II

(Nicht veröffentlichungsbedürftige Rechtsakte)

KOMMISSION

RICHTLINIE DER KOMMISSION

vom 22. Juni 1977

zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Probenahme und Analysemethoden von Düngemitteln

(77/535/EWG)

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft,

gestützt auf die Richtlinie 76/116/EWG des Rates vom 18. Dezember 1975 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Düngemittel [1], insbesondere auf Artikel 9 Absatz 2,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Die obengenannte Richtlinie bestimmt, daß die amtlichen Kontrollen von Düngemitteln zur Feststellung, ob die auf Grund der Rechts- und Verwaltungsvorschriften festgelegten Anforderungen hinsichtlich der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Düngemittel erfüllt sind, nach gemeinschaftlichen Probenahmeverfahren und Analysemethoden durchgeführt werden.

Die in dieser Richtlinie vorgesehenen Maßnahmen entsprechen der Stellungnahme des Ausschusses für die Anpassung der Richtlinien zur Beseitigung der technischen Handelshemmnisse bei Düngemitteln an den technischen Fortschritt —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

Artikel 1

Die Mitgliedstaaten ergreifen alle erforderlichen Maßnahmen, damit Probenahme und Analyse bei den nach Artikel 8 Absatz 1 und 2 der Richtlinie 76/116/EWG des Rates vom 18. Dezember 1975 vorgesehenen amtlichen Kontrollen der EWG-Düngemittel in Übereinstimmung mit den Vorschriften im Anhang dieser Richtlinie erfolgen.

Artikel 2

(1) Die Mitgliedstaaten setzen spätestens zum 19. Dezember 1977 die erforderlichen Rechts- und Verwaltungsvorschriften in Kraft, um dieser Richtlinie nachzukommen, und unterrichten hiervon unverzüglich die Kommission.

(2) Die Mitgliedstaaten tragen dafür Sorge, daß der Kommission der Wortlaut der innerstaatlichen Rechtsvorschriften übermittelt wird, die sie auf dem unter diese Richtlinie fallenden Gebiet erlassen.

Artikel 3

Diese Richtlinie ist an die Mitgliedstaaten gerichtet.

Brüssel, den 22. Juni 1977

Für die Kommission
Étienne DAVIGNON
Mitglied der Kommission

[1] ABl. Nr. L 24 vom 30. 1. 1976, S. 21.

ANHANG I

PROBENAHMEVERFAHREN FÜR DIE KONTROLLE VON DÜNGEMITTELN

VORBEMERKUNG

Die richtige Probenahme ist ein schwieriger Vorgang, der größte Sorgfalt erfordert. Es kann daher nicht eindringlich genug darauf hingewiesen werden, wie wichtig es ist, für die amtliche Düngemittelkontrolle eine hinreichend repräsentative Probe herzustellen.

Das nachstehend beschriebene Probenahmeverfahren erfordert eine genaue Befolgung durch Sachverständige, die Erfahrungen in der traditionellen Probenahme haben.

1. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Die hinsichtlich der Beschaffenheit und Zusammensetzung zur amtlichen Kontrolle bestimmten Düngemittelproben werden gemäß nachstehendem Verfahren entnommen. Die dabei erhaltenen Proben gelten als repräsentativ für die betreffende Partie.

2. ZUR PROBENAHME BEFUGTE BEDIENSTETE

Die Probenahme erfolgt durch von den Mitgliedstaaten bevollmächtigte sachverständige Bedienstete.

3. BEGRIFFSBESTIMMUNGEN

P a r t i e : Düngemittelmenge, die eine Einheit bildet, von der angenommen wird, daß sie einheitliche Merkmale besitzt.

E i n z e l p r o b e : Menge, die an einer Stelle der Partie entnommen wird.

S a m m e l p r o b e : Summe von aus einer Partie entnommenen Einzelproben.

R e d u z i e r t e S a m m e l p r o b e: Repräsentative Teilmenge der Sammelprobe, die nach mengenmäßiger Verringerung erhalten wird.

E n d p r o b e : Repräsentative Teilmenge der reduzierten Sammelprobe.

4. GERÄTE

4.1. Die Geräte zur Probenahme müssen so beschaffen sein, daß die zu bemusternden Stoffe nicht beeinflußt werden. Diese Geräte können von den Mitgliedstaaten genehmigt werden.

