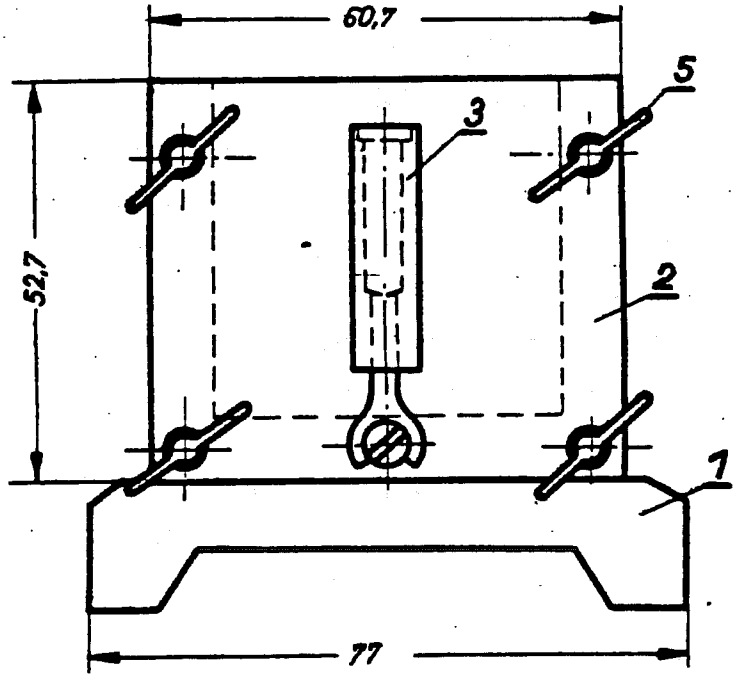
Ausführung:

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes von entnommenen Bodenproben wird in der in Bild 1 gezeigten Bodenmeßzelle vorgenommen. Die beiden Plattenelektroden 2 aus nichtrostendem Stahl sind von außen abnehmbar mit Flügelschrauben befestigt. Dadurch kann die Bodenprobe leicht aus der Meßzelle entfernt werden.

Der naturfeuchte Boden wird nach dem Einfüllen in die Meßzelle so stark angedrückt, daß er nach Möglichkeit dieselbe Verdichtung erhält, wie sie vor der Probeentnahme im Boden vorlag. Eine Belastung von 1 kp $\cdot cm^{-2}$ auf die Oberfläche der Bodenmeßzelle entspricht etwa dem Gewicht einer Bodensäule von 1,2 m Höhe. Besonders bei nichtbindigen Böden liegt eine starke Druckabhängigkeit vor, so daß durch die Messung nur die Größenordnung des spezifischen Bodenwiderstandes ermittelt werden kann. Es ist darauf zu achten, daß die aus isolierendem Material bestehende Belastungsplatte gerade mit dem oberen Rand der Meßzelle abschließt. Die Spannungsmessung an den beiden inneren Sonden muß hochohmig oder durch Kompensation erfolgen, um das homogene Feld nicht zu stören. Falls nur sehr wenig Boden für die Messung zur Verfügung steht, kann der Bodenwiderstand auch in einer kleineren Meßzelle, ohne innere Elektroden, mit einer zweipoligen Wechselstrommeßbrücke bestimmt werden.







5	Flügelschrauben M3
4	Sonden
3	Anschlussbuchsen
2	Elektroden
1	Mipolam 8mm

Bodenmeßzelle

Bild 1

Bild 1 Bodenmeßzelle (nach [1.0 2.3])

1.02.3 Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes in der Bodenwiderstandsmeßzelle.

Berechnung:

Beträgt die Größe der Innenflächen der Elektrodenplatten F cm^2, der Abstand der beiden Innensonden l cm und der gemessene Widerstand R Ω, so ist der spezifische Widerstand

$$\varrho = \frac{F}{l} \cdot R$$

Da $\frac{F}{l}$ für jede Meßzelle konstant bleibt, ergibt sich

$$\frac{F}{l} = f$$

$$\varrho = f \cdot R$$

Ist wie in Bild 1 die Innenfläche der Elektrodenplatten F = 4,47 · 4,47 cm = 20 cm^2 und der Abstand l = 2 cm, so ergibt sich

$$f = \frac{20}{2} = 10$$

$$\varrho = 10\ R \quad \Omega\ .\ cm$$

Die Bodentemperatur ist in der Meßzelle zu messen und anzugeben. Zur Umrechnung bei Temperatursteigerungen kann mit einer Widerstandsabnahme von 2,5 % pro °C gerechnet werden (Bezugstemperatur 25°C).

1.03 Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert)

Zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, besser Wasserstoffaktivität genannt, bzw. des pH-Wertes kommt für die Bodenuntersuchung nur das elektrometrische Verfahren in Betracht, da die Farbindikatoren und vor allem die Indikatorpapiere zu ungenaue Werte liefern. Als Bezugselektrode wird vorzugsweise die gesättigte Kalomelelektrode und als Meßelektrode die Glaselektrode verwendet. Die Glaselektrode besitzt gegenüber anderen Meßelektroden, wie der früher gebräuchlichen Chinhydron- oder Antimonelektrode, den Vorteil, dass sie als einzige völlig unempfindlich gegen reduzierende und oxydierende Substanzen ist, da der potentialbestimmende Prozess an ihrer Oberfläche kein Redoxvorgang ist, sondern durch Diffusions- und Phasengrenzvorgänge bedingt wird.
Die Potentialeinstellung erfolgt bei der Glaselektrode im Gegensatz zu den übrigen Meßelektroden auch in ungepufferten Systemen schnell und reproduzierbar.
Für die Bestimmung werden Röhrenvoltmeter mit einem Eingangswiderstand von etwa $10^{12}\Omega$ verwendet. Das Ergebnis wird als pH-Einheit mit einer Dezimalen angegeben. Die Bestimmung kann sowohl an entnommenen Bodenproben wie auch an Ort und Stelle im Erdboden durchgeführt werden. Die Elektrodensysteme sind vor jeder Messung oder jeder Meßserie mit Lösungen bekannter pH-Werte zu eichen.

<u>Lösungen zur Kontrolle der Meßelektrodenkette.</u>

<u>pH = 2</u>

347,0 ml 0,1 n Salzsäure
30,6 ml 1,0 n Natronlauge
3,2142 g Citronensäure $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
mit Wasser auf 500 ml auffüllen.

<u>pH = 4,62 (Standardacetatlösung)</u>

50 ml 1,0 n Natronlauge
100 ml 1,0 n Essigsäure
350 ml Wasser

<u>pH = 7</u>

3,634 g Dinatriumhydrogenphosphat $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$
1,761 g Kaliumdihydrogenphosphat KH_2PO_4
mit Wasser auf 500 ml auffüllen.

<u>pH = 8</u>

5,754 g Dinatriumphosphat $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$
0,141 g Kaliumdihydrogenphosphat KH_2PO_4
mit Wasser auf 500 ml auffüllen.

1.03 Wasserstoffionenkonzentration (p_H-Wert)

Weitere Lösungen siehe: Küster, F.W., A.Thiel und K.Fischbeck Logarithmische Rechentafeln, 74-83. Aufl.Verlag W.DeGruyter u. Co., Berlin 1958, S. 146/48

Schrifttum

1.) Jörgensen,H. "Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration". Wiss.Forschungsberichte naturwiss. Reihe Bd. 34. Verlag Th.Steinkopff, Dresden und Leipzig 1935.

2.) Kordatzki,W. "Taschenbuch der praktischen p_H-Messung". 4.Aufl.Verlag R.Müller und Steinicke, München 1949.

3.) Kratz,L. "Die Glaselektrode und ihre Anwendung".Wiss.Forschungsberichte naturwiss.Reihe Bd.59.Verlag D.Steinkopff, Frankfurt 1950.

4.) Corrosie Commissie II "Redoxpotential en Bodemagressiviteit" Circulaire 3. Corrosie Inst. TNO,Delft 1952

5.) Bates,R.G. "Electrometric pH Determination",J.Wiley & Sons,Inc., New York, 1958, S. 204-206.

6.) Ives,J.G.und G.J.Janz "Reference Electrodes,Theory and Practice", Academic Press New York und London, 1961, S.145 ff.

7.) Fricke,H.K. "Eine neue Bezugs- und Ableit-elektrode für Glaselektroden-Meßketten". DECHEMA-Monographien 43. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1962.

8.) Schwabe, K. pH Fibel VEB Verlag Technik Berlin 1958

9.) Schwabe, K. Fortschritte der pH Meßtechnik VEB Verlag Technik Berlin 1958

1.03 Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert)

1.03.1 Die Bestimmung des pH-Wertes entnommener Bodenproben.

Bodenproben mit einem Wassergehalt unter 40 % werden im Verhältnis 1 Teil Boden mit 2 Teilen Wasser vermischt. Böden mit höherem Wassergehalt, beispielsweise Schlammböden und Schlick, werden im Anlieferungszustand verwendet. Jedenfalls soll der Boden in strengflüssiger Konsistenz vorliegen. Zur Bestimmung des pH-Wertes werden die hierfür üblichen Geräte benutzt.

1.03.2 Die Bestimmung des pH-Wertes im Erdboden

Zur Bestimmung des pH-Wertes im Erdboden wird eine Einstab-Messkette verwendet,die am Ende eines langen Kunststoffrohres die Mess- und Bezugselektrode vereinigt. Durch eine mehrfach geschlitzte Spitze aus nichtrostendem Stahl wird die Glaselektrode beim Einstecken in den Boden weitgehend geschützt. Mit einem Erdbohrer wird bis etwa 10 cm vor der gewünschten Tiefe vorgebohrt,alsdann wird die Einstabelektrode eingeführt und leicht drehend in den Boden eingedrückt. Bei sehr trockenen Böden wird der Bohrgrund vor Einführen der Stabelektrode mit Wasser angefeuchtet.

Während des Transportes werden die Elektroden mit einer Gummikappe,die mit Wasser oder besser mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllt ist,versehen; bei längerer Lagerung ist Kaliumchloridlösung zu nehmen.

Durch Verwendung von Einstabelektroden,die neben der Glas- und der Kalomelelektrode noch eine Platinelektrode besitzen, ist es möglich,durch Umschaltung auch das Redoxpotential, [1.04], zu messen.

1.04 Redoxpotential bzw. rH-Wert

Das Redoxpotential (Reduktions-Oxydationspotential) wird als Potential einer unangreifbaren Elektrode, meist Platin, bezogen auf di Normalwasserstoffelektrode, gemessen. Als Bezugselektrode wird pra tisch eine gesättigte Kalomelelektrode verwendet. Da das Reduktion bzw. Oxydationsvermögen eines Systems von der Temperatur und der Wasserstoffaktivität abhängig ist, müssen pH-Wert und Temperatur des Bodens bei der Messung berücksichtigt werden.

Redoxsyteme, die nur in geringer Konzentration vorliegen, benötigen bis zur konstanten Potentialeinstellung lange Zeiträume, manchmal mehrere Stunden, wobei es fraglich ist, ob der Wert bei Wiederholung der Messung reproduzierbar ist, weil sich das Redoxsystem durch äußere Einflüsse, wie durch Aufnahme von Luftsauer - stoff, verändert hat. Störungen durch Luftsauerstoff können weitgehend durch Verwendung von Platinelektroden mit blanker Oberfläche verhindert werden, da an solchen Oberflächen die Adsorption von Gasen sehr stark behindert ist. Auf alle Fälle ist besonders bei reduzierenden Systemen der Luftzutritt auszuschalten. Durch Schwefelwasserstoff kann eine Vergiftung der Platinelektrode eintreten, die zu erheblichen Fehlmessungen führt. Alsdann ist die Platinelektrode nacheinander in einem synthetischen Waschmittel, 10%iger Wasserstoffperoxidlösung und Wasser zu reinigen.
Um Polarisationserscheinungen zu verhindern, sollen die Redoxpotentiale mit Voltmetern mit einem Eingangswiderstand $> 10^8 \Omega$ gemessen werden. Die Meßkette muß vor jeder Messung bzw. Meßserie mi Lösungen bekannter Redoxpotentiale überprüft werden. Um die Bezugselektrode vor Austrocknung zu schützen, ist sie in konz. Kaliumchloridlösung aufzubewahren; beim Transport kann ein Beutel mit Kaliumchlorid überzogen werden. Das Redoxpotential wird in mV, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, unter Angabe des pH-Wertes und der Temperatur angegeben.
Neben dem Redoxpotential ist der Begriff des rH-Wertes vorgeschlagen worden, der eine vom pH-Wert unabhängige Größe für das Reduktions-Oxydationsvermögen eines Systems darstellt. In Analogie zum pH-Wert ist der rH-Wert als der negative dekadische Logarithmus des Wasserstoffdruckes aufzufassen, mit dem die Platinelektrode beladen sein müßte, um eine der Lösung entsprechende Reduktionswirkung auszuüben.
Der Begriff des rH-Wertes hat sich jedoch bisher besonders in der Korrosionschemie kaum durchgesetzt.

1.04 Redoxpotential bzw. rH-Wert

Die Bestimmung des Redoxpotentials kann sowohl an entnommenen Proben, die jedoch, um eine Berührung mit Luftsauerstoff zu verhindern, unter besonderen Vorsichtsmassnahmen zu entnehmen und zu transportieren sind, sowie an Ort und Stelle durchgeführt werden.

Berechnung:

Das gemessene Potential, bezogen auf die gesättigte Kalomelelektrode, wird wie folgt auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet:

$$E_{Redox/H_2} = E_{Redox/ges.Kal.} + E_{ges.Kal./H_2} \, [mV]$$

Das Potential der gesättigten Kalomelelektrode, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, beträgt bei 25°C

$$E_{ges.Kal./H_2} = 241{,}2 \text{ mV}$$

Der Temperaturkoeffizient ist:

$$\frac{dE}{dt} = \pm 0{,}76 \text{ mV/°C}$$

$$E_{25} = E_t - 0{,}76 \, (t-25) \text{ mV}$$

Bei Redoxpot-entialen ist stets der pH-Wert anzugeben. Da das Redoxpotential für jede pH-Einheit um 59 mV erhöht bzw. erniedrigt wird, läßt sich das Redoxpotential für pH= 7 wie folgt berechnen:

$$E_{Redox/pH\ 7} = E_{Redox/H_2} + 59 \, (pH-7) \, [mV]$$

Der rH-Wert errechnet sich nach der Nernst'schen Gleichung wie folgt:

$$rH = \frac{10{,}087 \cdot E_{Redox/H_2}}{273 + t} + 2 \text{ pH}$$

1.04 Redoxpotential bzw. rH-Wert

Lösungen zur Kontrolle der Messelektrodenkette.

1. Gesättigte Kaliumdichromatlösung, die mit Schwefelsäure auf pH 2,0 eingestellt wird.

2. Standardacetatlösung, mit Chinhydron gesättigt, pH 4,62

   50 ml 1,0 n Natronlauge
   100 ml 1,0 n Essigsäure
   350 ml Wasser
   Die für die Kontrolle zu verwendende Menge wird jeweils vor Gebrauch mit Chinhydron gesättigt, wozu eine Messerspitze reicht.

   Es kann jede Pufferlösung im Bereich pH 2,0 - 6,0, mit Chinhydron gesättigt, verwendet werden. Der rH-Wert dieser Lösungen beträgt 24,0 .Das Redoxpotential ist vom jeweiligen pH-Wert abhängig.

3. Gesättigte Lösung von Schwefeldioxid in Wasser, die mit Natronlauge auf pH 6,0 eingestellt wird.

Lösung	t	$U_{Redox/ges.Kal.}$ mV	U_{Redox/H_2} mV	rH
1	18°	+590 bei pH 2,0	+837 bei pH 2,0	33,0
2	18°	+179 bei pH 4,62	+426 bei pH 4,62	24,0
3	18°	-102 bei pH 6,0	+144 bei pH 6,0	17,0

Schrifttum

1.) Clark, W. M. und B. Cohen "Untersuchung der theoretischen Beziehungen zwischen Reduktionspotential und pH." Publ. Health Reports 38, 666 (1923); Chem. Zbl. 100 (1929) II, 3151.

2.) Kordatzki, W. "Einführung in die rH-Messung". Selbstverlag F. M. Lautenschläger, München.

3.) Michaelis, L. "Oxydations-Reduktionspotentiale". Berlin, Springer, 1933.

4.) Corrosie Commissie II "Redoxpotential en Bodemagressiviteit" Circulaire 3. Corrosie Inst. TNO, Delft, 1952.

5.) Kalauch, C. "Redoxpotential-, rH-Messung". Die Pharmazie 9 (1954) 634/42.

6.) Deuber, C. und G. Deuber "The Development of the Redox Probe". Corrosion, Prevention and Control 4 (1957) Heft 2, S. 51/56.

1.04 Redoxpotential bzw. rH-Wert

1.04.1 Bestimmung des Redoxpotentials an entnommenen Proben.

Die Bestimmung ist wegen der Probeentnahme nur bei bindigen Böden möglich.
Zur Probeentnahme wird mit einem Handbohrer ein Loch bis etwa 20 cm oberhalb der zu entnehmenden Stelle vorgebohrt. Alsdann wird das in Bild 1 gezeigte Gerät in das Bohrloch eingeführt und durch Drehen oder durch Hammerschläge weitere 20 cm tief eingebracht. Sodann wird das im unteren Teil mit Boden gefüllte Gerät gehoben, der Stahlnippel von der Führungsstange abgedreht und die Bodenoberfläche an den Nippelenden vollkommen glatt geschnitten. In zwei Deckel, deren innerer Durchmesser etwa 2 cm grösser als der äussere Durchmesser des Nippels ist, wird geschmolzenes Paraffin eingebracht. Nunmehr wird ein Nippelende in einen Deckel eingetaucht, wobei das Paraffin bis zum Deckelrand hochsteigen soll. Nach Erstarren des Paraffins wird das andere Nippelende ebenso verschlossen. Um die Bodenprobe nicht unnötig zu erwärmen, ist ein Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 50-60° zu wählen. Die Entnahme ungestörter Proben kann auch nach DIN 4021 vorgenommen werden. Unmittelbar vor Ausführung der Messung wird ein Deckel durch leichtes Erwärmen und Drehen entfernt, die Paraffinschicht abgeschnitten und die Elektroden möglichst tief in die Bodenprobe eingeführt, wobei die Randzone zu meiden ist. Es ist zu empfehlen, mindestens 3 Messungen durch Versetzen der Elektroden durchzuführen. Zur Messung kann auch die nachstehend beschriebene Elektrodenanordnung Bild 4, verwendet werden. Alsdann wird der zweite Deckel entfernt und auch von dieser Seite aus mindestens 3 Messungen durchgeführt. Um Luftsauerstoffeinflüsse auszuschalten, müssen die Messungen unmittelbar nach Öffnen der Proben durchgeführt werden.

Die Corrosie Commissie II schlägt ein etwas anderes Verfahren zur Probeentnahme vor, welches die Bilder 2 bis 4 veranschaulichen.
Die Messungen werden nach Entfernen des Stopfens im Becherglas durchgeführt, indem die Elektroden, die sich in einem dichtpassenden Gummistopfen befinden, mit dem Gummistopfen eingebracht werden. Die beiden Messelektroden gestatten zwei Messungen, ohne die Lage des Stopfens zu verändern.

Die so entnommenen Proben werden auch zur Bestimmung ~~der verschiedenen Schwefelverbindungen~~ des Schwefelwasserstoffs und der Sulfide [1.08] und der sulfatreduzierenden Bakterien [2.12] verwendet.

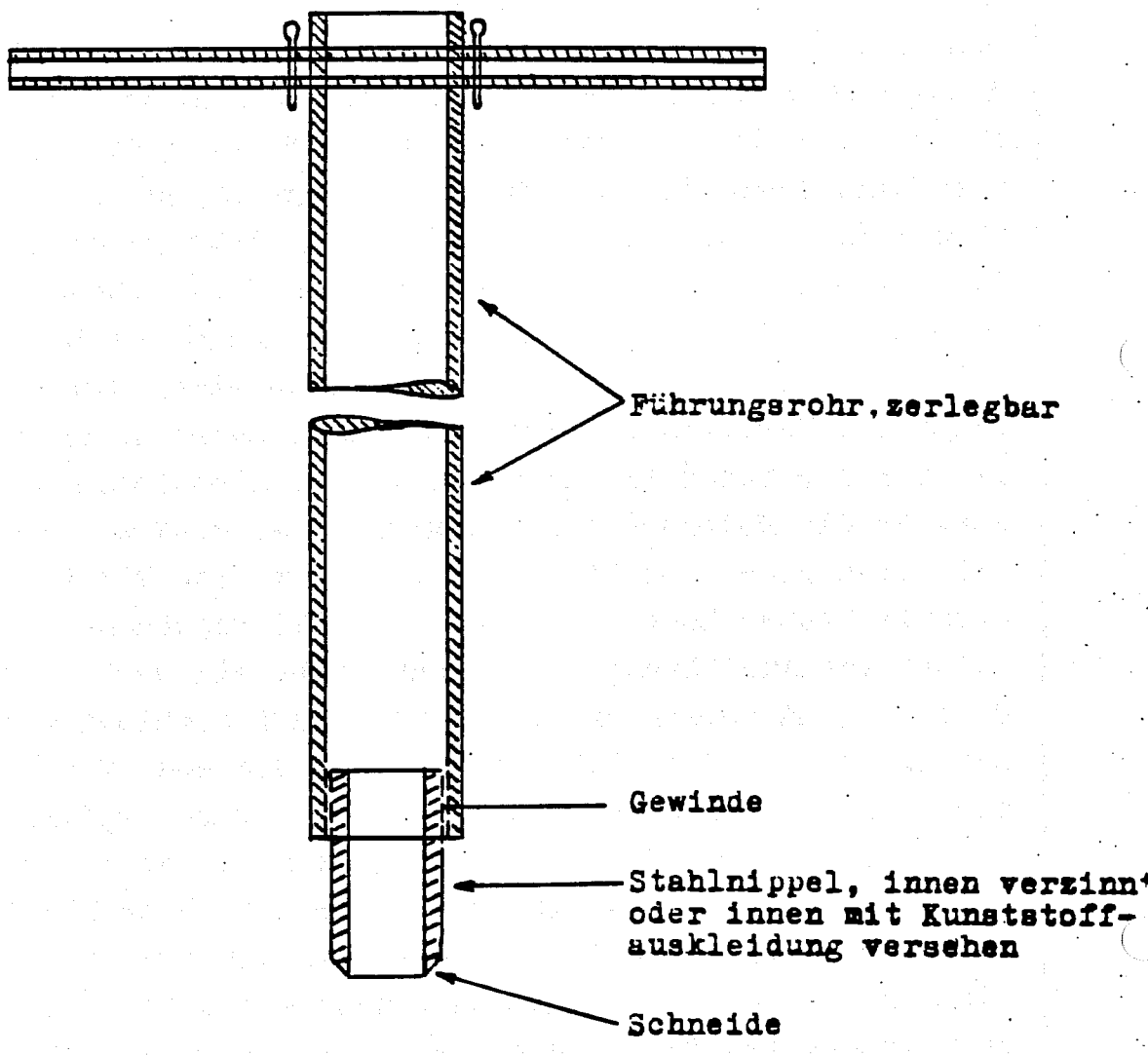
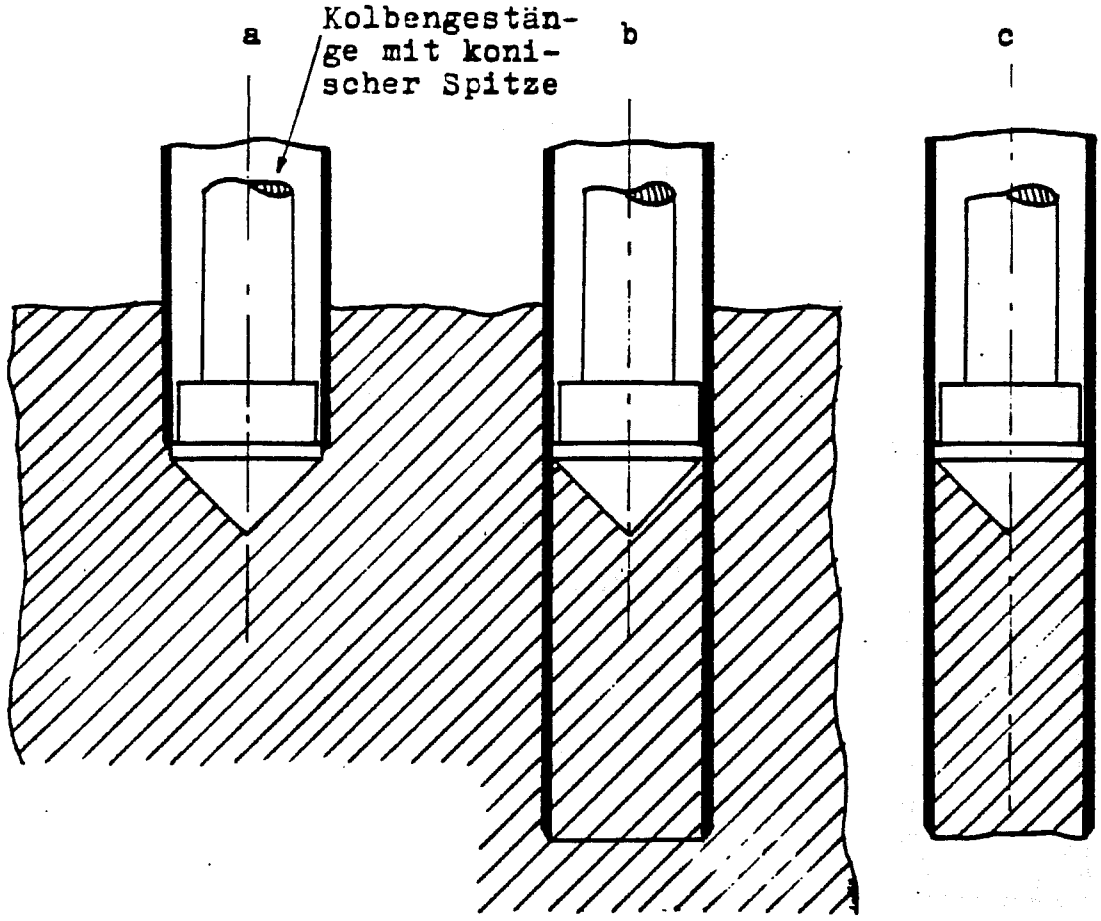


Bild 1 Bohrgerät zur Entnahme ungestörter Proben.
[1.04.1]

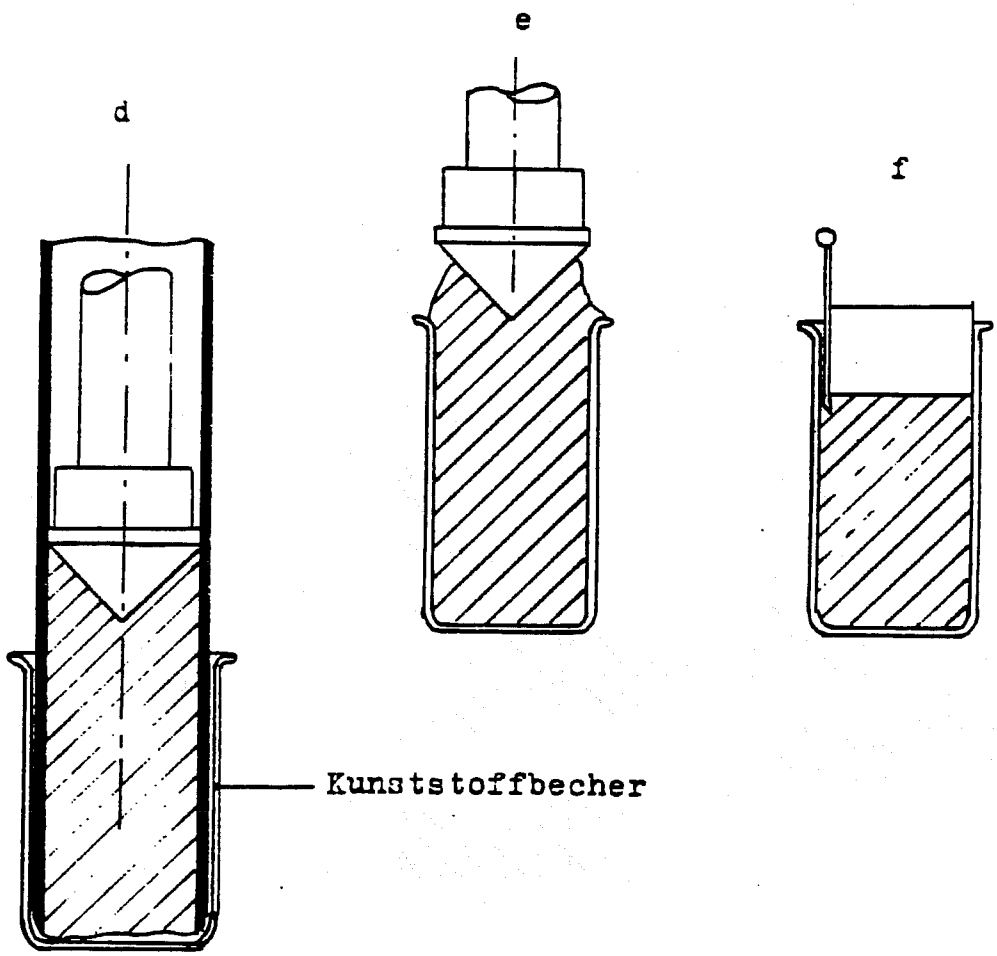


a Rohr mit feststehendem Kolben in das vorgebohrte Loch einführen und durch den Konus den Boden andrücken.

b In gewünschter Tiefe Kolben lösen und Rohr eintreiben.

c Rohr und Kolben aus dem Boden ziehen.

Bild 2 Entnahme ungestörter Proben [1.04.1]
(nach Corrosie Commissie II)



d Über das Rohrende wird ein Kunststoffbecher gestülpt.

e Boden durch Drücken des Kolbens und Ziehen des Rohres in den Kunststoffbecher überführen, wobei darauf zu achten ist, dass die Luft im Zwischenraum vollständig entweicht.

f Nach Entfernen des überschüssigen Bodens wird das Gefäss mit einem Gummistopfen verschlossen, wobei ein Stift eingesetzt wird, um ein vollständiges Entweichen der Luft zwischen Stopfen und Boden zu ermöglichen. Wenn der Stopfen auf dem Boden aufliegt, wird der Stift herausgezogen.

Bild 3 Entnahme ungestörter Proben [1.04.1]
(nach Corrosie Commissie II)

1.04 Redoxpotential bzw. rH-Wert

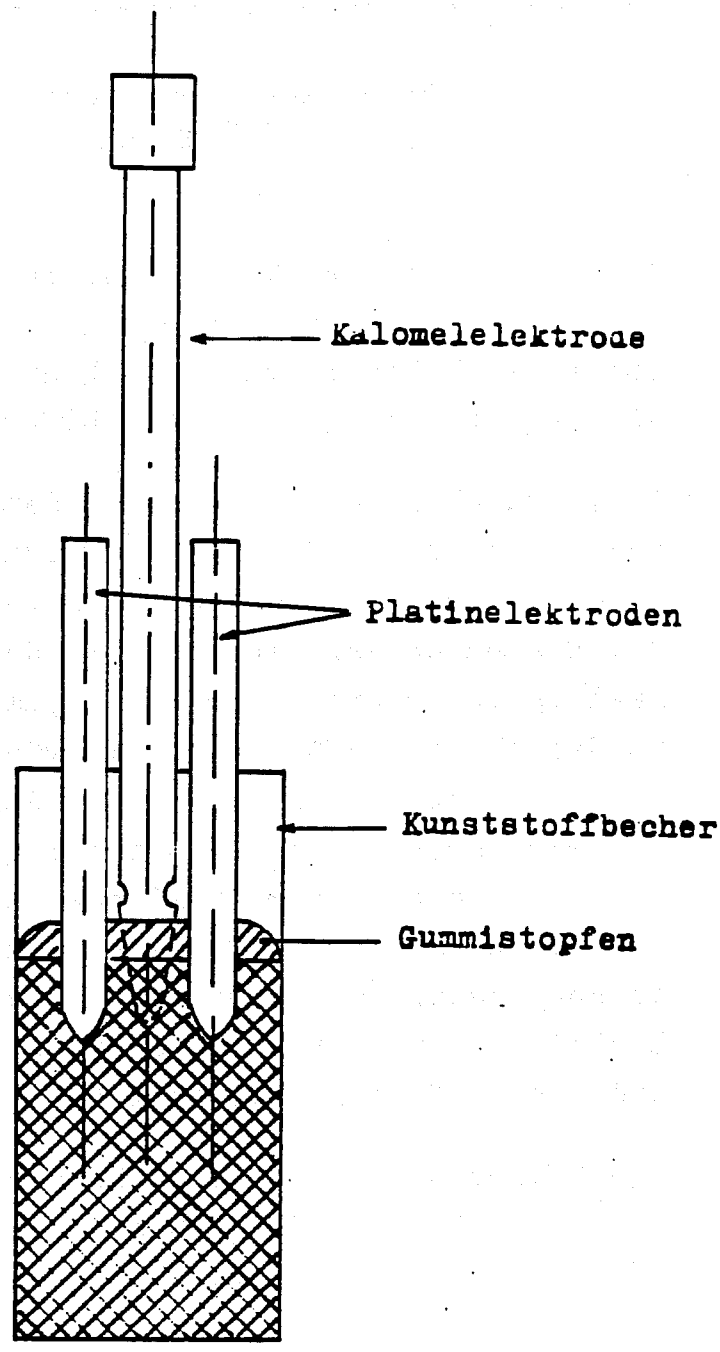


Bild 4 : Elektrodenanordnung [1.04.1]
(nach Corrosie Commissie II)

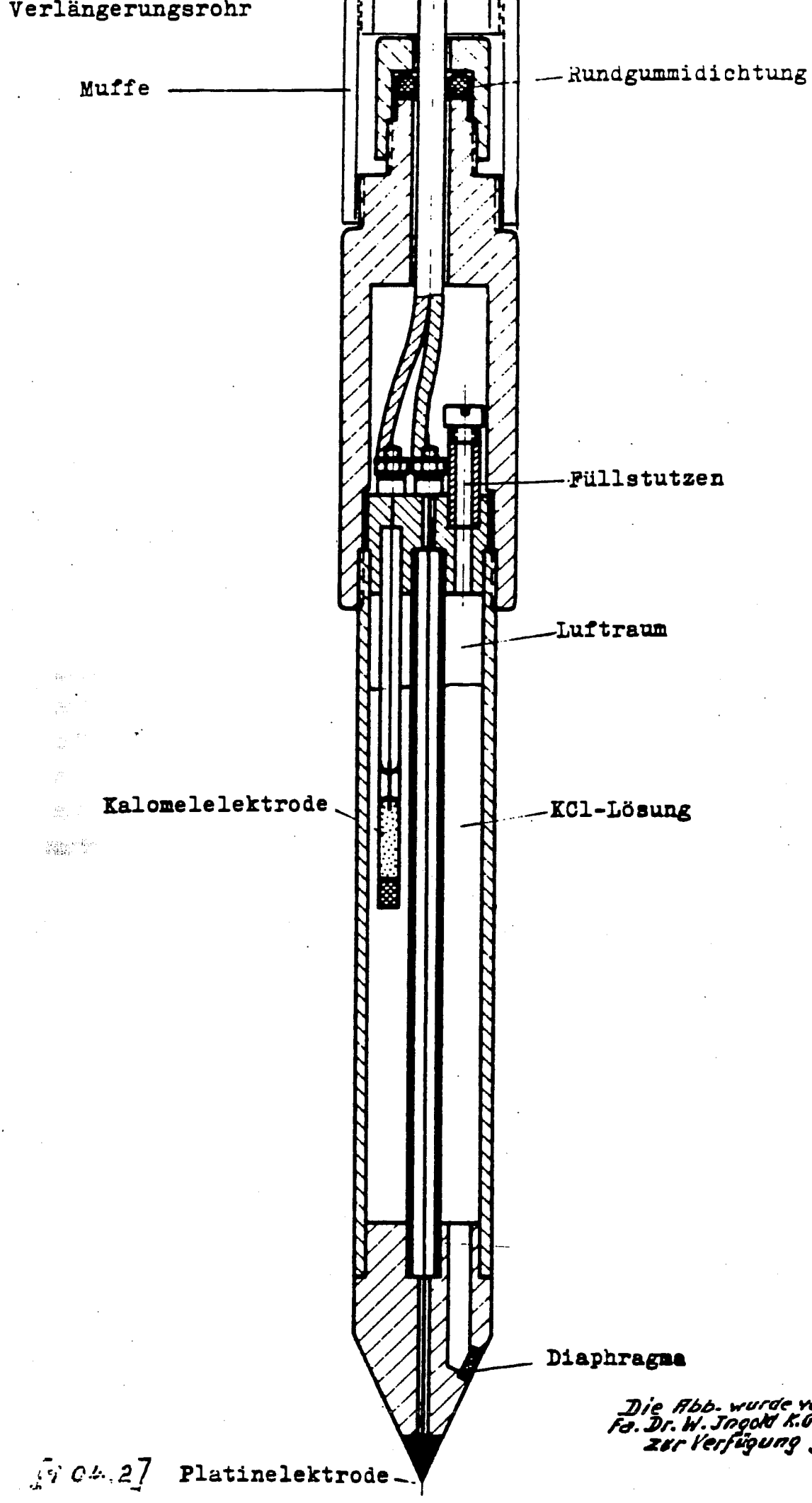
1.04 Redoxpotential bzw. rH-Wert

1.04.2 Bestimmung des Redoxpotentials an Ort und Stelle

Zur Bestimmung des Redoxpotentials an Ort und Stelle wird eine Einstabelektrode, bestehend aus einer konischen Platinspitze und einer Kalomelelektrode, benutzt, Bild 1, die an einem Führungsrohr aus Kunststoff befestigt ist.

Beim Ausheben des Bohrers ist darauf zu achten, dass möglichst wenig lockerer Boden ins Bohrloch zurückfällt, damit die Elektrode in den ungestörten Boden eingestochen werden kann. Vor dem Einführen der Elektrode in den Boden wird die Elektrode kräftig senkrecht geschleudert, um evtl. vorhandene Luftblasen in den oberen Luftraum zu befördern. Um, durch Temperatureinflüsse bedingt, ein Eindringen der Luft in die Kalomelhalbzelle zu verhindern, ist die Elektrode stets senkrecht aufzubewahren und zu transportieren. Soll, was zu empfehlen ist, auch der pH-Wert an Ort und Stelle bestimmt werden, so ist die Redoxpotentialmessung zuerst durchzuführen. Nach Entfernung der hierfür benötigten Einstabelektrode wird der Bohrgrund angefeuchtet und die pH-Messung durchgeführt.

Durch Verwendung von Einstabelektroden, die neben der Platin- und Kalomelelektrode noch eine Glaselektrode besitzen, ist es möglich, durch Umschaltung auch den pH-Wert, [1.03] zu bestimmen.



Die Abb. wurde von der Fa. Dr. W. Ingold K.G. Frankfurt/M. zur Verfügung gestellt

Fig 04.27

1.05 Bestimmung des Wassergehaltes und der Trockensubstanz.

Prinzip :

Nach dem Schrifttum wird der Wassergehalt entweder auf das Gesamtgewicht, also auf das Gewicht des feuchten Erdbodens, oder auf das Trockengewicht bezogen. Der Wassergehalt bezogen auf das Gesamtgewicht wird mit W_G bezeichnet; er entspricht also dem Wassergehalt des feuchten Bodens. Aus der Differenz dieses Wassergehaltes zu 100 ergibt sich der Gehalt an Trockensubstanz, ebenfalls bezogen auf feuchten Boden. Die Trockensubstanz, errechnet aus dem Wassergehalt bezogen auf das Gesamtgewicht, W_G, wird für die Einwaage zur Herstellung des wässrigen Bodenauszuges [3.01] berücksichtigt.

Nach DIN 4016, Blatt 1, sowie nach dem bautechnischen Schrifttum ist auch der Begriff Wassergehalt bezogen auf das Trockengewicht, bezeichnet W_T, gebräuchlich. Der Wassergehalt bezogen auf das Trockengewicht wird also auf 100 % trockenen Bodens bezogen; dieser Wassergehalt wird nach DIN 4016, Blatt 3, bei der Bestimmung der Fliessgrenze und der Plastizitäts- oder Ausrollgrenze [2.01] und [2.02] zugrundegelegt.

Es ist stets anzugeben, ob der Wassergehalt auf Gesamtgewicht oder auf Trockengewicht bezogen ist.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird der Boden bei einer Temperatur von 105° getrocknet. Die Menge des gebundenen Wassers wird beim Trocknen bei 105° nicht erfasst.

Ausführung :

Etwa 5 g Boden werden in einen Porzellantiegel oder in ein Veraschungsschälchen eingewogen und im Trockenschrank 2 Stunden auf 105° erhitzt. Alsdann wird die Probe nach dem Erkalten im Exsikkator ausgewogen und nochmals 1 Stunde bei 105° erhitzt. Das Trocknen wird solange fortgesetzt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Berechnung :

Wassergehalt bezogen auf das Gesamtgewicht.

Es sei

Einwaage an feuchtem Boden = E g

Verlust bei Gewichtskonstanz = V g

dann ist

$$\text{Wassergehalt } W_G = \frac{V \cdot 100}{E} \%$$

1.05. Bestimmung des Wassergehaltes und der Trockensubstanz

Der Gehalt an Trockensubstanz beträgt:

$$\text{Trockensubstanz} = 100 - W_G \ \%$$

Wassergehalt bezogen auf das Trockengewicht

Es sei:

Einwaage an feuchtem Boden = E g

Rückstand nach dem Trocknen = R g

so ist

$$\text{Wassergehalt } W_T = \frac{(E - R) \cdot 100}{R} \ \%$$

Für die Umrechnung von W_G in W_T und umgekehrt gilt:

$$W_G = \frac{100 \cdot W_T}{100 + W_T} \ \%$$

$$W_T = \frac{100 \cdot W_G}{100 - W_G} \ \%$$

Für die Ermittlung von W_G und W_T und umgekehrt kann die graphisch Darstellung, Bild 1, benutzt werden.

Schrifttum

DIN 4016, Blatt 1, Entwurf Januar 1958 : Baugrund. Untersuchung von Bodenproben. Richtlinien für die Bestimmung des Wassergehaltes.

Tiedemann, B.: Über Bodenuntersuchungen bei Entwurf und Ausführung von Ingenieurbauten. Verlag W.Ernst & Sohn, Berlin 1941.