4.2. **Für die Probenahme fester Düngemittel empfohlene Geräte**

4.2.1. *Manuelle Probenahme*

4.2.1.1. Schaufel mit ebenem Boden und rechteckig hochgebogenem Rand.

4.2.1.2. Probestecher mit langem Schlitz oder Kammerstecher. Die Größe des Probestechers ist den Merkmalen der Partie (Tiefe des Behälters, Größe des Sacks usw.) und der Größe der Düngemittelteilchen anzupassen.

4.2.2. *Mechanische Probenahme*

Zugelassene mechanische Geräte zur Probenahme aus in Bewegung befindlichen Düngemitteln.

4.2.3. *Probeteiler*

Zur Zerlegung der Probe in gleiche Teile bestimmte Geräte dürfen zur Herstellung der reduzierten Sammelprobe und der Endprobe sowie zur Herstellung der Einzelproben verwendet werden.

5. MENGENMÄSSIGE ANFORDERUNGEN

5.1. **Partie**

Die Partie darf nur so groß sein, daß von allen Teilen, aus denen die Partie besteht, Proben entnommen werden können.

5.2. **Einzelproben**

5.2.1.	*Lose Düngemittel*	*Mindestzahl von Einzelproben*
5.2.1.1.	Partien bis zu 2,5 Tonnen:	sieben
5.2.1.2.	Partien von 2,5 bis 80 Tonnen:	$\sqrt{\text{20mal die Anzahl der Tonnen, aus denen die Partie besteht (1)}}$
5.2.1.3.	Partien über 80 Tonnen:	vierzig
5.2.2.	*Verpackte Düngemittel*	*Mindestzahl der zu bemusternden Packungen (2)*
5.2.2.1.	**Packungen von mehr als 1 kg Inhalt**	
5.2.2.1.1.	Partien bis 4 Packungen:	alle Packungen
5.2.2.1.2.	Partien aus 5 bis 16 Packungen:	vier
5.2.2.1.3.	Partien aus 17 bis 400 Packungen:	$\sqrt{\text{Anzahl der Packungen, aus denen die Partie besteht (1)}}$
5.2.2.1.4.	Partien über 400 Packungen:	zwanzig
5.2.2.2.	**Packungen bis 1 kg Inhalt.**	vier

5.3. **Sammelproben**

Eine einzige Sammelprobe pro Partie ist erforderlich. Die Gesamtmenge der Einzelproben, die die Sammelprobe ergeben sollen, darf nicht unter den nachstehend festgesetzten Mindestmengen liegen:

5.3.1.	*Lose Düngemittel:*	4 kg
5.3.2.	*Verpackte Düngemittel*	
5.3.2.1.	Packungen von mehr als 1 kg Inhalt:	4 kg
5.3.2.2.	Packungen bis zu 1 kg Inhalt:	Gewicht des Inhalts von vier Originalpackungen

5.4. **Endproben**

Die Sammelprobe dient, sofern erforderlich nach Reduzierung, der Herstellung der Endproben. Die Untersuchung mindestens einer Endprobe ist erforderlich. Die Menge jeder zur Untersuchung bestimmten Probe darf nicht unter 500 g liegen.

(1) Wenn die Zahl einen Bruch ergibt, ist dieser auf die nächsthöhere ganze Zahl aufzurunden.
(2) Für Packungen bis zu 1 kg bildet der Inhalt einer Originalpackung die Einzelprobe.

6. VORSCHRIFTEN FÜR DIE ENTNAHME, FERTIGUNG UND VERPACKUNG DER PROBEN

6.1. **Allgemeines**

Die Proben sind so schnell wie möglich zu entnehmen und zu fertigen. Es ist mit der angemessenen Sorgfalt vorzugehen, damit die Proben für die beprobte Ware repräsentativ bleiben. Die für die Probenahme bestimmten Geräte, Flächen und Behälter müssen sauber und trocken sein.

6.2. **Einzelproben**

Die Einzelproben sind nach dem *Zufallsprinzip aus der gesamten Partie* zu entnehmen. Ihr Gewicht muß ungefähr gleich und der Beschaffenheit des Materials angepaßt sein.

6.2.1. *Lose Düngemittel*

Die Partie ist symbolisch in ungefähr gleiche Teile aufzuteilen. Nach dem Zufallsprinzip ist eine Anzahl Teile zu wählen entsprechend der Anzahl der unter 5.2 vorgesehenen Einzelproben und jedem dieser Teile mindestens eine Probe zu entnehmen.