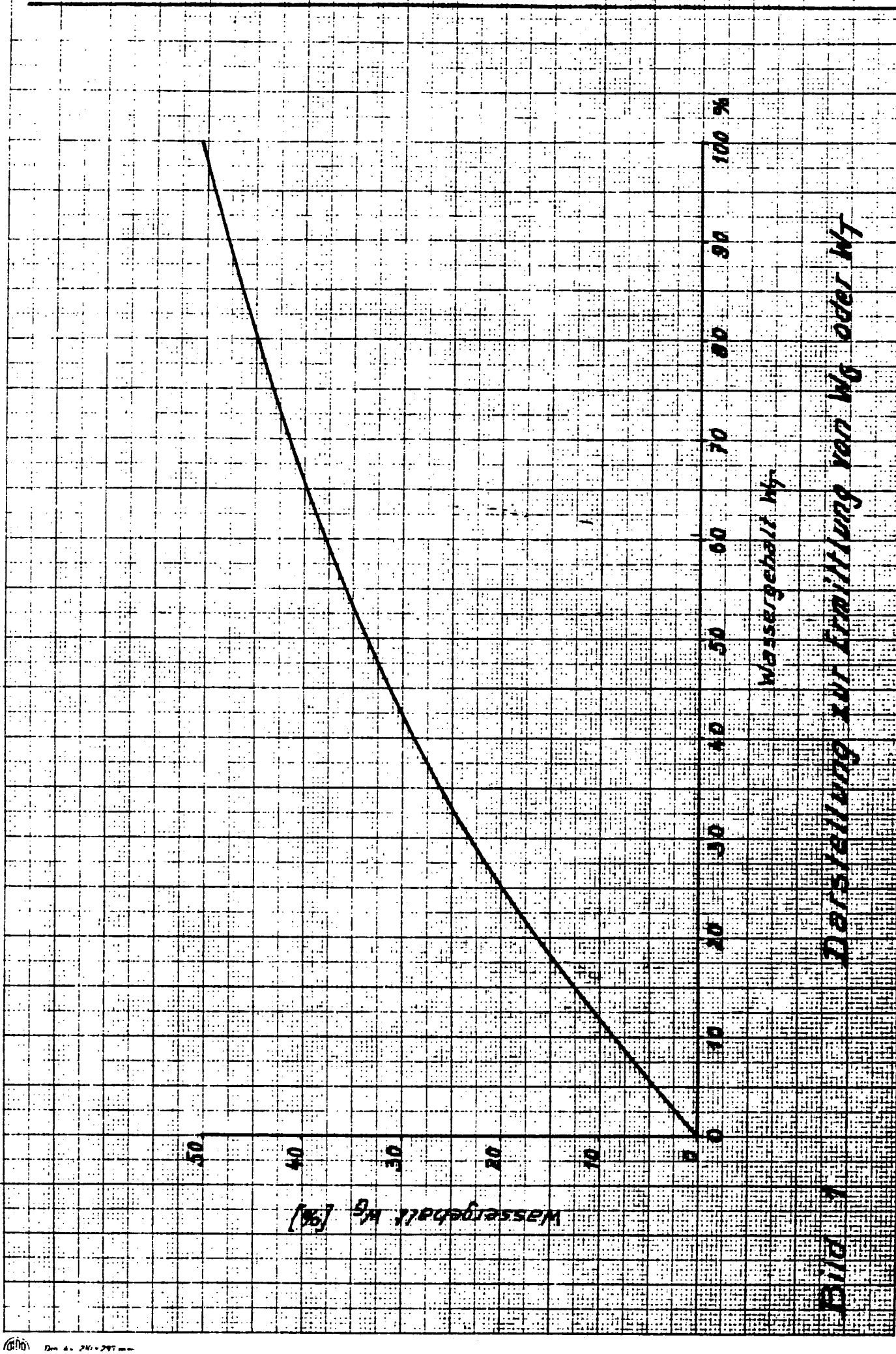


Bild 1 Darstellung zur Ermittlung von W_G oder W_T

1.06 Bestimmung der Wasserkapazität

Prinzip:

Unter Wasserkapazität wird die Wassermenge verstanden, die ein Boden bis zur Sättigung aufnehmen kann.
Zur Bestimmung der Wasserkapazität sind eine Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden [1], und zwar Feldverfahren [2] mit dem gewachsenen Boden [2 - 5] sowie Verfahren mit entnommenen Proben [1,6]. Alle Verfahren liefern zwar, für sich betrachtet, vergleichbare Resultate, jedoch treten größere Abweichungen auf, wenn die Ergebnisse nach den verschiedenen Verfahren miteinander verglichen werden.

Nach dem im nachfolgenden beschriebenen Verfahren wird die entnommene Bodenprobe mit Wasser im Überschuß versetzt und das überschüssige Wasser durch Filtration entfernt. Das Verfahren liefert durch den beim Durchkneten des Bodens erreichten hohen Auflockerungzustand des Bodens die höchsten Werte, weshalb im Vergleich zu den anderen Verfahren die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Werte auch als größte oder volle Wasserkapazität bezeichnet werden. Andererseits ist die Durchführung sehr einfach, und es werden gut vergleichbare Werte erhalten.
Wie bei der Bestimmung des Wassergehaltes und der Trockensubstanz [1.05] erwähnt, ist auch hier zwischen dem Begriff Wasserkapazität zum Gesamtgewicht, K_G, bezogen auf feuchten Boden, und Wasserkapazität zum Trockengewicht, K_T, bezogen auf 100 % trockenen Boden, zu unterscheiden. Es muß daher angegeben werden, ob die Wasserkapazität auf Gesamtgewicht oder auf Trockengewicht bezogen ist.

Ausführung:

Etwa 5 g Boden werden in einem Mörser mit soviel Wasser versetzt, daß beim Anteigen des Bodens ein Überschuß an Wasser verbleibt, der nicht mehr vom Boden aufgenommen wird. Homogene Ton- und Lehmböden werden vorteilhaft mit einem Pistill verrieben und mit einem Spatel geknetet, bis der Boden flüssig und gleichmäßig ist; Sand- und sandige Böden werden lediglich mit einem Spatel durchgearbeitet, um eine Kornzerkleinerung zu vermeiden. Von dem so behandelten Boden wird soviel wie möglich auf ein in einem Trichter eingelegtes angefeuchtetes Filter gebracht. Der Boden bleibt solange auf dem Filter, bis das überschüssige Wasser abgetropft ist,

1.06 Bestimmung der 'Wasserkapazität

was selbst bei stark bindigen Böden höchstens 5 Stunden dauert. Um dem Verdunsten des Wassers während dieser Zeit vorzubeugen, wird der Trichter mit einer umgestülpten Glasschale bedeckt. Nach Ablauf des überschüssigen Wassers wird eine Bodenprobe dem Filter entnommen und hierin der Wassergehalt nach [1.05] bestimmt. Der so ermittelte Wassergehalt wird als Wasserkapazität angegeben.

Berechnung:

Wasserkapazität zum Gesamtgewicht :

Es sei

Einwaage an wassergesättigtem Boden	E g
Wasserverlust bei Gewichtskonstanz	V g

dann ist

$$\text{Wasserkapazität } K_G = \frac{V \cdot 100}{E} \%$$

Wasserkapazität zum Trockengewicht :

Es sei

Einwaage an wassergesättigtem Boden	E g
Trockenrückstand	R g

so ist

$$\text{Wasserkapazität } K_T = \frac{(E - R) \cdot 100}{R} \%$$

Für die Umrechnung von K_G in K_T und umgekehrt gilt:

$$K_G = \frac{100 \cdot K_T}{100 + K_T} \%$$

$$K_T = \frac{100 \cdot KG}{100 - KG} \%$$

Schrifttum

1. Wahnschaffe F.u.F. Schucht, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung 4.Aufl.Verl.P.Parey Berlin 1924 S.160/67

2. Heinrich R.: Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume Wismar 1882

3. Heinrich, R.: Über Boden- Bonitierung und Kartierung. Nachrichten aus dem Klub der Landseite zu Berlin (1886) Nr. 178 u.179

4. Kopecky J. Die physikalischen Eigenschaften des Bodens Int.Mitt. f. Bdk. (1914)

5. Burger H.: Physikalische Eigenschaften der Wald- und Freilandböden Mitt. d.Schweiz Centralanst . f. förstl. Versuchswesen Zürich 1922

6. Wolff, E.: Anleitung zur chem.Untersuchung landschaftlich wichtiger Stoffe Berlin 1875

1.07 Bestimmung von Calciumcarbonat (und Magnesiumcarbonat)

Calcium- und Magnesiumcarbonat, auch häufig als Kalkgehalt bezeichnet, können qualitativ durch Betupfen einer Probe mit Salzsäure sowie quantitativ durch Titration mit Salzsäure bestimmt werden. Bei der Titration mit Salzsäure wird im Boden vorhandenes Natriumcarbonat miterfaßt, so daß diese Methode bei Anwesenheit dieser Verbindungen zu hohe Werte liefert.

1.07.1 Qualitative Bestimmung

Die Bodenprobe wird mit 15 %iger Salzsäure betupft oder im Reagenzglas übergossen. Aus der Stärke des Aufbrausens kann die Summe des Gehaltes an Calcium- und Magnesiumcarbonat wie folgt abgeschätzt werden:

Nicht bis schwach aufbrausend	Kalkgehalt	<1 %
Schwach aufbrausend	"	1 - 5 %
Starke und anhaltende Gasentwicklung	"	>5 %

Bei Anwesenheit von Kalk ist der pH-Wert stets >7.

1.07.2 Quantitative Bestimmung

Der Verbrauch an Salzsäure wird bei der Bestimmung der Gesamtalkalität [1.09.2] ermittelt, der Gehalt an Calcium- und Magnesiumcarbonat wird als Calciumcarbonat angegeben.

Berechnung:

Einwaage an feuchtem Boden	= E g = 20 g
Verbrauch an 1 n HCl zur Erreichung von pH 7,0	= $V_{pH\ 7,0}$
Verbrauch an 1 n HCl zur Erreichung von pH 4,8	= $V_{pH\ 4,8}$
Trockensubstanz	= T

Daraus ergibt sich bei einer Einwaage von 20 g feuchten Bodens

$$\text{Gesamtalkalität} = A\ (\text{bis pH } 7,0) = \frac{5000 \cdot V_{pH\ 7,0}}{T}\ \text{ml 1 n HCl/kg}$$

$$B\ (\text{bis pH } 4,8) = \frac{5000 \cdot V_{pH\ 4,8}}{T}\ \text{ml 1 n HCl/kg}$$

1 ml 1 n HCl/kg entspricht 1 mval/kg

Aus Tabelle 1 [1.09.2] ist der Carbonatanteil, ausgedrückt in mval/kg, zu berechnen.

1 mval/kg CO_3^{2-} entspricht 0,005 % $CaCO_3$

1.08 Nachweis und Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden.

1.08.1 Untersuchung an Ort und Stelle.

Prinzip :

Der bei der Zersetzung der Sulfide mit Salzsäure entstehende Schwefelwasserstoff wird in eine ammoniakalische Cadmiumsulfatlösung eingeleitet, wo er gelbes Cadmiumsulfid bildet. Um eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes durch vorhandene oxydierende Bestandteile, insbesondere Eisen(III)-salze, zu vermeiden, werden Zinn(II)-chlorid und Zink hinzugefügt. In Salzsäure unlösliche Sulfide, wie Pyrit, Markasit, Kupferkies usw. werden nicht erfaßt. Freier Schwefel in feiner Verteilung wird durch nascierenden Wasserstoff teilweise in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Ausführung :

25 ml Boden im Entnahmezustand werden mit einem Probenehmer nach Bild 1 entnommen, in eine 150 ml Pulverflasche eingebracht und grob zerkleinert. Die Probe darf nicht längere Zeit belüftet werden. Dann werden etwa 5 g Zink, granuliert, und 25 ml Salzsäure 1:1 mit Zinn(II)-chlorid hinzugegeben. Die Pulverflasche wird durch einen Gummistopfen mit Ableitungsrohr verschlossen. Die austretenden Gase werden in ein graduiertes Proberöhrchen mit 5 ml ammoniakalischer Cadmiumsulfatlösung eingeleitet; das Ableitungsrohr taucht bis ungefähr auf den Boden ein. Wenn die Gasentwicklung schwach geworden ist, ist die H_2S-Entwicklung praktisch beendet. Vorhandene Sulfide zeigen sich durch eine gelbe Trübung oder durch einen gelben Niederschlag an. Aus der Menge des Niederschlages kann in etwa auf den Sulfidgehalt geschlossen werden. Geringe Spuren werden unberücksichtigt gelassen (Bild 2).

Angabe der Ergebnisse :

nicht nachweisbar - nachweisbar - deutlich nachweisbar.
1 ml Niederschlag in dem Röhrchen nach dem Absitzenlassen - etwa 1 Stunde - entspricht 10 - 12 mg S^{--}, bzw. 0,4 - 0,48 g S^{--} in 1 l Boden.

Geräte : Siehe Bild 1 und 2.

Lösungen :

Zinn(II)-chloridhaltige Salzsäure :

550 ml Wasser
450 ml conc. Salzsäure
10 g Zinn(II)-chlorid $SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$

Cadmiumsulfatlösung :

40 g Cadmiumsulfat $CdSO_4 \cdot 2\ 2/3\ H_2O$
600 g Ammoniak conc. auf 2 l auffüllen.

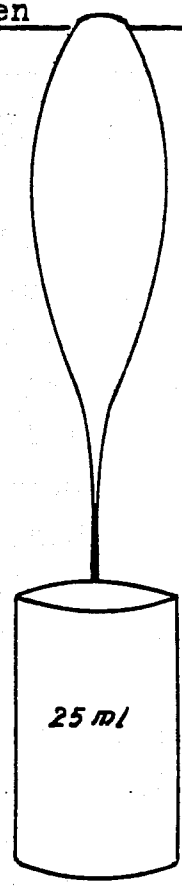


Bild 1

Meßgefäss (nach [1.08.1])

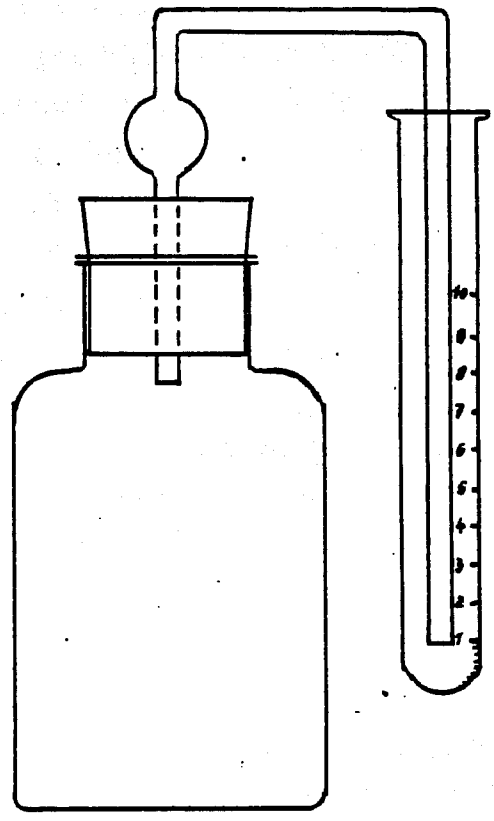


Bild 2

Entwicklungsgefäss (nach [1.08.1])

1.08 Nachweis und Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden.

Bemerkung :

Da die Bestimmung möglichst bald nach der Entnahme auf dem Felde durchgeführt werden soll, wird die Probemenge eingemessen und nicht wie üblich eingewogen.

1.08.2 Untersuchung im Laboratorium

Prinzip :

Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff wird der Boden zur Zersetzung der Sulfide mit Salzsäure behandelt und der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff in eine essigsaure Cadmiumacetatlösung geleitet. Um eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes durch anwesende oxydierende Bestandteile, insbesondere durch stets vorhandene Eisen(III)-salze, zu verhindern, werden Zink und Zinn(II)-chlorid hinzugefügt. Vom Gasstrom mitgerissene in die Vorlage gelangte Salzsäure wird durch Natriumacetat unschädlich gemacht. Salzsäureunlösliche Sulfide, wie Pyrit, Markasit, Kupferkies usw. werden nicht erfasst. Freier Schwefel in feiner Verteilung wird durch nascierenden Wasserstoff teilweise in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Ausführung :

Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff wird die in Bild 1 wiedergegebene Apparatur benutzt. Eine Menge des zu untersuchenden Bodens, die 30 g getrocknetem Boden entspricht, wird mit einer kleinen Stange Zink in den Kolben gegeben. Alsdann wird die Apparatur zusammengebaut und die Vorlage mit Cadmiumacetatlösung beschickt. Durch den Tropftrichter werden nach und nach ca. 80 ml Zinn(II)-chloridhaltige Salzsäure zugegeben und nach völliger Beruhigung die Mischung bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Der Kühler kondensiert abdestillierende Salzsäure und führt diese wieder in den Kolben zurück. Zum Verdrängen des entwickelten Schwefelwasserstoffs wird mit dem Gummigebläse Luft durch die Apparatur geleitet. Das Erhitzen wird ca. 1/4 Stunde durchgeführt, alsdann läßt man unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes erkalten. Anwesender Schwefelwasserstoff wird durch die Fällung von gelbem Cadmiumsulfid angezeigt. Die Menge des Schwefelwasserstoffes wird wie folgt angegeben.

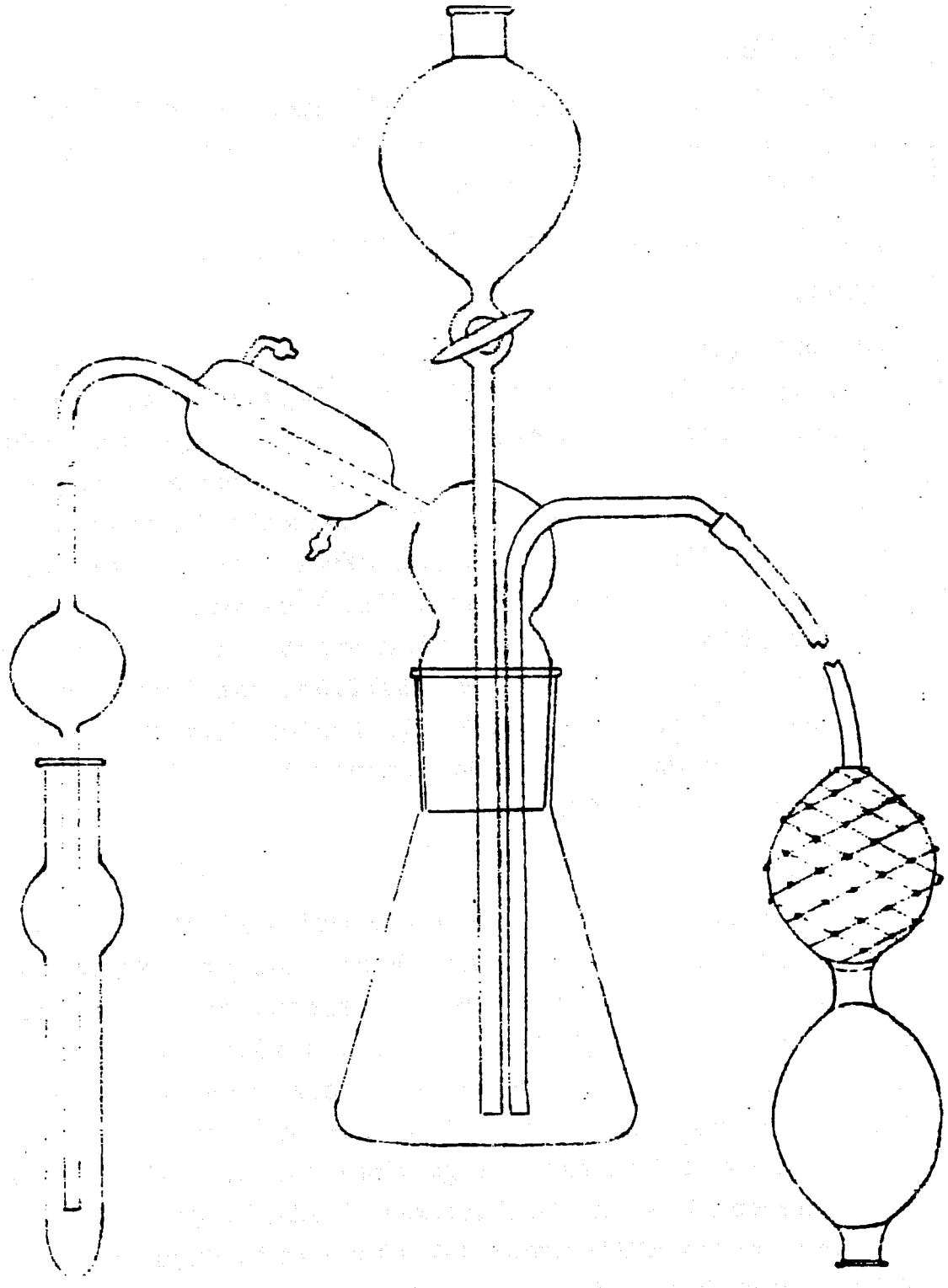


Bild 1 **Apparatur zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden nach ([1.08.2])** **Maßstab 1:2**

1.08 Nachweis und Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden.

nicht vorhanden

Spuren

vorhanden

stark vorhanden

Schwefelwasserstoff ist in "Spuren" vorhanden, wenn sich eben im Einleitungsröhrchen ein gelber Ansatz gebildet hat. Schwefelwasserstoff ist "vorhanden" wenn sich in der Vorlage deutlich Cadmiumsulfid zeigt.

Setzt sich nach Beendigung des Durchleitens von Luft in der Vorlage ein beträchtlicher Niederschlag von Cadmiumsulfid ab, so wird die Menge an Schwefelwasserstoff als "stark vorhanden" bezeichnet.

Soll der Gehalt an Schwefelwasserstoff bzw. Sulfiden quantitativ erfaßt werden, so kann der Schwefel des Cadmiumsulfids

1.08.21 durch Umsetzen mit Kupfersulfat in Kupfersulfid und Überführung des Sulfids in Kupferoxid durch Glühen,

1.08.22 durch Lösen des erhaltenen Kupfersulfids in Salpetersäure und photometrische Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung,

1.08.23 durch Auflösen des Cadmiumsulfids in Salzsäure in Gegenwart von Jodlösung und Rücktitration des Jodüberschusses mit Natriumthiosulfat,

bestimmt werden. Der Sulfidgehalt ist in mg Schwefel pro kg trockenem Boden anzugeben.

Lösungen :

Zinn(II)-chloridhaltige Salzsäure, wie [1.08.1]

Cadmiumacetat-Lösung:

5 g	Cadmiumacetat	$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
20 g	Zinkacetat	$Zn(CH_3COO)_2$
200 g	Natriumacetat	$Na(CH_3COO) \cdot 3H_2O$
200 ml	conc. Essigsäure (96 %ig)	
750 ml	Wasser	

1.09 Bestimmung der Gesamtacidität bzw. -alkalität

1.09.1 Gesamtacidität

Prinzip:

Die Gesamtacidität eines sauren Bodens wird durch die Menge 1 n-Natronlauge ausgedrückt, die 1 kg Boden, bezogen auf Trockengewicht, zugesetzt werden muß, um den Wert pH = 7,0 zu erreichen. Außerdem wird weiter 1 n NaOH zugegeben, bis der Wert pH = 8,5 erreicht wird. Dieser entspricht dem Umschlagspunkt von Phenolphthalein. Es wird eine Anzahl Proben mit steigender Menge Natronlauge versetzt, der pH-Wert jeder Probe bestimmt und die zur Erreichung von pH 7 und pH 8,5 notwendige Menge ermittelt. Es wird also bestimmt die Gesamtacidität bis pH 7,0 und der Gesamtverbrauch bis pH 8,5.

Ausführung:

Etwa 4 - 5 kleine mit einem Gummistopfen verschließbare Erlenmeyerkolben werden je mit 20 g feuchtem Boden und 40 ml dest. Wasser beschickt. Durch Rühren oder Zerdrücken mit einem Glasstab ist dafür zu sorgen, daß der Boden feinverteilt vorliegt. Zu diesen Proben werden steigende Mengen 0.1 n Natronlauge gegeben und die Proben in verschlossenen Kolben eine halbe Stunde unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Alsdann wird der pH-Wert der Proben bestimmt [1.03] .

Berechnung:

Zur Berechnung des Verbrauchs an Natronlauge werden die ermittelten pH-Werte in Abhängigkeit von der jeweils zugesetzten Menge Natronlauge in ein Koordinatensystem, wie Bild 1 zeigt, eingetragen und die Punkte durch eine Kurve miteinander verbunden. Der Schnittpunkt der Kurve mit den pH 7,0 und pH 8,5 zugehörigen Linien ergibt die zur Neutralisation auf pH 7,0 = $V_{pH\ 7,0}$, und auf pH 8,5 = $V_{pH\ 8,5}$, benötigte Menge Natronlauge.

Es sei:

Gehalt an Trockensubstanz = T %
Einwaage an feuchtem Boden = E g
Einwaage an trockenem Boden = E_T g

Die Einwaage an trockenem Boden errechnet sich nach der Formel

$$E_T = \frac{E \cdot T}{100}$$

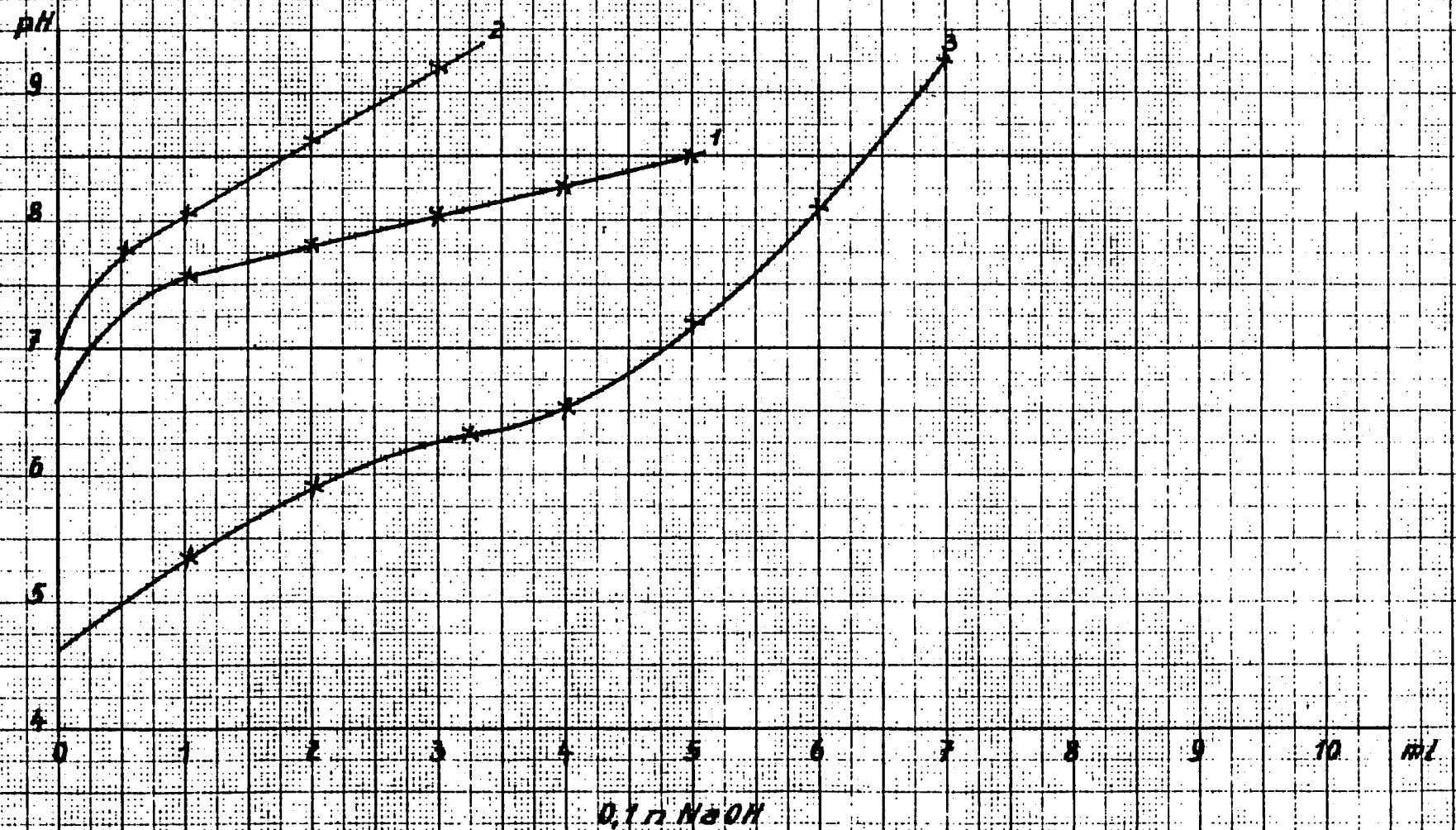


Bild 1 Beispiel zur Ermittlung der Gesamtacidität.
[Tag 1]

1.09 Bestimmung der Gesamtacidität bzw. -alkalität

Da E_T g trockenen Bodens V ml 0,1 n Natronlauge verbrauchen, ergibt sich der Verbrauch an Natronlauge für 1 kg trockenen Bodens:

$$\frac{1000 \cdot V}{E_T} = \frac{100000 \cdot V}{E \cdot T} \text{ ml 0,1 n NaOH/kg}$$

Bei einer Einwaage von E = 20 g feuchten Bodens und Umrechnung der 0,1 n auf 1n Natronlauge ergibt sich:

$$\frac{500 \cdot V}{T} \text{ ml 1n NaOH/kg}$$

Werden nunmehr für die verschiedenen Stufen der Verbrauch $V_{pH\ 7,0}$ und $V_{pH\ 8,5}$ eingesetzt, so ergibt sich:

$$\text{Gesamtacidität bis pH 7,0} = \frac{500 \cdot V_{pH7,0}}{T} \text{ ml 1n NaOH/kg}$$

$$\text{Gesamtverbrauch bis pH 8,5} = \frac{500 \cdot V_{pH\ 8,5}}{T} \text{ ml 1n NaOH/kg}$$

1 ml 1n NaOH/kg entspricht 1 mval/kg.

1.09.2 Gesamtalkalität

Prinzip:

Die Gesamtalkalität eines Bodens wird durch die Menge 1n Salzsäure ausgedrückt, die 1 kg Boden, bezogen auf Trockengewicht, zur Erreichung von Wert pH 7,0 zugesetzt werden muß. Hierbei werden die Hydroxylionen und die Hälfte der Carbonationen (Umwandlung der Carbonationen in Hydrogencarbonationen) erfaßt.

$$A = [OH^-] + 1/2\ [CO_3^{2-}]$$

Bei weiterem Zusatz von Salzsäure bis zum Wert pH 4,8, entsprechend dem Umschlagspunkt von Methylorange, werden die Hydrogencarbonationen erfaßt (Bild 3)

$$B = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$$

Eine Anzahl Proben wird mit steigender Menge Salzsäure versetzt, der pH-Wert jeder Probe bestimmt und die zur Erreichung von pH 7,0 und pH 4,8 notwendige Säuremenge ermittelt.

Ausführung:

Etwa 4 - 5 kleine Erlenmeyerkolben werden mit je 20 g feuchtem Boden und 40 ml dest. Wasser beschickt Durch Rühren oder Zerdrücken mit einem Glasstab ist dafür zu sorgen, daß der Boden feinverteilt vorliegt. Zu diesen Proben werden steigende Mengen Salzsäure gegeben, wobei bei Proben mit einem pH-Wert bis etwa 8 0,1n Salzsäure und bei kalkreichen Proben mit einem pH-Wert über 8 1n Salzsäure zu verwenden ist. Die Proben werden 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der pH-Wert der Proben bestimmt [1.03].

1.09 Bestimmung der Gesamtacidität bzw. -alkalität

Berechnung:

Zur Berechnung des Verbrauchs an Salzsäure werden die ermittelten pH-Werte in ein Koordinatensystem, Bild 2, eingetragen und in analoger Weise wie bei der Bestimmung der Gesamtacidität [1.09 1] zu einer Kurve ausgezogen. Der Schnittpunkt der Kurve mit den pH 7,0 und pH 4,8 zugehörigen Linien ergibt die zur Neutralisation auf pH 7,0 = $V_{pH\ 7,0}$, und pH 4,8 = $V_{pH\ 4,8}$, benötigte Menge Salzsäure.

Es sei:

Gehalt an Trockensubstanz	= T %
Einwaage an feuchtem Boden	= E g
Einwaage an trockenem Boden	= E_T g

Die Einwaage an trockenem Boden errechnet sich nach der Formel

$$E_T = \frac{E \cdot T}{100}$$

Da E_T g trockenen Bodens V ml 0,1n bzw. 1n Salzsäure verbrauchen, ergibt sich für den Verbrauch für 1kg trockenen Boden

$$\frac{1000 \cdot V}{E_T} = \frac{100000 \cdot V}{E \cdot T} \text{ ml 0,1n bzw. 1n HCl/kg}$$

Bei einer Einwaage von E = 20 g feuchten Bodens ergibt sich bei Verwendung von 1n Salzsäure

$$\frac{5000 \cdot V}{T} \text{ ml 1n HCl/kg}$$

Werden für die verschiedenen Neutralisationsstufen der Verbrauch $V_{pH\ 7,0}$ und $V_{pH\ 4,8}$ eingesetzt, so ergibt sich nach Bild 3

$$\text{Gesamtalkalität} = A\ (\text{bis pH } 7,0) = \frac{5000 \cdot V_{pH\ 7,0}}{T} \text{ ml 1n HCl/kg}$$

$$B\ (\text{bis pH } 4,8) = \frac{5000 \cdot V_{pH\ 4,8}}{T} \text{ ml 1n HCl/kg}$$

Bei Verwendung von 0,1n Salzsäure ist der Verbrauch vor der Berechnung auf 1n Salzsäure umzurechnen

1 ml 1n HCl/kg entspricht 1 mval/kg

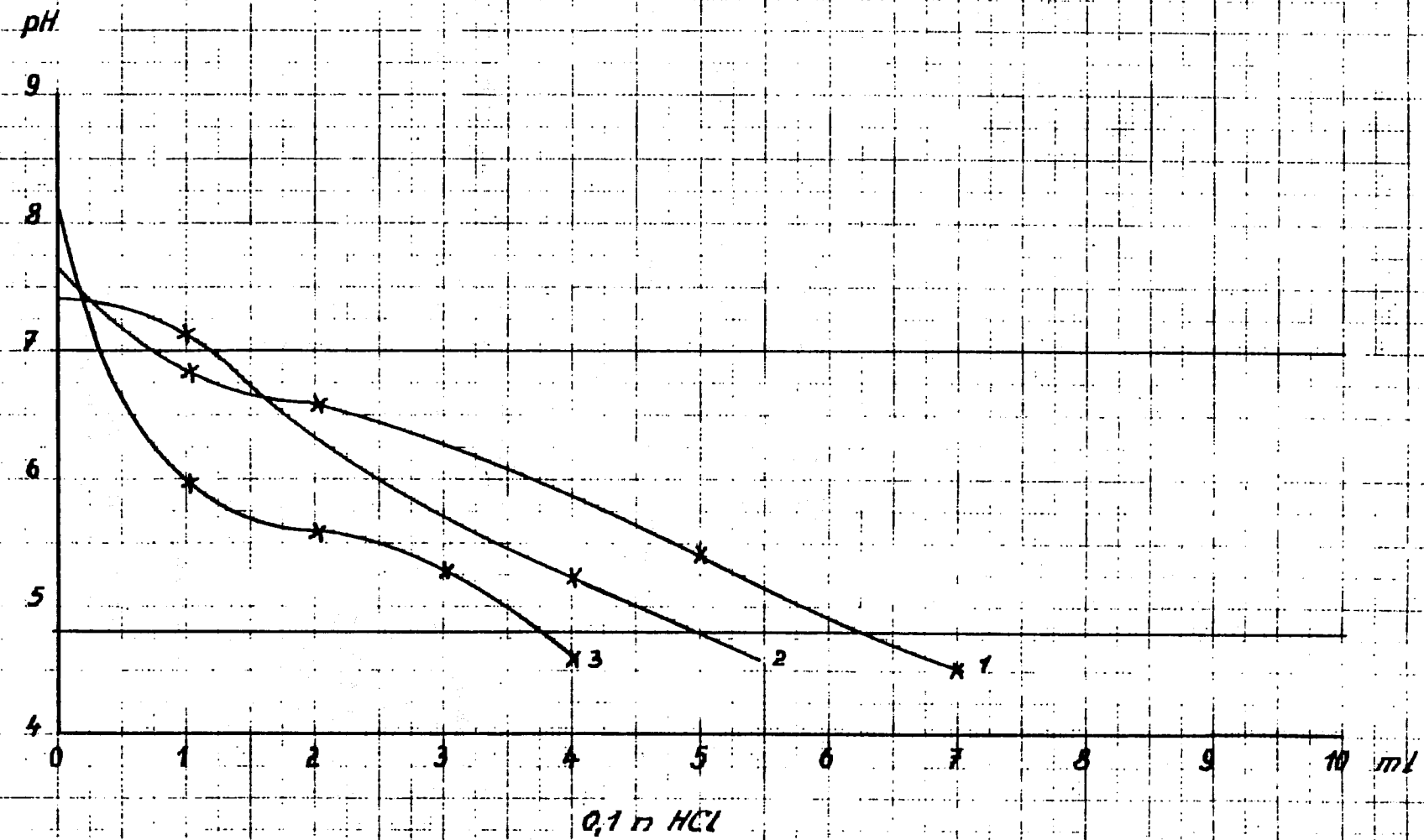
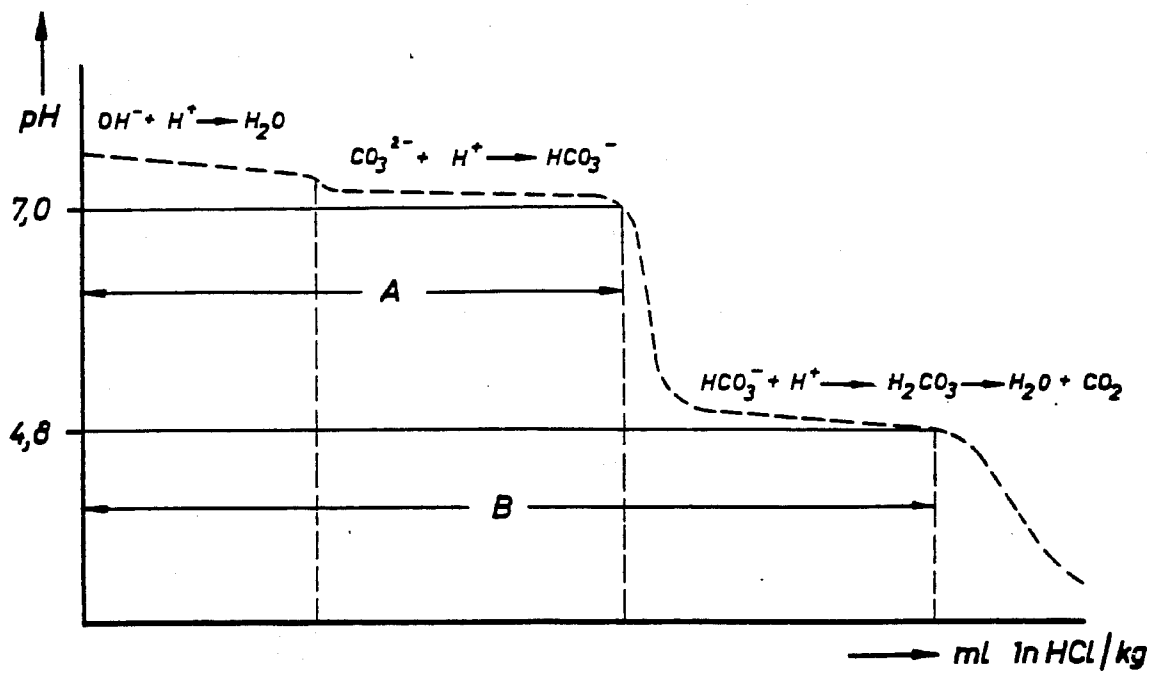


Bild 2

Beispiel zur Ermittlung der Gesamtalkalität.
[1.09.2]

1.09 Bestimmung der Gesamtacidität bzw.-alkalität



$A = [OH^-] + {}^1/_2\,[CO_3^{2-}]$ = Verbrauch an ml 1n HCl/kg bis pH 7,0

$B = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$ = Verbrauch an ml 1n HCl/kg bis pH 4,8

Bild 3 Titrationsverlauf in Gegenwart von Hydroxid und Carbonat

Verbrauch	Hydroxid	Carbonat	Hydrogen-carbonat
A = 0	0	0	3
A < 1/2 B	0	2 A	B - 2 A
A = 1/2 B	0	2 A	0
A > 1/2 B	2 A - B	2 (B - A)	0
A = B	B	0	0

Tabelle 1 Berechnung der Gehalte an Hydroxid-, Carbonat- und Hydrogencarbonationen

1 mval/kg CO_3^{2-} entspricht 0,005 % $CaCO_3$

2.01 Die Bestimmung der Ausrollgrenze und der Plastizitätsgrenze

Prinzip:

Die Ausrollgrenze eines Bodens bezeichnet den Bodenzu-stand, bei dem der Wassergehalt W_T [1.05] des Bodens, so hoch ist, daß er beim Ausrollen eben zu bröckeln beginnt. Die Ausrollgrenze entspricht also dem Wassergehalt des Bodens beim Übergang vom plastischen, bildsamen zum festen Zustand. Die Bildsamkeit oder Plastizität eines Bodens gibt den plastischen Zustandsbereich an. Er wird durch die Ausroll- oder Plastizitätsgrenze und die Fließgrenze begrenzt. Nicht bindige Böden besitzen keinen plastischen Bereich und somit auch keine Plastizitätsgrenze; sie gehen ohne Übergang von der festen in die flüssige Zustandsform über.
Die Größe der Plastizität ist demnach ein Maß für den Gehalt des Bodens an bindigem Material, also an Tonkolloiden.

Ausführung:

Etwa 3 g Boden, der keine Bestandteile über 0,5 mm enthalten soll, wird, falls er nicht bereits im flüssigen Zustand vorliegt, eventuell unter Wasserzugabe durchgearbeitet, bis eine gleichmäßige Paste entsteht. Böden, die im flüssigen Zustand vorliegen, werden an der Luft getrocknet. Da die Vorbereitung der Probe die gleiche wie bei der Bestimmung der Fließgrenze [2.02] ist, kann bei der Ausführung dieser Probe die benötigte Menge vorbereiteten Bodens für diese Bestimmung abgezweigt werden. Nach einer wenigstens zweistündigen Lagerung bei Raumtemperatur wird die Bodenprobe auf einem mit wasseraufsaugendem Papier bespannten Brett 250x250x20 mm mit der Handfläche zu einer 3 mm dicken Rolle ausgerollt. Die Probe wird sanft wieder zusammen geknetet und neu ausgerollt, bis sie bei 3 mm Dicke zerbröckelt. Bei Erreichen dieses Zustandes wird der Wassergehalt W_T nach [1.05] bestimmt.

Berechnung:

Die Ausroll- oder Plastizitätsgrenze W_a ist gleich dem Wassergehalt W_T in %. Die Bildsamkeit oder Plastizität W_{fa} ergibt sich aus der Differenz zwischen Fließgrenze W_f und Ausrollgrenze W_a

$$W_{fa} = W_f - W_a$$

Schrifttum

Casagrande A., Research on the Atterberg Limits of soils, Public Roads 13 (1932) Nr. 8 S. 121,

Tiedemann B., Über Bodenuntersuchungen bei Entwurf und Ausführung von Ingenieurbauten, Verl. W.Ernst & Sohn Berlin 1941

DIN 4016 Blatt 3 Ausgabe 1958 Entwurf Baugrund. Untersuchung von Bodenproben. Richtlinien für die Bestimmung der Atterbergschen Grenzen.

2.02 Die Bestimmung der Fließgrenze

Prinzip: Die Fließgrenze eines Bodens bezeichnet den Bodenzustand, bei dem der Wassergehalt W_T [1.05] so hoch ist, daß die Ränder einer auf einem Bodenkuchen gezogenen Furche bei leichter Erschütterung breiartig ineinanderzufließen beginnen. Die Fließgrenze entspricht also dem Wassergehalt beim Übergang vom plastischen oder bildsamen zum flüssigen Zustand.