Falls der Zugang zum Erzeugnis, wie in 5.1 verlangt, schwierig oder unmöglich ist, soll die Probenahme bei der sich in Bewegung (Aufladen bzw. Abladen) befindlichen Partie erfolgen. Wie vorstehend angegeben sollen dabei die Proben von den nach dem Zufallsprinzip ausgewählten, in Bewegung befindlichen Teilen genommen werden.

6.2.2. *Verpackte Düngemittel*

Die erforderliche Anzahl der zu bemusternden Packungen ist nach 5.2 festgelegt; aus jeder dieser Packungen ist ein Teil des Inhalts zu entnehmen. Gegebenenfalls sind die Proben zu entnehmen, nachdem die Packungen getrennt entleert worden sind.

6.3. **Fertigung der Sammelproben**

Die Einzelproben sind zu sammeln, um eine einzige Sammelprobe zu bilden.

6.4. **Fertigung der Endproben**

Die Gesamtmenge jeder Sammelprobe ist sorgfältig zu mischen [1]. Wenn nötig, ist die Sammelprobe bis auf mindestens 2 kg mittels eines Probeteilers oder nach dem Vierteilungsverfahren zu reduzieren (reduzierte Sammelprobe).

Dann werden entsprechend den mengenmäßigen Anforderungen nach 5.4 mindestens drei ungefähr gleich große Endproben hergestellt. Jede Probe ist in einen geeigneten und luftdicht verschließbaren Behälter zu füllen. Es sind alle notwendigen Vorkehrungen zu treffen, damit jede Veränderung der charakteristischen Zusammensetzung der Probe vermieden wird.

7. VERSCHLIESSUNG UND KENNZEICHNUNG DER ENDPROBEN

Die Behälter oder Packungen sind so zu versiegeln bzw. zu plombieren, daß sie nicht ohne Beschädigung des Siegels bzw. der Plombe geöffnet werden können. Die Kennzeichnung der Probe muß von dem Siegel bzw. der Plombe mit erfaßt werden.

8. PROBENAHMEPROTOKOLL

Für jede Probenahme ist ein Probenahmeprotokoll zu erstellen, aus dem die Identität der bemusterten Partie eindeutig hervorgeht.

9. VERWENDUNG DER ENDPROBEN

Für jede Sammelprobe wird so schnell wie möglich mindestens eine Endprobe an das mit der Untersuchung beauftragte Laboratorium gesandt, zusammen mit den Angaben, die für eine Untersuchung erforderlich sind.

---

[1] Klumpen sind zu zerdrücken (sie werden gegebenenfalls von dem übrigen Material abgetrennt und anschließend wieder gründlich untergemischt).

ANHANG II

METHODEN ZUR ANALYSE VON DÜNGEMITTELN

Inhaltsverzeichnis

ALLGEMEINE ANMERKUNGEN		7
1.	VORBEREITUNG DER PROBEN ZUR ANALYSE	7
2.	STICKSTOFF	9
2.1.	Bestimmung von Ammoniumstickstoff	9
2.2.	Bestimmung von Nitrat- und Ammoniumstickstoff	19
2.2.1.	Methode nach Ulsch	19
2.2.2.	Methode nach Arnd	21
2.2.3.	Methode nach Devarda	23
2.3.	Bestimmung von Gesamtstickstoff	28
2.3.1.	In nitratfreiem Kalkstickstoff	28
2.3.2.	In nitrathaltigem Kalkstickstoff	30
2.3.3.	In Harnstoff	33
2.4.	Bestimmung von Cyanamidstickstoff	35
2.5.	Bestimmung von Biuret in Harnstoff	38
2.6.	Bestimmung verschiedener, nebeneinander anwesender Stickstoff-Formen	41
2.6.1.	In Düngemitteln mit Stickstoff in Form von Ammonium, Nitrat, Harnstoff und Cyanamid	41
2.6.2.	In Düngemitteln mit Stickstoff in Form von Ammonium, Nitrat und Harnstoff	55
3.	PHOSPHOR	62
3.1.	Extraktion	62
3.1.1.	Mit Mineralsäuren	62
3.1.2.	Mit Ameisensäure (2proz.)	63
3.1.3.	Mit Zitronensäure (2proz.)	64
3.1.4.	Mit Ammoniumcitratlösung – neutral	65
3.1.5.	Mit Ammoniumcitratlösung – alkalisch	68
3.1.5.1.	Methode nach Petermann bei 65°C	68
3.1.5.2.	Methode nach Petermann bei Raumtemperatur	70
3.1.5.3.	Methode nach Joulie	71
3.1.6.	Mit Wasser	73
3.2.	Bestimmung von Phosphor in den Extrakten	74
4.	KALIUM	77
4.1.	Bestimmung von wasserlöslichem Kalium	77