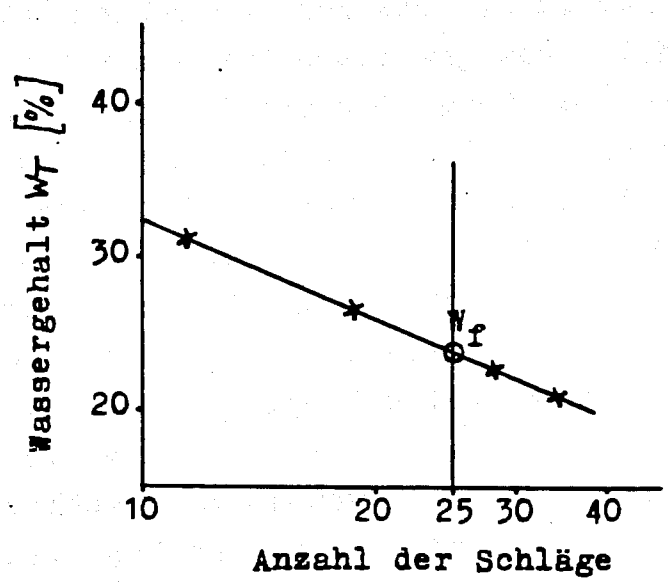
Ausführung: Die Bestimmung der Fließgrenze wird nach DIN 4016 Blatt 3 mit dem genormten Gerät von Casagrande durchgeführt.

Etwa 70 g Boden, der keine Bestandteile über 0,5 mm enthalten soll, wird, falls er nicht bereits im flüssigen Zustand vorliegt, eventuell unter Wasserzugabe durchgearbeitet, bis eine gleichmäßige Paste entsteht. Böden, die im flüssigen Zustand vorliegen, also einen Wassergehalt besitzen, der oberhalb der Fließgrenze liegt, werden an der Luft getrocknet. Nach einer wenigstens zweistündigen Lagerung bei Raumtemperatur wird die Probe 12 mm hoch in eine genormte Metallschale mit 94 mm Innendurchmesser, die einer Kugelkalotte entspri eingefüllt. Die Bodenoberfläche wird glatt gestrichen. Mit einem genormten Furchenzieher wird eine Furche, die bi auf den Grund der Schale reicht, gezogen. Bei nicht bindigen Böden ist die Furche mit einem Spatel nachzuarbeiten. Die Schale wird in das Gerät, das gestattet, di Schale durch Drehen eines Nockens einseitig um 10 mm zu heben und von dieser Höhe auf einen polierten Hartgummiblo fallen zu lassen, so eingesetzt, daß die Furche senkrecht zur Nockenwelle liegt. Die Schale wird sooft gehoben und fallen gelassen, bis sich die Furche am Boden der Schale auf einer Länge von 10 mm geschlossen hat. Die Zahl der hierzu erforderlichen Schläge wird festgestellt. Alsdann wird die Probe durch-gemischt, nach Glätten der Oberfläche eine neue Furche ge-zogen und der Versuch wiederholt. Die Wiederholung wird sooft durchgeführt, bis die Anzahl der erforderlichen Schläge bei drei aufeinander folgenden Versuchen gleich bleibt. Der Wassergehalt W_T der so behandelten Probe wird nach nochmaligem gründlichen Durchmischen nach [1.05] in einer entnommenen Menge von etwa 5 g bestimmt. Liegt die Anzahl der Schläge unterhalb 25, so

2.02 Die Bestimmung der Fließgrenze

wird die Bodenprobe auf einer Glasplatte mit Wasser versetzt, gründlichst durchgemischt, und der Versuch nach Einfüllen der Probe in die Schale erneut durchgeführt. Die Wasserzugabe wird sooft durchgeführt, bis eine Schlagzahl zwischen 25 bis 40 erreicht wird. Ergibt der erste Versuch eine Schlagzahl über 25, so wird unter Einhaltung des Gesagten trockener Boden zugesetzt oder die Probe auf der Glasplatte getrocknet, was durch Aufdrücken von Fließpapier beschleunigt werden kann. Zur Ermittlung der Fließgrenze sind mindestens 3 Versuche mit verschiedenen Wassergehalten durchzuführen. Versuche, die mehr als 40 und weniger als 10 Schläge ergeben, werden ausgeschaltet.

Berechnung: Zur Ermittlung des Wassergehaltes w_T für die Schlagzahl 25, der Fließgrenze W_f, werden die Werte graphisch aufgetragen, wobei die Anzahl der Schläge im logarithmisch Maßstab und der Wassergehalt w_T numerisch aufzutragen sind, da dann bei richtiger Versuchsdurchführung die Punkte auf einer Geraden liegen Bild 1.



Beispiel: 4 Messungen an Proben mit steigendem Wassergehalt ergaben

2.02 Die Bestimmung der Fließgrenze

Versuch	1	2	3	4
Wassergehalt % zum Trockengewicht, W_T	31,0	26,5	22,5	21,0
Schläge	11	19	29	34

Die graphische Darstellung für diese Werte Bild 1 ergibt

Fließgrenze W_f = 23,5 % Wassergehalt zum Trockengewicht, W_T

2.02 Die Bestimmung der Fließgrenze

Schrifttum

Casagrande A., Research on the Atterberg Limits of soils, Puplic Roads 13 (1932) Nr. 8 S. 121

Tiedemann B., Über Bodenuntersuchungen bei Entwurf und Ausführungen von Ingenieurbauten. Verlag W.Ernst & Sohn Berlin 1941

DIN 4016 Blatt 3 Ausgabe 1958 Entwurf. Baugrund. Untersuchung von Bodenproben. Richtlinien für die Bestimmung der Atterbergschen Grenzen.

2.11 Bestimmung kohliger Bestandteile

2.11.1 Durch Kaliumhydroxidaufschluß (Für Sandböden)

Prinzip:

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxid werden die organischen Bestandteile aufgeschlossen. Der Schmelzrückstand nach dem Auslaugen mit Wasser enthält Sand, Oxide, Hydroxide, Carbonate und die kohligen Bestandteile. Carbonate sowie säurelösliche Oxide und Hydroxide werden durch Salzsäure in Lösung gebracht. Der dann aus Sand und kohligen Bestandteilen bestehende Rückstand wird zunächst getrocknet und anschließend geglüht. Die Gewichtsdifferenz des geglühten Rückstandes zum getrockneten Rückstand entspricht dem Gehalt an kohligen Bestandteilen.
Die Methode ist für Lehm- und Tonböden nicht geeignet, da die entstehende kolloidale Kieselsäure nach den üblichen Methoden nicht filtrierbar ist.

Ausführung:

20 g Kaliumhydroxid werden in einem Nickel- oder Silbertiegel bei 180 - 200° geschmolzen. Sodann werden der Schmelze 10 g getrockneten Bodens zugegeben und anschließend die Schmelze etwa 15 Minuten auf 180-200° gehalten; wobei das Gemisch mit einem Glasstab oder Stabthermometer umgerührt wird. Wenn die Schmelze auf etwa 100° abgekühlt ist, wird sie mit Tiegel in heißem Wasser ausgelaugt. Nach Entfernen des Nickel- oder Silbertiegels wird die Probe durch einen mittelporigen Porzellanfiltertiegel filtriert, der Rückstand zunächst mit heißem Wasser ausgewaschen, anschließend mit heißer Salzsäure 1:1 und anschließend nochmal mit heißem Wasser. Der Porzellanfiltertiegel mit Rückstand wird bei 200° getrocknet und gewogen. Nach dem anschließenden Glühen wird erneut gewogen.

Berechnung:

Es sei

Einwaage an trockenem Boden	= E g
Gewicht des getrockneten Rückstandes und Tiegel	= A_1 g
Gewicht des geglühten Rückstandes und Tiegel	= A_2 g

dann sind

$$\text{Kohlige Bestandteile} = \frac{(A_1 - A_2 \cdot 1000}{E} \text{ g/kg}$$

Beträgt die Einwaage an trockenem Boden 10 g, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

$$\text{Kohlige Bestandteile} = (A_1 - A_2) \cdot 100 \text{ g/kg}$$

2.11 Bestimmung kohliger Bestandteile in Böden

2.11.2 Bestimmung kohliger Bestandteile in Böden mit Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung.

Prinzip:

Der Gehalt eines Bodens an freien kohligen Bestandteilen (Kohle, Koks, Holzkohle etc.) kann dadurch bestimmt werden, daß die Kohle mittels einer Lösung, deren Dichte zwischen der Dichte der Kohle und des Bodens liegt, vom Boden durch Zentrifugieren abgetrennt wird. Als schwere Lösung eignet sich eine wäßrige Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung, die gute Benetzbarkeit aufweist und deren Dichte bis 3,2 g/ml eingestellt werden kann. Sie besitzt weiterhin den Vorteil, daß sie leicht zurückgewonnen werden kann. Andererseits hat diese Lösung neben ihrer großen Giftigkeit den Nachteil, daß sie außerordentlich metallaggressiv ist, besonders gegenüber Aluminium und dessen Legierungen.

Die trockene und fein pulverisierte Probe wird mit der Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung innig gemischt und anschließend zentrifugiert. Hierdurch tritt eine Scheidung in drei Schichten ein, wobei die untere aus dem Boden (ϱ = 2,4 - 2,9 g/ml), die mittlere aus dem Lösungsmittel (ϱ = 2,3 g/ml) und unter Umständen kolloidalen Bodenanteilen und die obere aus den kohligen Bestandteilen (ϱ = 1,4 - 2,1 g/ml) besteht. Aus der Menge an abgeschiedenen kohligen Bestandteilen kann halbquantitativ der Gehalt an kohligen Bestandteilen bestimmt werden. Eine quantitative Bestimmung ist möglich, indem die kohligen Bestandteile abfiltriert und nach dem Trocknen ausgewogen werden. Da das so erhaltene Produkt noch Bodenanteile, wenn auch in geringer Menge, einschließt, wird die Kohle verbrannt und der Glühverlust bestimmt, der der Menge an kohligen Bestandteilen gleichzusetzen ist.

Auf Torf- und Moorböden läßt sich das Verfahren in dieser Form nicht anwenden, da diese Böden teilweise in der Dichte den kohligen Bestandteilen so nahe kommen, daß eine Trennung nicht gelingt. Der Gehalt an kohligen Bestandteilen kann auch nicht durch Verglühen der abfiltrierten, verunreinigten kohligen Bestandteile ermittelt werden, da diese Verunreinigungen einen sehr hohen Glühverlust aufweisen.

Ausführung:

1) Halbquantitative Bestimmung

Die halbquantitative Bestimmung erlaubt einerseits, den Gehalt an

Randzone Skalenteile +)	Oberflächenbedeckung %	kohlige Bestandteile (A) g
einzelne gerade noch erkennbare Kohleteilchen		o,ooo5
schwache Andeutung eines Ringes (ca. 1/2 Ring)		o,oo1
o,5	Spuren	o,oo2
1	25	o,oo3
1,5-2,o	5o	o,oo5
2	75	o,o1
3	75	o,o15
3,5	75	o,o2
4	75 - 1oo	o,o25
4,5	1oo	o,o3
5	1oo	o,o4
5,5	1oo	o,o5

+) 1 Skalenteil der Graduierung entspricht o,1 ml

Tabelle : 1
Tabelle zur halbquantitativen Bestimmung der kohligen Bestandteile

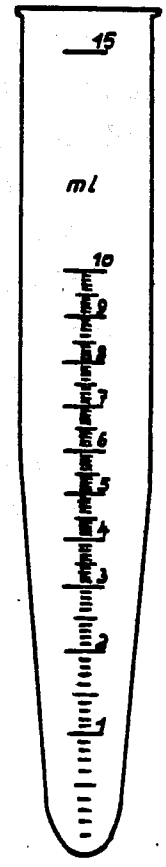


Bild 1
Zentrifugenglas

kohligen Bestandteilen mit einer Genauigkeit von mindestens 10 g/kg zu bestimmen, was meistens genügen dürfte, andererseits eine günstige Einwaage für eine genauere quantitative Bestimmung festzulegen.

Der bei 105° getrocknete Boden wird zerkleinert, bis er durch ein Sieb von der Maschenweite 0,25 - 0,50 mm geht. Hierfür kann der Trockenrückstand, der bei der Bestimmung der Feuchtigkeit und der Trockensubstanz erhalten wurde, benutzt werden. Den Boden feiner zu zerkleinern empfiehlt sich wegen der dadurch abnehmenden Sedimentierungsgeschwindigkeit nicht. Jede Probe wird mit 8-9 ml Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung (ϱ = 2,3 g/ml) versetzt und gut durchgemischt, indem das Glas mit einem Gummistopfen verschlossen und der Inhalt etwa 1 Minute durchgeschüttelt wird. Anschließend werden die Proben mit Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung austariert und 2 Minuten mit einer Umdrehungszahl von 1500 - 2000 U/min zentrifugiert.

Aus Tabelle 1, die nur für das abgebildete Zentrifugenglas gilt (Bild 1), kann die Menge an kohligen Bestandteilen ermittelt werden. Hieraus berechnet sich der Gehalt an kohligen Bestandteilen wie folgt:

Bezeichnen wir

Menge an kohligen Bestandteilen nach Tabelle 1	A g
Einwaage	E g

so ergibt sich der Gehalt an kohligen Bestandteilen K zu

$$K = \frac{A}{E} \cdot 1000 \quad \frac{g}{kg}$$

2) Quantitative Bestimmung

Je nach der ungefähr vorhandenen Kohlenmenge ist die Einwaage so abzustimmen, daß die Auswaage an kohligen Bestandteilen zwischen 10 - 30 mg liegt. Die Einwaagen sind also wie folgt zu wählen (Tabelle 2) :

Gehalt an kohligen Bestandteilen g/kg	3 - 10	10 - 30	30 - 60
Einwaage g	2,0	1,0	0,5

Tabelle : 2
Einwaagen für die quantitative Bestimmung der kohligen Bestandteile

Bei Gehalten an kohligen Bestandteilen unter 3 g/kg müssen höhere Einwaagen, größere Mengen Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung und somit auch größere Zentrifugengläser gewählt werden.

Die eingewogene Probe wird im Zentrifugenglas mit 6 ml Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung (ϱ = 2,3 g/ml) versetzt, das Zentrifugenglas mit einem Gummistopfen verschlossen und 1 Minute gut durchgeschüttelt. Mit weiteren 3 ml der Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung werden der Gummistopfen und die Wandung des Glases abgespült und die Probe nach dem Austarieren mit Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung 2 Minuten mit einer Umdrehungszahl von 1500 - 2000 U/min zentrifugiert. Alsdann wird die Lösung mitsamt den kohligen Bestandteilen in einen feinporigen Porzellanfiltriertiegel abgegossen und filtriert. Beim Filtrieren ist zu beachten, daß sich die kohligen Bestandteile durch das Zentrifugieren an der Wandung des Zentrifugenglases festsetzen. Durch vorsichtiges Drehen und Neigen des Zentrifugenglases beim Abgießen werden die kohligen Bestandteile abgelöst. Nachdem sie die Hauptmenge an kohligen Bestandteilen abgetrennt ist, wird der Bodenrückstand mit frischer Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung versetzt und die Trennung wiederholt. Die zweite Trennung ist in jedem Falle notwendig, da der Boden noch bis zu 10 % der kohligen Bestandteile zurückhalten kann. Die abfiltrierten kohligen Bestandteile werden mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Die noch verunreinigten kohligen Bestandteile werden anschließend bei 850° eine halbe Stunde geglüht und der Gehalt an kohligen Bestandteilen aus dem Glühverlust ermittelt.

Bei stark kolloidalen, insbesondere tonigen Böden ist die Lösung nach dem Zentrifugieren milchig getrübt. Um zu vermeiden, daß zuviel mineralische Bestandteile zu den kohligen Bestandteilen gelangen, wird hier die obere Schicht mit den kohligen Bestandteilen vorsichtig in den Porzellanfiltriertiegel übergesaugt (Bild 2) und anschließend heißes Wasser aus einem kleinen Becherglas nachgesaugt. Der Bodenrückstand wird, wie oben beschrieben, erneut mit Kalium-

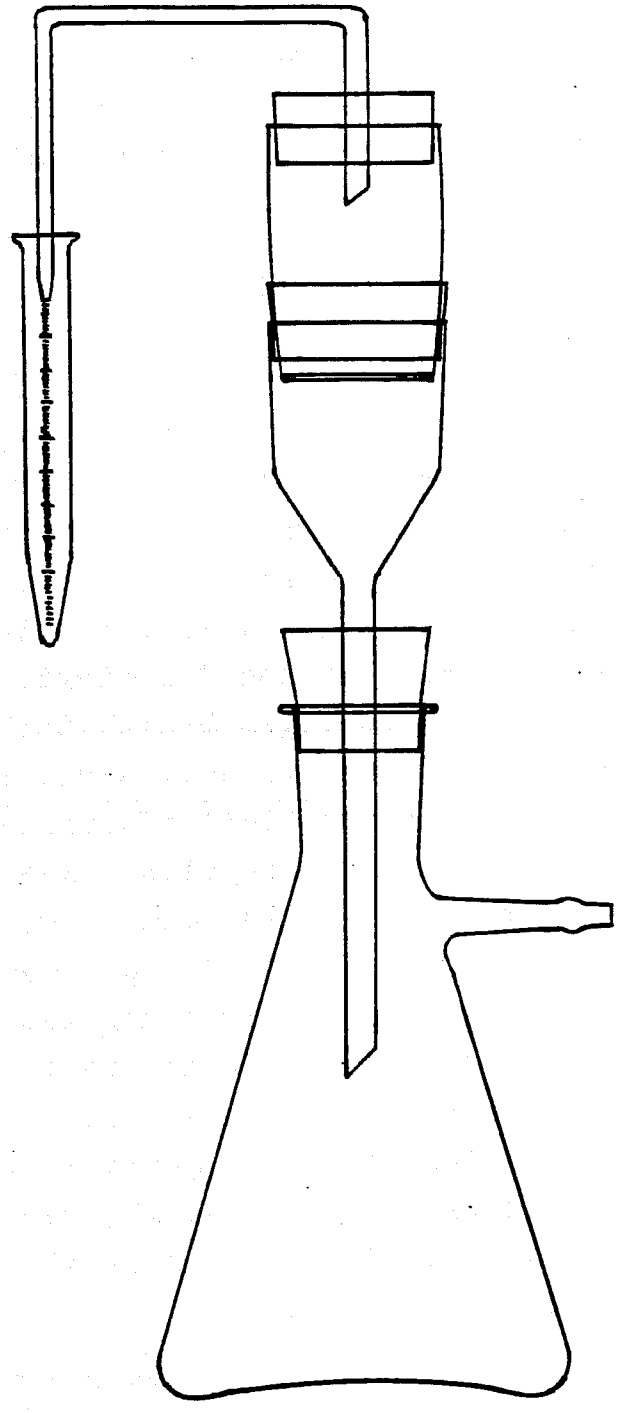


Bild 2 : Absaugvorrichtung

quecksilber(II)-jodid-Lösung behandelt.

Berechnung:

Bezeichnen wir:

Einwaage	E g
Rückstand an kohligen Bestandteilen, bei 105° getrocknet	A_1 g
Glührückstand	A_2 g

so beträgt der Gehalt an kohligen Bestandteilen K

$$K = \frac{A_1 - A_2}{E} \cdot 1000 \qquad \left[\frac{g}{kg}\right]$$

Lösung:

122,0 g Kaliumjodid
151,3 g Quecksilber(II)-jodid
werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung hat die Dichte ϱ = 2,3 g/ml.

Es ist darauf zu achten, daß diese Lösung sehr aggressiv ist. Besonders die für die Zentrifugengläser benützten Aluminiumhülsen werden schon durch Spuren der Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung leicht zerstört. Es empfiehlt sich daher, die Aluminiumhülsen einzufetten.

Aufarbeitung gebrauchter Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösungen und Waschwässer.

Die gebrauchten Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösungen und Waschwässer werden vereinigt und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten werden die ausgefallenen Kristalle mit wenig Wasser wieder in Lösung gebracht, und die Dichte dieser

Lösung wird bestimmt. Stark getrübte Lösungen werden durch einen mittelporigen Porzellanfiltriertiegel filtriert. Die aufgearbeitete Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser auf die Dichte 2,3 g/ml eingestellt. Die benötigte Wassermenge errechnet sich wie folgt:

Bezeichnen wir

Dichte der aufgearbeiteten Lösung ϱ_L g/ml ($\varrho_L > 2{,}3$)

Volumen der aufgearbeiteten Lösung V_L ml

so ergibt sich das Volumen an zuzusetzendem Wasser V_{H_2O} zu

$$V_{H_2O} = V_L \cdot \frac{\varrho_L - 2{,}3}{1{,}3} \; [\mathrm{ml}]$$

2.12 Bestimmung der Zahl von Desulfovibrio desulfuricans im Boden.

Einleitung

Die nachfolgende Methode zur Bestimmung der Zahl der sulfat-reduzierenden Bakterien ermöglicht eine Schätzung der Wachstumverhältnisse im unberührten Boden. Als solche bildet sie einen Beitrag zu Bestimmung der Bodenaggressivität. Jedoch erhält man mit ihr keine absoluten Wert, da sich bei Verlegung einer Gußeisen-oder Stahlleitung die Verhältnisse im Boden grundlegend ändern können.

Wird zum Beispiel ein ungenügend geschütztes Rohr in einen Boden verlegt, der von natur aus arm an leicht assimilierbaren organisch Nährstoffen ist, so wird es bei beginnender Korrosion durch den Korrosionswasserstoff das Wachstum der Bakterien fördern, d.h. die Reduktion der Sulfate bewirken. Diese Änderung der Nährverhältnisse wird zu einer Entwicklung der Vibrionen führen, welche oft schlagartig verläuft. Diese mögliche Änderung der Lebensbedingungen soll zu jeder Zeit berücksichtigt werden.

Nährflüssigkeit:

Natriumlactat	3,5	g
NH_4Cl	1	"
K_2HPO_4	0,5	"
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2	"
Na_2SO_4	0,5	"
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,1	"
Leitungswasser	1000	ml
pH	7,0	

Diese Nährflüssigkeit wird in doppelter Stärke hergestellt (Siehe unter Ausführung).

Sterilisation:

a. Kölbchen mit Nährboden mit Wattestopfen verschliessen und 15 min. in Autoklaven bei 120° oder an 3 aufeinander folgenden Tagen je 30 min. lang im Dampftopf bei 100° sterilisieren

b. Trockene Glasgeräte im Trockenschrank 3/4 Stunde bei 180° C erhitzen;

c. Zur Vorbereitung der Proben notwendige Geräte (Mörser, Pistill, Rührmagneten, Spatel) gründlich reinigen und vor Gebrauch ausflammen;

d. Leitungswasser zur Verdünnung der Proben gut auskochen und schnell abkühlen. Frisch verwenden.

Vorbereitung der Probe und Herstellen der Verdünnungen.

Möglichst bald nach der Probeentnahme werden 10 g des feuchten, steinfreien Bodens folgendermaßen behandelt, wobei zu beachten ist, daß der zu verarbeitende Boden so wenig wie möglich mit Luft in Berührung kommt. Die Einwaagen sind Sonderproben zu entnehmen, die, wie unter [1.04.1] beschrieben, mit besonderen Geräten entnommen wurden.
Die 10 g Boden werden mit wa. 20 ml ausgekochtem Leitungswasser schnell verrieben. Diese Suspension wird mit soviel ausgekochte Leitungswasser in einen sterilen 300 ml Erlenmeyerkolben mit N[illegible] malschliff gespült, daß die Gesamtwassermenge 100 ml beträgt. Unter Verwendung eines Magnetrührers wird die Luft mit Kohlensäure aus dem Kolben vertrieben. Dann wird der Kolben verschlossen, und die Probe weitere 30 Minuten auf dem Magnetrührer gerührt. Sodann werden die nachstehenden Verdünnungen hergestellt:

Verdünnung 1: 10 ml der gerührten Suspension mit 90 ml ausgekochte[illegible] Leitungswasser(1 : 100).
2: 10 ml von 1 mit 90 ml ausgekochtem Leitungswasser (1: 1000).
3: 10 ml von 2 mit 90 ml ausgekochtem Leitungswasser (1 : 10.000).

Die Verdünnungen schnell aufbereiten und bei der Mischung mögli[illegible] wenig mit Luft in Berührung bringen.

Ausführung.

Von jeder Verdünnung werden 5 Proben von 10 ml, 5 Proben von 1 ml und 5 Proben von 0,1 ml in sterile Flaschen von 20 ml Inhalt mit gut schließendem Stopfen gebracht. Die Flaschen sind vor dem Sterilisieren mit etwa 50 mg Stahlspänen zu versehen. Die Flaschen mit 10 ml Verdünnung werden vollständig mit Nährflüssigkeit doppelter Stärke aufgefüllt, die anderen mit 10 ml dieser Nährflüssigkeit und weiter mit ausgekochtem Leitungswasser. Die Flasch[illegible] werden gut verschlossen, so daß keine Luftblasen zurück bleiben und 19 - 21 Tage bei 25 °C bebrütet. Das Wachstum von sulfatredu-

zierenden Bakterien wird durch Schwarzfärbung des Bodensatzes und Geruch nach H_2S angezeigt.

2.12.1 Bestimmung der wahrscheinlichsten Keimzahl. (MPN - Methode, Most Probable Numbers)

Auswertung.

(Bestimmung der am meisten wahrscheinlichen Zahl)
Von jeder Reihe (10; 1; 0,1 ml) werden die positiven Proben gezähl und anhand dieser Zahlen wird aus der beiliegenden Tabelle die am meisten wahrscheinliche Zahl an Bakterien bestimmt. Tabelle 1 gibt die Zahl der Bakterien in 100 ml der verwendeten Verdünnung, die nötigenfalls auf 1 kg Boden umgerechnet werden muss.

Die genaueste Zahl gibt jene Verdünnung, die mit nur 10 ml 5 positive Ergebnisse gibt, mit 1 und 0,1 ml weniger. Hat man im Voraus eine Ahnung von der Bakterienzahl, so werden die Verdünnungen so gewählt, daß ein solches Resultat zu erwarten ist. Schätzt man z.B. die Zahl der Bakterien zwischen 100 und 1.000 pro Boden, so wird eine der Verdünnungen 1 und 2 höchstwahrscheinlich obenstehenden Anforderungen entsprechen, man wird also diese beiden Verdünnungen zur Untersuchung verwenden.

Falls alle Flaschen auch mit der kleinsten Menge der größten Verdünnung positiv sind, beträgt die Zahl der sulfat-reduzierenden Bakterien mehr als 240.000 pro g Boden.

2.12 Bestimmung der Zahl von Desulfovibrio desulfuricans im Boden

Pos * 10 1 0.1	Keimzahl	Pos * 10 1 0.1	Keimzahl	Pos * 10 1 0.1	Keimzahl	Pos * 10 1 0.1	Keimzahl	Pos * 10 1 0.1	Keimzahl	Pos * 10 1 0.1	Keimzahl
0 0 0	0	1 0 0	2	2 0 0	4.5	3 0 0	7.8	4 0 0	13	5 0 0	23
0 0 1	1.8	1 0 1	4	2 0 1	6.8	3 0 1	11	4 0 1	17	5 0 1	31
0 0 2	3.6	1 0 2	6	2 0 2	9.1	3 0 2	13	4 0 2	21	5 0 2	43
0 0 3	5.4	1 0 3	8	2 0 3	12	3 0 3	16	4 0 3	25	5 0 3	58
0 0 4	7.2	1 0 4	10	2 0 4	14	3 0 4	20	4 0 4	30	5 0 4	76
0 0 5	9	1 0 5	12	2 0 5	16	3 0 5	23	4 0 5	36	5 0 5	95
0 1 0	1.8	1 1 0	4	2 1 0	6.8	3 1 0	11	4 1 0	17	5 1 0	33
0 1 1	3.6	1 1 1	6.1	2 1 1	9.2	3 1 1	14	4 1 1	21	5 1 1	46
0 1 2	5.5	1 1 2	8.1	2 1 2	12	3 1 2	17	4 1 2	26	5 1 2	64
0 1 3	7.3	1 1 3	10	2 1 3	14	3 1 3	20	4 1 3	31	5 1 3	84
0 1 4	9.1	1 1 4	12	2 1 4	17	3 1 4	23	4 1 4	36	5 1 4	110
0 1 5	11	1 1 5	14	2 1 5	19	3 1 5	27	4 1 5	42	5 1 5	130
0 2 0	3.7	1 2 0	6.1	2 2 0	9.3	3 2 0	14	4 2 0	22	5 2 0	49
0 2 1	5.5	1 2 1	8.2	2 2 1	12	3 2 1	17	4 2 1	26	5 2 1	70
0 2 2	7.4	1 2 2	10	2 2 2	14	3 2 2	20	4 2 2	32	5 2 2	95
0 2 3	9.2	1 2 3	12	2 2 3	17	3 2 3	24	4 2 3	38	5 2 3	120
0 2 4	11	1 2 4	15	2 2 4	19	3 2 4	27	4 2 4	44	5 2 4	150
0 2 5	13	1 2 5	17	2 2 5	22	3 2 5	31	4 2 5	50	5 2 5	180
0 3 0	5.6	1 3 0	8.3	2 3 0	12	3 3 0	17	4 3 0	27	5 3 0	79
0 3 1	7.4	1 3 1	10	2 3 1	14	3 3 1	21	4 3 1	33	5 3 1	110
0 3 2	9.3	1 3 2	13	2 3 2	17	3 3 2	24	4 3 2	39	5 3 2	140
0 3 3	11	1 3 3	15	2 3 3	20	3 3 3	28	4 3 3	45	5 3 3	180
0 3 4	13	1 3 4	17	2 3 4	22	3 3 4	31	4 3 4	52	5 3 4	210
0 3 5	15	1 3 5	19	2 3 5	25	3 3 5	35	4 3 5	59	5 3 5	250
0 4 0	7.5	1 4 0	11	2 4 0	15	3 4 0	21	4 4 0	34	5 4 0	130
0 4 1	9.4	1 4 1	13	2 4 1	17	3 4 1	24	4 4 1	40	5 4 1	170
0 4 2	11	1 4 2	15	2 4 2	20	3 4 2	28	4 4 2	47	5 4 2	220
0 4 3	13	1 4 3	17	2 4 3	23	3 4 3	32	4 4 3	54	5 4 3	280
0 4 4	15	1 4 4	19	2 4 4	25	3 4 4	36	4 4 4	62	5 4 4	350
0 4 5	17	1 4 5	22	2 4 5	28	3 4 5	40	4 4 5	69	5 4 5	430
0 5 0	9.4	1 5 0	13	2 5 0	17	3 5 0	25	4 5 0	41	5 5 0	240
0 5 1	11	1 5 1	15	2 5 1	20	3 5 1	29	4 5 1	48	5 5 1	350
0 5 2	13	1 5 2	17	2 5 2	23	3 5 2	32	4 5 2	56	5 5 2	540
0 5 3	15	1 5 3	19	2 5 3	26	3 5 3	37	4 5 3	64	5 5 3	920
0 5 4	17	1 5 4	22	2 5 4	29	3 5 4	41	4 5 4	72	5 5 4	1600
0 5 5	19	1 5 5	24	2 5 5	32	3 5 5	45	4 5 5	81	5 5 5	2400+

* Anzahl der positiven Proben

Tabelle 1 Tabelle zur Bestimmung der Keimzahl für 100 ml Lösung unter Verwendung von je 5 Kulturen mit 10, 1 und 0,1 ml

2.12.2 Titermethode

Wenn zwecks orientierender Untersuchungen nur eine Kultur je Verdünnungsstufe angesetzt wurde (Titermethode), so wird die niedrigste positive, bzw. sofern alle Kulturen negatives Resultat zeigen, die größte geprüfte Bodenmenge angegeben.

Beispiel:

Sulfatreduzierende Bakterien in 10^{-3} g feuchten Bodens nachgewiesen

bzw-: Sulfatreduzierende Bakterien in 10^{-2}g feuchten Bodens nicht nachweisbar.

3.01 Herstellung des wäßrigen Bodenauszuges

von 3000 - 6000 U/M

Wenn das Filtrat trübe durch das Papierfilter läuft, kann eine Membranfiltration angeschlossen werden. Bewährt hat sich eine Doppelfiltration durch ein gröberes (V) und ein feineres (Oo5) Membranfilter.

Berechnung

Wassergehalt zum Gesamtgewicht = W_G%
Gehalt an Trockensubstanz = T %

Für die Einwaage E, bezogen auf 250 g Trockensubstanz, ergibt sich

$$T : 100 = 250 : E$$

$$E = \frac{25000}{T} \text{ g}$$

Die Einwaage E besteht nun aus 250 g trocknem Boden und (E - 250) Wasser, d.h., sie enthält bereits (E-250) g bzw. ml Wasser. Da die Gesamtwassermenge 1000 ml betragen soll, beträgt die Menge V des noch zuzusetzenden Wassers

$$V = 1000 - (E - 250) \text{ ml}$$
$$V = 1250 - E \text{ ml}$$

3.02 Aussehen des wäßrigen Auszuges

Es wird die Färbung und Klarheit des wäßrigen Bodenauszuges angegeben. (Trübung und Opaleszens deuten auf Anwesenheit kolloider Tonbestanteile)

Herstellung des wäßrigen Bodenauszuges

Prinzip:

Zur Herstellung des wäßrigen Bodenauszuges wird der Boden mit Wasser geschüttelt, wobei die in Wasser löslichen Anteile gelöst werden. Da die Löslichkeit von der Wassermenge, der Schütteldauer, der Art des Schüttelns, der Temperatur sowie dem p_H-Wert des zur Lösung benutzten Wassers abhängig ist, muß zur Erhaltung vergleichbarer Resultate stets nach derselben Methode gearbeitet werden.

Ausführung:

Eine Bodenmenge, berechnet auf 250 g trockenen Boden, wird in eine mindestens 1250 ml fassende und mit einem Gummistopfen verschließbare Weithalsflasche eingefüllt und mit soviel ausgekochtem destilliertem oder vollentsalztem Wasser, p_H = 6,0 - 6,5, versetzt, daß die Gesamtwassermenge unter Berücksichtigung des bereits im feuchten Boden enthaltenen Wassers 1000 ml entspricht. Der Inhalt der Flasche wird 24 Std. im Schüttelapparat über Kopf geschüttelt, etwa wie Bild 1 zeigt. Durch einen vorgeschalteten Widerstand wird die Geschwindigkeit so geregelt, daß sie 20 - 25 Umdrehungen pro Minute beträgt; der Apparat ist gleichmäßig zu belasten. Nach 24-stündiger Schütteldauer bei Raumtemperatur werden die Flaschen dem Apparat entnommen. Die Flasche mit Inhalt wird einige Minuten auf den Kopf gestellt, so daß sich die groben Teile oberhalb des Gummistopfens ansammeln. Zur Filtration wird ein Trichter, 300 mm ø, mit einem Faltenfilter aus rauhem Büttenfiltrierpapier[1], 50 cm ø, benutzt. Die Flasche wird sodann mit dem Stopfen nach unten möglichst weit in das Filter hineingehalten und der Stopfen vorsichtig gelöst, so daß die groben Teile in den unteren Teil des Filters gelangen und so ein natürliches Filterbett bilden. Falls die ersten Anteile des Filtrates getrübt sind, werden sie auf das Filter zurückgegeben, bis ein klares Filtrat erhalten wird.
Zur Verbesserung der Filtrationsfähigkeit kann der wäßrige Auszug bindiger Böden zentrifugiert werden. Geeignet sind Zentrifugen mit 150 - 250 ml Inhalt der Zentrifugengläser und Tourenzahlen

---

1) Bewährt hat sich das Filter Nr. 572 der Fa. Schleicher & Schüll

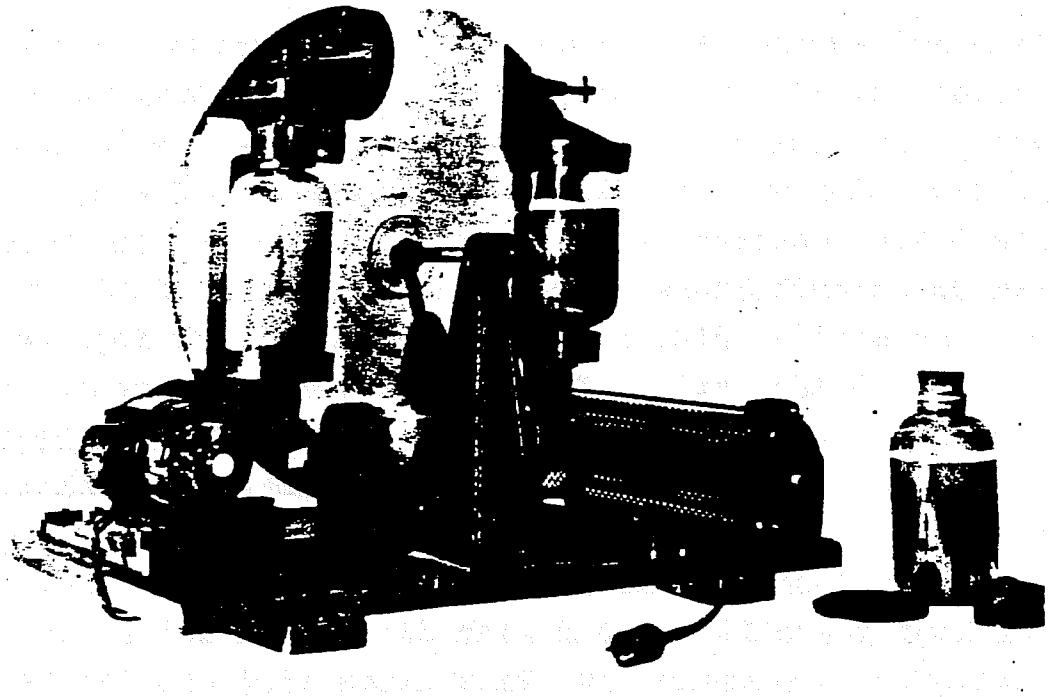


Bild 1 Schüttelapparat

3.03 Sedimentation.

Prinzip:

Bei der Sedimentation werden vom Rückstand des wäßrigen Bodenauszuges die tonigen und Schluffbestandteile von den gröberen Bestandteilen mit einer Korngrösse > 0,06 mm [1.07] durch Schlämmen getrennt. Unter dem nichtabschlämmbaren Rückstand wird die getrocknete Festsubstanz in %, bezogen auf die Gesamtmenge des trockenen Bodens, verstanden, die übrig bleibt, wenn das Schlämmen in dem vorgeschriebenen Gefäß mit der festgelegten Strömungsgeschwindigkeit bis zur völligen Klarheit des Wassers fortgesetzt wird.

Ausführung:

Zur Bestimmung des Nichtabschlämmbaren wird der Rückstand des wäßrigen Bodenauszuges [3.01], der einer Einwaage von 250 g trocknem Boden entspricht, in einen 1-l-Meßzylinder hoher Form (l.W. 60 mm, Innenhöhe 425 mm) gespült. Auf den Boden des Gefässes wird durch ein Glasrohr (l.W. 6 mm) Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/min eingeleitet. Das Schlämmen wird bis zur völligen Klärung des Wassers fortgesetzt. Der Rückstand wird in eine Porzellanschale gespült, bei 105° C im Trockenschrank getrocknet und gewogen.

Berechnung:

Bezeichnen wir

Einwaage an trocknem Boden	= E g
Auswaage an nichtabschlämmbarem Rückstand	= A g

so ergibt sich

$$\text{Nichtabschlämmbares} = \frac{A \cdot 100}{E} \ \%$$

Da zur Herstellung des wäßrigen Bodenauszuges eine Einwaage gewählt wird, die 250 g trocknem Boden entspricht, vereinfacht sich die Berechnung wie folgt

$$\text{Nichtabschlämmbares} = \frac{A \cdot 100}{250} = \frac{A}{2,5} \ \%$$

Der Gehalt an Abschlämmbaren ergibt sich aus der Differenz des Nichtabschlämmbaren zu 100 :

Abschlämmbares = 100 - Nichtabschlämmbares %

3.04 Leitfähigkeit

Prinzip:

Die elektrolytische Leitfähigkeit ist ein Maß für den Gehalt des wäßrigen Bodenauszuges an Elektrolyten und wird durch den Kehrwert des elektrischen Widerstandes, gemessen in Ohm (Ω), ausgedrückt. Die spezifische elektrolytische Leitfähigkeit ist auf das Volumen eines Würfels von 1 cm Kantenlänge bei 20°C bezogen und wird in μ S . cm^{-1} (S= Siemens = $\frac{1}{\Omega}$) angegeben.

Die elektrolytische Leitfähigkeit des wäßrigen Bodenauszuges wird mit Hilfe eines Widerstandsgefäßes aus Glas mit zwei eingeschmolzenen, blanken Platinelektroden passender Größe und entsprechenden Abstandes, einer Meßbrücke und einem Meßgerät bestimmt. Das Widerstandsgefäß ist vor der erstmaligen Benutzung mit einer Lösung von bekannter spezifischer Leitfähigkeit K zu eichen, damit die Gefäßkapazität C unter Berücksichtigung der Temperatur- am besten bei 20 ± 0,05°C - nach der Fromel

$$C = K.R$$

berechnet werden kann.

Ausführung:

Der zu untersuchende wäßrige Bodenauszug wird bis zur Marke in das Widerstandsgefäß gefüllt und der Widerstand R im Thermostaten bei einer Temperatur von 20 ± 0,05°C gemessen. Die spezifische elektrolytische Leitfähigkeit K_{20} wird dann nach der Formel

$$K_{20} = \frac{C_{20}}{R}$$

berechnet, wobei C_{20} die Gefäßkapazität bei 20°C ist.

Unter Säureverbrauch, ausgedrückt in mval/kg, ist, ähnlich wie in der Wasserchemie unter der Carbonathärte, die Summe der Carbonate und Hydrogencarbonate des Calciums und Magnesiums, seltener auch des Strontiums und Bariums, sowie bei natriumhydrogencarbonathaltigen Böden auch des Natriums zu verstehen. Liegt der Wert für den Säureverbrauch höher als für die Gesamthärte, so ist die Differenz auf Natriumhydrogencarbonat, [5.04], umzurechnen.
Der Begriff der Härte ist aufgrund seiner Festlegung nur für Wässer zu gebrauchen. Wenn im Vorliegenden der Begriff Gesamthärte noch gebraucht wird, so ist hierunter wie in der Wasserchemie die Summe der Erdalkaliverbindungen zu verstehen, jedoch ebenfalls ausgedrückt in mval/kg.

Prinzip:

Die Bestimmung des Säureverbrauchs erfolgt durch Titration mit Salzsäure in Anwesenheit von Methylorange als Indikator. Störend wirken Färbung der Probe und gelöste Eisen- und Mangansalze. Der Einfluß einer Färbung kann durch Verdünnen mit destilliertem Wasser oder Behandlung mit salz- und säurefrei gewaschener Aktivkohle beseitigt werden. Gelöste Eisen- und Manganverbindungen werden bei der Berechnung berücksichtigt.

Ausführung:

100 ml des nötigenfalls mit Aktivkohle behandelten wäßrigen Auszuges werden unter Zusatz von 2 - 3 Tropfen Methylorangelösung mit 0,1 n Salzsäure titriert, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit in bräunlich-gelb umschlägt. Die austitrierte Probe kann für die Bestimmung der Gesamthärte verwendet werden.

Berechnung:

1 ml 0,1 n-Salzsäure entspricht 0,1 mval Säureverbrauch. Für je 1 mg/kg Eisen oder Mangan sind 0,035 mval abzuziehen.

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges = E ml

Verbrauch an 0,1 n-HCl = V ml

Bei einer Einwaage von 250 g trockenem Boden zur Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt der Säureverbrauch für 1 kg trockenen Boden

$$\text{Säureverbrauch} = \frac{V \cdot 400}{E} \text{ mval/kg}$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Menge des wäßrigen Auszuges 100 ml, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

$$\text{Säureverbrauch} = V \cdot 4 \text{ mval/kg}$$

Lösungen:

Methylorangelösung:

0,1 %ige wäßrige Lösung

Prinzip:

Die Bestimmung der Gesamthärte wird mit Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetatlösung durchgeführt. Calcium- und Magnesiumionen bilden mit dem Dinatriumsalz der Aethylendiamintetraessigsäure innere Komplexanionen, wobei der Endpunkt der Umsetzung durch den für Magnesium- und Zinkionen spezifischen Indikator Eriochromschwarz T oder Chromogenschwarz durch Umschlag von rotviolett in reinblau angezeigt wird. Eriochromschwarz T bzw. Chromogenschwarz sprechen auf das Calciumion, das vom Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat stärker und damit eher gebunden wird, nicht an. Daher wird beim Fehlen von Magnesiumsalzen der Farbumschlag unscharf, weshalb in solchen Fällen der Probe "Magnesiumkomplex"- oder "Zinkkomplex"-Lösung zugesetzt wird, deren Verbrauch vom Gesamtverbrauch in Abzug zu bringen ist. Schwermetallionen wirken störend, sie werden durch Zugabe einiger Tropfen 10 %iger Natriumsulfidlösung ausgefällt. Die Titration wird in Anwesenheit eines Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffers bei einem pH-Wert von etwa 10 bei einer Temperatur von 60 - 70° ausgeführt.

Ausführung:

Zur Bestimmung der Gesamthärte wird entweder die austitrierte Probe zur Bestimmung des Säureverbrauches oder eine neue Probe von 100 ml des wäßrigen Auszuges benutzt. Sind keine Magnesiumionen vorhanden, wird der Probe eine bekannte Menge "Magnesiumkomplex"- oder "Zinkkomplex"-Lösung zugesetzt. Bei Vorhandensein von Schwermetallen werden der Probe außerdem einige Tropfen 10 %iger Natriumsulfidlösung zur Ausfällung derselben zugegeben. Die evtl. so vorbereitete Probe wird auf 60 - 70° erwärmt, mit 5 ml Pufferlösung und 1 ml Indikatorlösung versetzt und sofort in der Wärme mit 0,1 n-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetatlösung bis zum Umschlag nach reinblau titriert.
Bei Verwendung der austitrierten Probe des Säureverbrauchs ist zu beachten, daß durch die Anwesenheit von Methylorange der Umschlag nach grünblau erfolgt.

Berechnung:

1 ml 0,1 n-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetatlösung entspricht 0,1 mval Gesamthärte.

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges = E ml
Verbrauch an 0,1 n Dinatriumdihydrogen-
äthylendiamintetraacetatlösung = V ml

Bei einer Einwaage von 250 g trockenem Boden zur Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt die Gesamthärte für 1 kg trockenen Boden

$$\text{Gesamthärte} = \frac{V \cdot 400}{E} \quad \text{mval/kg}$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Menge des wäßrigen Auszuges 100 ml, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

$$\text{Gesamthärte} = V \cdot 4 \quad \text{mval/kg}$$

<u>Lösungen:</u>

0,1 n-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetatlösung:
18,613 g in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt

Indikatorlösung:
0,2 %ige wäßrige Lösung von Eriochromschwarz T oder Chromogen-schwarz. Maximal bis zu 1 Monat haltbar.

Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösung:
54 g Ammoniumchlorid und 350 ml 25 %ige Ammoniumhydroxidlösung werden mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

"Magnesiumkomplex"- oder "Zinkkomplex"-Lösung

3.0.7 Bestimmung des Abdampfrückstandes und des Glührückstandes

Prinzip:

Der Abdampfrückstand wird durch Eindampfen des wäßrigen Auszuges und Erhitzen des Rückstandes auf 105° bzw. 180° bestimmt.

Zur Bestimmung des Glührückstandes wird der Abdampfrückstand bei 600 - 700° geglüht.

Beim Trocknen bei 105° bleibt das Kristallwasser teilweise zurück, jedoch können Substanzverluste eintreten, so beispielsweise bei Ammoniumverbindungen Verlust an Ammoniak, bei Alkalisulfiden Verlust an Schwefelwasserstoff und bei organischen Verbindungen Verlust an mit Wasserdampf flüchtigen Stoffen. Magnesiumchlorid wird weitgehendst hydrolysiert und ~~als~~ Magnesiumhydroxid abgeschieden. Der Abdampfrückstand enthält also nur die im Wasser gelösten bis 105° nicht flüchtigen und nicht zersetzbaren anorganischen und organischen Bestandteile mit einem Teil des Kristallwassers. Es ist daher empfehlenswert, auch den Rückstand durch Trocknen bei 180° zu bestimmen, der dann frei von Kristallwasser ist. Der Glührückstand enthält im wesentlichen die wasserfreien anorganischen Salze. Die Salze organischer Säuren gehen beim Glühen in Karbonate über. Es ist jedoch nicht möglich, die Verflüchtigung und Zersetzung anorganischer Stoffe wie Karbonate, Nitrate, Chloride usw. zu vermeiden. Die Erdalkalicarbonate gehen teils in Oxide über. Durch Behandlung mit Ammoniumcarbonatlösung werden diese Oxide wieder in Carbonate übergeführt.

Ausführung:

250 ml des klaren wäßrigen Bodenauszuges werden in einer Platinschale zur Trockene eingedampft und alsdann bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 105° erwärmt. Der so getrocknete Rückstand ergibt den Abdampfrückstand bei 105°.

3.07 Bestimmung des Abdampfrückstandes und des Glührückstandes

Zur Bestimmung des Abdampfrückstandes bei 180° wird der bei 105° behandelte Rückstand bis zur Gewichtskonstanz bei 180° getrocknet.

Zur Bestimmung des Glührückstandes wird der Abdampfrückstand gleichmäßig auf dunkle Rotglut, also eine Temperatur von 600 - 700°, erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit einigen Tropfen Ammoniumkarbonatlösung angefeuchtet und zum Verdampfen derselben nochmals schwach erhitzt.

<u>Berechnung:</u>

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges E ml

Auswaage A_T g Abdampfrückstand

Auswaage A_G g Glührückstand

Abdampfrückstand T für 1 l des wäßrigen Auszuges.

$$T = \frac{A_T \cdot 1000}{E} \text{ g/l}$$

Bei einer Einwaage von 250 g trockenem Boden zur Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt der Abdampfrückstand für 1 kg trockenen Boden

$$T = \frac{A_T \cdot 4000000}{E} \text{ mg/kg}$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Wassermenge 250 ml, so ergibt sich:

$$T = A_T \cdot 16000 \text{ mg/kg}$$

Entsprechend berechnet sich der Glührückstand G

$$G = A_G \cdot 16000 \text{ mg/kg}$$

3.08 Kaliumpermanganatverbrauch

Prinzip:

Kaliumpermanganat wird durch organische Stoffe in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung reduziert, wobei diese Stoffe mehr oder weniger weit oxydativ abgebaut werden. Die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches gibt deshalb einen Anhalt über die Höhe des Gehaltes an organischen Stoffen.

Störend wirken Chloride, Schwefelwasserstoff, Sulfide, Nitrite und Eisen (II)-verbindungen. Chloridgehalte über 300 mg/l Chloridion stören die Bestimmung nur in saurer Lösung. In diesem Falle wird der Kaliumpermanganatverbrauch in alkalischer Lösung bestimmt Schwefelwasserstoff, Sulfide und Nitrite werden bei der Ausführung in saurer Lösung durch längeres Kochen mit Schwefelsäure entfernt. Bei Ausführung in alkalischer Lösung müssen die dort angegebenen Korrekturen berücksichtigt werden. Vorteilhaft ist es daher, bei Anwesenheit dieser Stoffe die Bestimmung in saurer Lösung durchzuführen. Eisen(II)-verbindungen müssen zuvor bestimmt und bei der Berechnung des Ergebnisses berücksichtigt werden.

Ausführung:

Bestimmung in saurer Lösung:

100 ml des wäßrigen Bodenauszuges werden in einen ausgekochten 300 ml-Erlenmeyerkolben gegeben, mit 5 ml 25%iger Schwefelsäure und einer Messerspitze ausgeglühten Bimssteines versetzt und zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit werden rasch 15 ml 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung gegeben und vom neu beginnenden Sieden ab unter Aufsetzen einer Kühlbirne genau 10 Minuten im Sieden gehalten. Darauf werden der Flüssigkeit rasch 15 ml 0,01 n-Oxalsäure zugegeben und anschließend die farblos gewedene Flüssigkeit mit 0,01n-Kaliumpermanganatlösung bis zum Auftreten einer eben sichtbaren, kurze Zeit bleibenden Rosafärbung titriert.

Bei einem Verbrauch von weniger als 3 ml 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung ist eine größere Menge des wäßrigen Bodenauszuges, bei einem Verbrauch von mehr als 10 ml eine kleinere Menge, die dann a mit ausgekochtem destilliertem Wasser auf 100 ml aufzufüllen ist, anzuwenden.

1 ml 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung entspricht einem Kaliumperman-

ganatverbrauch von 0,316 mg. Angegeben wird der Kaliumpermanganatverbrauch in mg/kg trockenen Bodens. Vom dem Ergebnis sind für je 1 mg Eisen(II)-ion 0,57 mg Kaliumpermanganat in Abzug zu bringen. Es ist anzugeben, daß die Bestimmung in saurer Lösung durchgeführt wurde.

Bestimmung in alkalischer Lösung:

100 ml des wäßrigen Bodenauszuges werden in einem ausgekochten 300 ml-Erlenmeyerkolben mit 0,5 ml 30%iger Natronlauge und einer Messerspitze ausgeglühten Bimssteines versetzt und zum Sieden gebracht. In die siedende Flüssigkeit werden rasch 15 ml 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung gegeben und vom neu beginnenden Sieden a unter Aufsetzen einer Kühlbirne genau 10 Minuten im Sieden gehalten. Darauf werden der Flüssigkeit rasch 15 ml 0,01 n-Oxalsäure und 5 ml 25%ige Schwefelsäure zugegeben und anschließend die farblos gewordene Flüssigkeit mit 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung bis zum Auftreten einer eben sichtbaren, kurze Zeit bleibenden Rosafärbung titriert.

Bei einem Verbrauch von weniger als 3 ml 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung ist eine größere Menge des wäßrigen Bodenauszuges, bei einem Verbrauch von mehr als10 ml eine kleinere Menge, die dann aber mit ausgekochtem destilliertem Wasser auf 100 ml aufzufüllen ist, anzuwenden.

1 ml 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung entspricht einem Kaliumpermanganatverbrauch von 0,316 mg. Angegeben wird der Kaliumpermanganatverbrauch in mg/kg trockenen Bodens. Von dem Ergebnis sind abzuziehen:

für je 1 mg	Eisen(II)-ion	0,57 mg
" " " "	Nitrition	1,66 "
" " " "	Schwefelwasserstoff	1,86 "

Es ist anzugeben, daß die Bestimmung in alkalischer Lösung durchgeführt wurde.

3.08 Kaliumpermanganatverbrauch

Berechnung:

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges = E ml
Verbrauch an 0,01 n $KMnO_4$ = V ml

Bei einer Einwaage von 250 g trockenem Boden zur Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt der $KMnO_4$-Verbrauch für 1 kg trockenen Boden

$$KMnO_4\text{-Verbrauch} = \frac{V \cdot 1264}{E} \text{ mg/kg}$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Menge des wäßrigen Auszuges 100 ml, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

$$KMnO_4\text{-Verbrauch} = V \cdot 12{,}64 \text{ mg/kg}$$

Prinzip:

Die Bestimmung des Calciumoxidgehaltes geschieht zweckmäßig mit einer 0,1 n-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetatlösung. Calciumionen bilden mit dem Dinatriumsalz der Aethylendiamintetraessigsäure innere Komplexanionen, wobei zur Erkennung des Titrationsendpunktes als metallspezifischer Indikator Calconcarbonsäure verwendet wird, das von weinrot nach reinblau umschlägt, wenn die letzten Spuren des Calcium-Ions aus der Lösung komplex gebunden sind. Die Titration muß in stark alkalischer Lösung durchgeführt werden ($p_H > 12$). Schwermetallionen, die störend wi ken, werden durch Zugabe einiger Tropfen 10%iger Natriumsulfidlösung ausgefällt.

Ausführung:

Zur Bestimmung des Calciumoxidgehaltes werden 100 ml des wäßrigen Auszuges in einem Erlenmeyerkolben abpipettiert. Sind Schwermetalle zugegen, werden diese durch einige Tropfen 10%iger Natriumsulfidlösung ausgefällt. Die so evtl. vorbehandelte Probe wird mit 4 ml 50%iger Kalilauge und 5 - 10 Tropfen Indikatorlösung versetzt und mit 0,1 n-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetatlösung bis zum Farbumschlag nach reinblau titriert.

Berechnung:

1 ml der 0,1 n-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetatlösung entspricht 2,8 mg Calciumoxid.

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges = E ml

Verbrauch an 0,1 n-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat = V ml

Bei einer Einwaage von 250 g trockenem Boden zur Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt der Calciumoxidgehalt für 1 kg trockenen Boden.

$$CaO = \frac{V \cdot 11200}{E} \text{ mg / kg}$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Menge des wäßrigen Auszuges 100 ml, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

$$CaO = V \cdot 112 \text{ mg/kg}$$

Erforderliche Lösungen:

1. 0,1 n-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetalösung: 18,613 g in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt.
2. Indikatorlösung: 0,4 g Calconcarbonsäure in 100 ml Methanol.
3. Kalilauge 50%ig
4. Natriumsulfidlösung 10%ig

3.10. Magnesiumoxidgehalt

Der Magnesiumoxidgehalt läßt sich aus der Differenz der zur Gesamthärte-[3.06] und Calciumoxidbestimmung [3.09] verbrauchten Mengen an 0,1 n-Komplexon-III -lösung berechnen. 1 ml Unterschied im Verbrauch bei den beiden Untersuchungsverfahren entspricht unter Voraussetzung gleicher Probenmenge 2,0 mg Magnesiumoxid.

Der Magnesiumoxidgehalt wird in mg/kg trockenen Bodens angegeben.

Berechnung:

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges = E ml
Verbrauch an 0,1 n Komplexon III = V ml

Bei einer Einwaage von 250 g trockenem Boden zur Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt der Magnesiumoxidgehalt für 1 kg trockenen Boden

$$MgO = \frac{V \cdot 8000}{E} \quad mg/kg$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Menge des wäßrigen Auszuges 100 ml, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

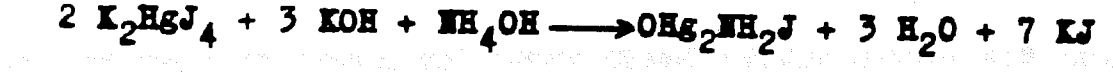
$$MgO = V \cdot 80 \ mg/kg$$

3.11 Bestimmung der Ammoniumionen.

3.11.1 Qualitative Bestimmung.

Prinzip:

Ammoniumionen geben mit Neßlers Reagenz, Dikaliumtetrajodomercurat(II) in alkalischer Lösung, in geringen Mengen eine gelbe bis gelbbraune Färbung, in grösseren Mengen einen gelbbraunen Niederschlag von Oxydiquecksilberamidojodid.



$$2\ K_2HgJ_4 + 3\ KOH + NH_4OH \longrightarrow OHg_2NH_2J + 3\ H_2O + 7\ KJ$$

Ausführung:

Etwa 1o ml des wäßrigen Bodenauszuges werden mit 2 - 3 Tropfen Neßlers Reagenz versetzt und geschüttelt. Gelb- bis Gelbbraunfärbung bzw. die Bildung eines gelbbraunen Niederschlages zeigt die Gegenwart von Ammoniumionen an.

Lösung:

Neßlers Reagenz: 2 g Kaliumjodid in 5 g warmem Wasser lösen und in kleinen Portionen 3 g Quecksilber(II)-jodid zugeben; mit 2o ml Wasser verdünnen und eine Lösung von 13 g Kaliumhydroxid in 27 ml Wasser zufügen.

Schrifttum

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. 3.Auflage
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960

3.11.2 Quantitative Bestimmung.

Prinzip:

Wie unter [3.11.1] beschrieben, geben Ammoniumionen mit Neßlers Reagenz eine gelbe bis gelbbraune Färbung von Oxydiquecksilberamidojodid. Die Färbung ist photometrisch meßbar. Härtebildner und Eisenionen werden durch eine Lösung von Kaliumnatriumtartrat in Lösung gehalten.

Für die quantitative Bestimmung der Ammoniumionen muß der wäßrige Bodenauszug vollkommen klar sein [Herstellung des wäßrigen Bodenauszuges]. [3.01]

Bei Anwesenheit von Sulfidionen werden diese vor der Untersuchung mit Zinksulfatlösung als Zinksulfid ausgefällt und abfiltriert.

Da Filtrierpapiere, die im Laboratorium gelagert werden, Ammoniak aufnehmen, dürfen für alle Filtrationen bei dieser Bestimmung bzw. beim Ansetzen der Lösungen nur Filter benutzt werden, die zuvor ammoniakfrei gewaschen worden sind.

Ausführung:

100 ml des wäßrigen Bodenauszuges oder, bei höherem Gehalt an Ammoniumionen, ein kleineres zu 100 ml mit destilliertem Wasser ergänztes Volumen werden mit 2 ml einer Lösung von Kaliumnatriumtartrat und 4 ml Neßlers Reagenz versetzt und nach jedem Zusatz gut gemischt. Bei Anwesenheit von Sulfidionen wird die Probe zunächst mit Zinksulfatlösung versetzt, der Zinksulfidniederschlag abfiltriert und ausgewaschen, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, auf 100 ml eingeengt und erst dann, wie beschrieben, mit den Reagenzien versetzt.

Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wird die Gelbfärbung bei einer Wellenlänge von etwa 425 mμ im Photometer gemessen.

Berechnung:

Aus den Werten für die Extinktion je cm Schichtdicke ergibt sich an Hand einer Eichkurve unter Berücksichtigung der untersuchten Probenmenge der Gehalt an Ammoniumionen, NH_4^+, in mg/kg.

Zur Aufstellung einer Eichkurve werden Lösungen mit bekanntem Ge-

halt an Ammoniumionen in der vorgeschriebenen Weise untersucht.

Lösungen:

1. Zinksulfatlösung: 15 g Zinksulfat, $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, in 1oo ml Wasser.

2. Lösung von Kaliumnatriumtartrat: Eine filtrierte Lösung von 1oo g Kaliumnatriumtartrat, $KNa(C_2H_2O_3)_2 \cdot 4\ H_2O$, in 2oo ml Wasser wird mit 1o ml Neßlers Reagenz versetzt und nach einigen Tagen filtriert. Die Lösung ist in einer braunen Flasche aufzubewahren.

3. Neßlers Reagenz: 2 g Kaliumjodid in 5 g warmem Wasser lösen und in kleinen Portionen 3 g Quecksilber(II)-jodid zugeben, mit 2o ml Wasser verdünnen und eine Lösung von 13 g Kaliumhydroxid in 27 ml Wasser zufügen.

4. Ammoniumchloridvergleichslösung: o,2966 g Ammoniumchlorid, im Exsikkator getrocknet, werden mit ammoniakfreiem Wasser zu 1oo ml gelöst. 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg NH_4^+.

Schrifttum

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlamm-Untersuchung. 3 Auflage. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1960

Die Bestimmung des Chloridionengehaltes erfolgt entweder nach Mohr durch Titration mit Silbernitratlösung in neutraler Lösung oder nach Gad und Manthey durch Titration mit Quecksilber (II)-nitratlösung in salpetersaurer Lösung.

3.12.1 Titration mit Silbernitratlösung nach Mohr

Prinzip:

Die Chloridionen werden in neutraler Lösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator mit Silbernitratlösung titriert. Der Endpunkt der Reaktion wird durch die Bildung des rotbraunen Silberchromats gekennzeichnet. Störend wirken Säuren, Alkalien, Eisensalze, Sulfite, Schwefelwasserstoff, Sulfide sowie größere Mengen organischer Substanzen. In Säuren ist Silberchromat löslich. Alkalien begünstigen die Bildung von Silberoxid, während Schwefelwasserstoff und Sulfide Silbersulfid ausfällen. Sulfite verbrauchen Silbernitrat zur Bildung von Silbersulfit. Eisensalze und organische Bestandteile in größeren Mengen stören durch ihre Eigenfärbung. Alkalisch reagierende Wässer werden mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, der Überschuß an Säure durch Ausschütteln der Lösung mit chloridfreiem Zinkoxid vertrieben, wodurch auch vorhandenes Eisen als Eisenhydroxid gefällt wird. Sulfite, Schwefelwasserstoff, Sulfide und organische Substanz werden durch Kochen unter Zusatz von verdünnter Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung unwirksam gemacht. Ein Überschuß an Kaliumpermanganat wird durch Wasserstoffperoxid zerstört und das ausfallende Mangan abfiltriert. Phosphate stören nicht.

Ausführung:

Zur Ausführung der Bestimmung werden 50 ml des wäßrigen Auszuges genommen. Ist die Lösung frei von schädlichen Verunreinigungen, so kann sogleich titriert werden. Ein Auszug, der organische Substanz, Sulfite, Schwefelwasserstoff oder Sulfide enthält, wird zunächst zur Zerstörung dieser Verbindungen zum Sieden erhitzt, falls er alkalisch sein sollte mit Salpetersäure schwach angesäuert und tropfenweise mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Rosafärbung bestehen bleibt. Der Überschuß an Kaliumperman-

ganat wird durch tropfenweise Zugabe von Wasserstoffperoxidlösung zerstört. Zur Neutralisation und zur Ausfällung etwa vorhandenen Eisens, wird die Probe mit chloridfreiem Zinkoxid geschüttelt und das Eisenhydroxid sowie das überflüssige Zinkoxid abfiltriert. Nun wird die Lösung in einem Erlenmeyerkolben auf weißer Unterlage mit 1 ml 10%iger Kaliumchromatlösung versetzt und mit 0,01 n-Silbernitratlösung bis zum Umschlag von gelb nach gelbbraun titriert. Zur besseren Erkennung des Farbumschlages bei der zweiten Probe wird die austitrierte erste Probe mit etwas festem Natriumchlorid versetzt, so daß die reingelbe Farbe wieder erscheint. Sodann wird die Titration mit der gleichgroßen und gleichbehandelten zweiten Wasserprobe unter ständigem Vergleich des Farbtons beider Flüssigkeiten wiederholt, bis eine deutliche Abweichung bestehen bleibt.

Berechnung:

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges = E ml
Verbrauch an 0,01 n-$AgNO_3$ = V ml

Bei einer Einwaage von 250 g trockenem Boden zur Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt der Chloridgehalt für 1 kg trockenen Boden

$$Cl^- = \frac{V \cdot 1418,28}{E} \quad mg/kg$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Menge des wäßrigen Auszuges 50 ml, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

$$Cl^- = V \cdot 28,37 \quad mg/kg$$

Die Ergebnisse werden auf ganze Milligramme abgerundet angegeben.

3.12.2 Titration mit Quecksilber (II)-nitratlösung nach Gad und Manthey

Prinzip:

Quecksilber (II)-chlorid zeigt auch in wäßriger Lösung nur eine sehr geringe elektrolytische Dissoziation. Wird einer Lösung, die Chloridionen enthält, Quecksilber(II)-nitratlösung zugesetzt, so verbinden sich die Quecksilber(II)-ionen mit den Chloridionen zu praktisch nicht dissoziiertem Quecksilber(II)-chlorid. Erst wenn alle Chloridionen gebunden sind, sind Quecksilber(II)-ionen vorhanden, die mit einem Mischindikator aus Bromphenolblau und Diphenylcarbazon nachweisbar sind.
Die Titration verläuft am besten bei einem pH-Wert von 3,1 bis 3,2. Der p_H-Wert von 3,1 bis 3,2 wird erreicht, wenn das zu untersuchende Wasser mit 0,1 n Salpetersäure zunächst bis zum Umschlag des Bromphenolblau nach gelb und dann im Überschuß mit 1 ml der gleichen Salpetersäure versetzt wird. Saure Wässer, die nach Zusatz des Mischindikators gelb gefärbt sind, werden vor Zugabe der 0,1 n Salpetersäure mit 0,1 n Natronlauge bis zum violetten Farbton neutralisiert und sodann in der beschriebenen Weise auf einen p_H-Wert von 3,1 bis 3,2 gebracht. Bei der anschliessenden Titration mit Quecksilber(II)-nitratlösung zeigt sich der Titrationsendpunkt in einer bleibenden Violettfärbung, die durch das Diphenylcarbazon hervorgerufen wird. Für stark salzhaltige Wässer empfehlen G. Gad und M. Manthey den nachträglichen Zusatz von etwas überschüssigem Diphenylcarbazon, um dadurch den Farbumschlag zu verschärfen.
Unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen stören Zink, Blei und Aluminium in Mengen bis zu 100 mg/l nicht. Auch ein Kupfergehalt bis zu 50 mg/l ist noch nicht schädlich. Chromate stören nicht in einer Menge unter 10 mg/l, und Eisen ruft bei einem Gehalt unter 5 mg/l keine Störung hervor. Die genannten Metallionen können vor der beschriebenen Einstellung auf einen p_H-Wert von 3,1 bis 3,2 durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung als Carbonate oder Hydroxide entfernt werden.

Ausführung:

100 ml des zu untersuchenden Wassers werden in einem Erlenmeyerkolben mit 3 ml Mischindikator versetzt. Aus einer Bürette wird tropfenweise 0,1 n Salpetersäure bis zum Umschlag nach gelb hinzugefügt. Alsdann wird 1 ml der gleichen Salpetersäure im Überschuß zugegeben. Saure Wässer, die nach Zusatz des Mischindikators bereits gelb gefärbt sind, werden mit 0,1 n Natronlauge bis zum Umschlag nach violett versetzt, anschließend mit 0,1 n Salpetersäure bis zum Umschlag nach gelb angesäuert und sodann mit 1 ml 0,1 n Salpetersäure im Überschuß versehen. Anschließend wird die Probe mit Quecksilber(II)-nitratlösung titriert bis zur ersten erkennbaren bleibenden Violettfärbung. Stark salzhaltige Wässer werden zur Verschärfung des Farbumschlages mit etwas überschüssigem Diphenylcarbazon versetzt.

Berechnung:

1 ml der Quecksilber(II)-nitratlösung entspricht 1 mg Cl^-.

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges = E ml
Verbrauch an $Hg(NO_3)_2$ = V ml

Bei einer Einwaage von 250 g trockenen Bodens zur Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt der Chloridionengehalt für 1 kg trocknen Boden

$$Cl^- = \frac{V \cdot 4000}{E} \text{ mg/kg}$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Menge des wäßrigen Auszuges 100 ml, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

$$Cl^- = V \cdot 40 \text{ mg/kg}$$

Lösungen:

1. Mischindikator:
   0,2 g Diphenylcarbazon
   0,02 g Bromphenolblau
   100 ml Methanol

2. Quecksilber(II)-nitratlösung
   3,084 g rotes Quecksilber(II)-oxid werden unter gelindem Erwärmen in 3,6 ml conc. Salpetersäure und etwa 20 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung entspricht 1 mg Cl^-. Die Lösung wird eingestellt gegen eine Kaliumchloridlösung, die 2,103 g/l KCl entsprechend 1 g/l Cl^- enthält.
3. 0,1 n Salpetersäure
4. 0,1 n Natronlauge

Schrifttum:

1. Trtilek, J.: Diphenylcarbazid als Indikator in der Mercurimetrie. Chem. Obzor., Brünn, 8 (1933), S. 3/5. Chem. Zentralbl. 104 (1933) I, S. 2143.
2. Clarke, F.E.: Determination of Chloride in Water. Analytical Chemistry 22 (1950), S. 553/55.
3. Gad, G. und M. Manthey: Zur Bestimmung des Chloridions in Wasser mit Quecksilber(II)-nitrat. GWF 95 (1954), S. 107/08.

3.13 Bestimmung der Nitrationen

3.13.1 Qualitative Bestimmung

Prinzip:

Nitrationen bilden in schwefelsaurer Lösung mit Diphenylamin eine blau gefärbte Verbindung von Diphenylbenzidinsulfat,
$C_6H_5N = C_6H_4 = C_6H_4 = N-C_6H_5 \cdot H_2SO_4$
Durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure wird der Nachweis verschärft. Da die Reaktion auf einer Oxydation beruht, geben ande Oxydationsmittel die gleiche Reaktion. Bei Anwesenheit von Nitrite werden diese vorher durch Kochen mit Harnstoff oder Natriumazid ze stört.

Ausführung:

Bei Abwesenheit von Nitriten werden 4 ml Diphenylaminreagenz mit 1 ml des wäßrigen Bodenauszuges und 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und gut durchgeschüttelt.
Sind Nitrite vorhanden, wird die Probe zunächst mit 3 Tropfen nitratfreier konzentrierter Schwefelsäure und 2 Spatelspitzen Harnstoff versetzt und gekocht. Nach dem Erkalten werden sodann 4 ml Diphenylaminreagenz und 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und kräftig geschüttelt.
Aus der Schnelligkeit, mit der die Reaktion eintritt, sowie aus der Tiefe der Blaufärbung lassen sich ungefähre Schlüsse auf den Nitratgehalt ziehen. Tritt erst nach wenigen Minuten eine nur schwache Blaufärbung auf, so sind Nitrate nur in Spuren vorhanden.

Lösungen:

1) Nitratfreie konzentrierte Schwefelsäure: 200 ml Wasser werden mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure und 0,5 g Ammoniumsulfat versetzt. Das Gemisch wird solange zum Sieden erhitzt, bis eine entnommene Probe mit Diphenylamin keine Blaufärbung ergibt. Alsdann wird die Säure bis zur Bildung weißer Nebel eingedampft.
2) Diphenylaminreagenz: 0,017 g Diphenylamin werden in einem 100 ml Meßkolben zunächst mit 38 ml nitratfreier Schwefelsäure 1:3 und anschließend mit nitratfreier konzentrierter Schwefelsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Abkühlen wird mit nitratfreier konzentrierter Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einer dunklen Flasche aufzubewahren.

3.13 Bestimmung der Nitrationen

Schrifttum

Tillmans J.u.W. Sutthoff, Zeitschrift für angewandte Chemie 28 I, (1915) S. 471

Lunge G.u.E. Berl: Chemisch- technische Untersuchungsmethoden Verlag Springer. Berlin 1921 Band 1. S. 512

Kluth H.: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle 7. Auflage. Verlag Springer Berlin (1938). S. 41/42 und 44.

3.13 Bestimmung der Nitrationen

3.13.2. Quantitative Bestimmung

Prinzip:

Nitrationen bilden in wasserfreiem, schwefelsaurem Medium mit Natriumsalicylat gelb gefärbte Nitrosalicylsäure (3-Nitro- 2-oxybenzoesäure und 5- Nitro - 2 oxybenzoesäure), die bei der anschließenden Behandlung mit Natriumhydroxid in das Natriumsalz übergeht. Die Gelbfärbung ist photometrisch meßbar. Bei einem Gehalt an Chloridionen >800 mg/kg müssen die Chloride zuvor durch Silbersulfat ausgefällt und das entstandene Silberchlorid abfiltriert werden.

Ausführung:

20 ml des filtrierten wäßrigen Auszuges werden, falls der Cloridionengehalt <800 mg/kg ist, in einem Porzellanschälchen mit 1 ml Natriumsalicylatlösung versetzt. Bei einem Chloridionengehalt >800 mg/kg werden 20 ml des wäßrigen Auszuges tropfenweis mit Silbersulfatlösung im geringen Überschuß versetzt. Das ausgefällte Silberchlorid wird durch kräftiges Schütteln zusammengeballt, abfiltriert und mit nitratfreiem Wasser ausgewaschen. Sodann wird das Filtrat in einem Porzellanschälchen mit 1 ml Natriumsalicylat versetzt.
Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand im Trockenschrank bei 105° getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Sodann wird der Rückstand mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 10 Minuten werden 15 ml Wasser und 15 ml einer Lösung von Natriumhydroxid. und Kaliumnatriumtartrat hinzugeben und die Gelbfärbung im Photometer bei einer Wellenlänge von etwa 420mμ gemessen.

Berechnung:

Aus den Werten für die Extinktion je cm Schichtdicke ergibt sich an Hand einer Eichkurve unter Berücksichtigung der untersuchten Probenmenge der Gehalt an Nitrat, NO_3^-, in mg/kg.
Zur Aufstellung einer Eichkurve werden Nitratstandardlösungen in der vorgeschriebenen Weise untersucht.

Lösungen:

1) 0,025 n Silbersulfatlösung: 3,898 g Silbersulfat (nitratfrei) in 1000 ml Wasser.

3.13 Bestimmung der Nitrationen

2. Natriumsalicylatlösung: 0,5 g Natriumsalicylat in 100 ml Wasser. Die Lösung ist nur einen Tag haltbar.

3. Lösung aus Natriumhydroxid und Kaliumnatriumtartrat: 400 g Natriumhydroxid und 60 g Kaliumnatriumtartrat, $KNa\ (C_2H_2O_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 1000 ml Wasser. Die Lösung ist in Polyäthylenflaschen aufzubewahren.

4. Nitratstandardlösung: 0,137 g Natriumnitrat werden unter Zusatz von 1 ml Chloroform in 1000 ml Wasser gelöst. 1 ml dieser Lösung enthält 0,1 mg NO_3^-. Durch entsprechende Verdünnung können Lösungen mit verschiedendem Nitratgehalt hergestellt werden.

Schrifttum

Deutsche Einheitsverfahren zu Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, 3. Auflage, Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße 1960

3.14 Bestimmung der Nitritionen

3.14.1 Qualitative Bestimmung:

Prinzip:

Nitrit-Ionen oxydieren Jodwasserstoff zu freiem Jod, das mit Stärkelösung nachweisbar ist. Die Reaktion ist nur in Abwesenheit anderer oxydierender Stoffe (Ozon, freies Chlor, Wasserstoffperoxid) eindeutig.

Ausführung:

Zum Nachweis der Nitrit-Ionen werden etwa 10 ml des wäßrigen Bodenauszuges mit 1 ml Jodzinkstärkelösung versetzt und mit 1 ml Phosphorsäure (25%ig) angesäuert. Blaufärbung zeigt bei Abwesenheit störender Stoffe die Gegenwart von Nitrit an.

Lösungen:

Jodzinkstärkelösung

Phosphorsäure 25 %ig

Schrifttum

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, 3.Auflage,Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1960

3.14.2 Quantitative Bestimmung.

Prinzip:

Salpetrige Säure diazotiert Sulfanilsäure in saurer Lösung zu Diazobenzolsulfonsäure. Die Diazoverbindung bildet mit α- Naphthylamin Azo-α-naphthylaminbenzolsulfonsäure, einen roten Farbstoff. Die Rotfärbung ist photometrisch meßbar.

Kolloidale organische Substanzen, Huminsäuren und Schwermetallionen, die die Reaktion stören, werden durch Zusatz von Aluminiumsulfatlösung und Zugabe einer Lösung von Natriumcarbonat und Natriumhydroxid bis zu einem pH-Wert von etwa 8 ausgefällt und abfiltriert.

Ausführung:

5o ml des wäßrigen Auszuges werden, falls störende Stoffe vorhanden sind, mit 2,5 ml Aluminiumsulfatlösung und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von Natriumcarbonat und Natriumhydroxid versetzt, bis ein pH-Wert von etwa 8 erreicht ist. Die Probe wird anschließend filtriert und nach Auswaschen des Filters mit destilliertem Wasser auf 1oo ml aufgefüllt.

Bei Abwesenheit störender Stoffe werden 5o ml des wäßrigen Bodenauszuges sofort mit 5o ml destilliertem Wasser verdünnt. Sodann wird die Probe mit 4 ml einer Mischung gleicher Volumina Sulfanilsäure- und α-Naphthylaminlösung versetzt und gut gemischt. Die Rotfärbung wird nach 2 Stunden im Photometer bei einer Wellenlänge von etwa 53o nm gemessen. Während der zweistündigen Reaktionszeit ist die Probe gegen direkte Sonneneinstrahlung zu schützen.

Berechnung:

Aus den Werten für die Extinktion je cm Schichtdicke ergibt sich an Hand einer Eichkurve unter Berücksichtigung der untersuchten Probenmenge der Gehalt an Nitrit, NO_2^-, in mg/kg.

Zur Aufstellung einer Eichkurve werden Nitritstandardlösungen in der vorgeschriebenen Weise untersucht.

Lösungen:

1. Sulfanilsäurelösung: o,33 g Sulfanilsäure werden mit 5 ml Eisessig und 5 ml Wasser erwärmt und durch Zugabe von 9o ml heissem Wasser gelöst. Die Sulfanilsäure löst sich nur langsam so dass im Bedarfsfall nochmal erwärmt werden muss.
   Die Lösung ist in einer braunen Flasche kühl aufzubewahren.
2. α-Naphthylaminlösung: o,o7 g α-Naphthylamin in 3,3 ml Eisessig und 13 ml Wasser lösen und mit 83 ml Wasser verdünnen.
3. Aluminiumsulfatlösung: 12 g Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ in 1oo ml Wasser.
4. Lösung aus Natriumcarbonat und Natriumhydroxid: 17 g Natriumcarbonat, wasserfrei, und 17 g Natriumhydroxid in 1oo ml Wasser.
5. Nitritstandardlösung: o,o375 g Natriumnitrit, im Vacuumexsikkator getrocknet, werden unter Zusatz von 1 Tropfen Chloroform in 25o ml Wasser gelöst. 1 ml dieser Lösung enthält o,1 mg NO_2^-. Die Lösung wird gegen Kaliumpermanganat eingestellt und ist möglichst frisch zu bereiten; andernfalls ist der Titer wöchentlich zu kontrollieren.

Schrifttum

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. 3 Auflage, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1960

Prinzip:

Der Boden wird mit 20 %iger Salzsäure behandelt, wobei auch Gips weitgehend in Lösung geht. Nach Abscheidung der Kieselsaure durch Erhitzen bei 135° und Ausfällung von Eisen und Aluminium mit Ammoniak werden die Sulfationen in salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid gefällt.

Ausführung:

10 g Boden werden in einer flachen Porzellanschale bei aufgelegtem Uhrglas allmählich mit 50 ml 20 %iger Salzsäure versetzt. Nach Beendigung einer eventuellen Kohlensäureentwicklung wird die Lösung zur Trockene verdampft und anschließend 1 Stunde bei 135° erhitzt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen, mit destilliertem Wasser verdünnt und nach Erwärmen filtriert. Das Filter wird mit heißer Salzsäure 1 : 3 und anschließend mit heißem Wasser ausgewasehen. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt. Sodann werden nach Zusatz von Wasserstoffperoxid Eisen und Aluminium mit Ammoniak ausgefällt und nach Aufkochen abfiltriert. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert. Die siedende Lösung wird mit 20 ml 10 %iger Bariumchloridlösung versetzt und noch einige Minuten gekocht. Das Bariumsulfat wird nach völligem Absitzen abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, verascht und gewogen.

Berechnung:

Einwaage an Boden	= E g
Auswaage an $BaSO_4$	= A g
Gehalt des Bodens an Trockensubstanz	= T %

Der Sulfatgehalt für 1 kg trockenen Boden beträgt

$$SO_4^{--} = \frac{A \cdot 411{,}5 \cdot 1000 \cdot 100}{E \cdot T} \text{ mg/kg}$$

Beträgt die zur Untersuchung benutzte Bodenmenge 10 g, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt

$$SO_4^{--} = \frac{A \cdot 4115000}{T} \text{ mg/kg}$$

5.01 Berechnung des Elektrolytgehaltes aus der spez. Leitfähigkeit

Der Elektrolytgehalt von Wässern in mg/l ergibt sich angenähert durch Multiplikation der Leitfähigkeit in $\mu S \cdot cm^{-1}$ mit 0,75 [1]. Da bei Bodenauszügen von 250 g trockenem Boden ausgegangen wird, der Gehalt jedoch für 1 kg trockenen Boden angegeben wird, ist bei Böden dieser Wert zu vervierfachen.

$$\text{Elektrolytgehalt} = \varkappa_{18^o} \text{ (in } \mu S \cdot cm^{-1}) \cdot 0{,}75 \cdot 4 \text{ mg/kg}$$

Der Elektrolytgehalt wird ganzzahlig abgerundet angegeben.

1) Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung.
~~Berlin,~~ Verlag Chemie, ~~G 7~~ Weinheim 1954

5.02 Glühverlust

Der Glühverlust GV stellt die Differenz zwischen Abdampfrückstand AR und Glührückstand GR dar:

$$GV = AR - GR$$

Er wird in mg/kg trockenen Bodens angegeben.

5.03 Reduzierte Werte für Abdampfrückstand, Glühverlust, Glührückstand und Elektrolytgehalt

Zur Beurteilung der Aggressivität eines Bodens sind die durch die Analyse erhaltenen Werte für

1. Abdampfrückstand
2. Glühverlust
3. Glührückstand
4. Elektrolytgehalt

nicht ohne weiteres verwendbar, da sie durch den die Korrosion verhindernden Kalkgehalt beeinflußt sind, der in diesen Werten enthalten ist. Um auch diese Werte zur Beurteilung heranzuziehen, sind diese Werte um den in ihnen enthaltenen Kalkgehalt zu reduzieren, und es ist für die so erhaltenen Werte der Begriff reduzierte Werte einzuführen. Die reduzierten Werte lassen sich aus den Analysendaten wie folgt errechnen, wobei der Säureverbrauch in mval/kg und die übrigen Werte in mg/kg eingesetzt werden.

1. Abdampfrückstand$_{red.}$

   = Abdampfrückstand - $CaCO_3$

   = Abdampfrückstand -50.Säureverbrauch

2. Glühverlust$_{red.}$

   = Glühverlust -CO_2

   = Glühverlust - 22 ·Säureverbrauch

3. Glührückstand$_{red.}$

   =Glührückstand -CaO

   = Glührückstand - 28·Säureverbrauch

4. Elektrolydtgehalt red.

   = Elektrolytgehalt -$Ca(HCO_3)_2$

   = Elektrolytgehalt - 81· Säureverbrauch

5,04 Natriumhydrogencarbonat

Liegt der Verbrauch für den Säureverbrauch, 3.05, höher als für die Gesamthärte, 3.06, so ist die Differenz auf Natriumhydrogencarbonat umzurechnen.

1 ml 0,1 n-Salzsäure entspricht 8,4015 mg $NaHCO_3$.

Benutzte Menge des wäßrigen Auszuges = E ml

Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure (Säureverbrauch) = V_1 ml

Verbrauch an 0,1 n-Dinatriumdihydrogen-äthylendiamintetraacetat (Gesamthärte) = V_2 ml

Bei einer Einwaage von 250 g trocknen Bodens zu Herstellung des wäßrigen Auszuges beträgt der Natriumhydrogencarbonatgehalt für 1 kg trocknen Boden

$$NaHCO_3 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 8{,}4015 \cdot 4000}{E} \text{ mg/kg}$$

Beträgt die zur Bestimmung benutzte Menge des wäßrigen Auszuges 100 ml, so vereinfacht sich die Berechnung wie folgt:

$$NaHCO_3 \doteq (V_1 - V_2) \cdot 336 \quad \text{mg/kg}$$