5.	MAGNESIUM	81
5.1.	Bestimmung von wasserlöslichem Magnesium	81
6.	CHLOR	85
6.1.	Bestimmung von Chlorid bei Abwesenheit organischer Stoffe	85
7.	MAHLFEINHEIT	88
7.1.	Bestimmung der Mahlfeinheit – trockenes Verfahren	88
7.2.	Bestimmung der Mahlfeinheit von weicherdigem Rohphosphat	89

ALLGEMEINE ANMERKUNGEN

Laboratoriumsgeräte

In den Methodenvorschriften sind die gängigen Laboratoriumsgeräte nicht ausdrücklich als geeicht beschrieben; so ist lediglich der Inhalt wiedergegeben, wie er üblicherweise auf Meßkolben und Pipetten angegeben ist.

Kontrollbestimmungen

Vor Durchführung der eigentlichen Analysen ist es erforderlich zu kontrollieren, ob das einwandfreie Funktionieren der Geräte sowie die korrekte Ausführung der analytischen Vorschriften gewährleistet ist. Für solche Zwecke sind Substanzen mit definierter chemischer Zusammensetzung zu verwenden (z. B. Ammoniumsulfat, Kaliumdihydrogenphosphat zur Analyse usw.).

Wird die analysentechnische Verfahrensvorschrift nicht genauestens eingehalten, sind systematische Fehler möglich. Auch sind einige Untersuchungsverfahren für Produkte komplexer chemischer Zusammensetzung streng konventionell.

Gerade dann, wenn das Untersuchungslaboratorium über definiert zusammengesetzte oder spezifizierte Referenzmaterialien verfügt, sollen bevorzugt diese für Kontrollzwecke Verwendung finden.

Methode 1

VORBEREITUNG DER PROBEN ZUR ANALYSE

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Vorbereitung der Analysenprobe aus der Endprobe festzulegen.

2. PRINZIP

Die Aufbereitung einer im Labor erhaltenen Endprobe ist eine Folge von Arbeitsgängen, meistens Sieben, Zerkleinern und Homogenisieren, die so auszuführen sind, daß

— einerseits die kleinste der bei den Analysenmethoden vorgesehene Einwaage für die Endprobe repräsentativ ist,

— andererseits die Feinheit des Düngers durch die Aufbereitung nicht so verändert wird, daß dadurch die Löslichkeit in den verschiedenen Extraktionsmitteln merklich beeinflußt wird.

3. GERÄTE

Probenteiler (fakultativ)

Siebe mit Maschenweiten von 0,2 mm, 0,5 mm

Luftdicht verschließbare 250-ml-Flaschen

Reibschale mit Pistill aus Porzellan oder Mühle

4. WAHL DER VORBEHANDLUNG

Vorbemerkung

Sofern das Erzeugnis sich dazu eignet, darf man lediglich einen repräsentativen Teil der Endprobe aufbewahren.

4.1. **Endproben, die nicht zu zerkleinern sind**

Kalksalpeter, Kalkmagnesiasalpeter, Natronsalpeter, Chilesalpeter, Kalkstickstoff, nitrathaltiger Kalkstickstoff, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrate über 30 % N, Harnstoff, Thomasphosphat, teilaufgeschlossenes Rohphosphat, Dicalciumphosphat, Glühphosphat, Aluminium-Calciumphosphat, weicherdiges Rohphosphat.

4.2. **Endproben, die zu unterteilen und teilweise zu zerkleinern sind**

Es handelt sich um Erzeugnisse, bei denen gewisse Bestimmungen ohne vorheriges Zerkleinern (z. B. Mahlfeinheit) und andere Bestimmungen nach dem Zerkleinern vorgenommen werden. Hierunter fallen alle Mehrnährstoffdünger, die als Phosphatkomponente Thomasphosphat, Aluminium-Calciumphosphat, Glühphosphat, weicherdiges Rohphosphat und teilweise aufgeschlossenes Rohphosphat enthalten. Man unterteilt zu diesem Zweck die Endprobe mit Hilfe eines Probenteilers oder nach der Vierteilungsmethode in zwei gleiche Teile.

4.3. **Endproben, die für alle Bestimmungen zu zerkleinern sind**

Das Zerkleinern, kann auf einen repräsentativen Teil der Endprobe beschränkt werden. Hierunter fallen alle übrigen Düngemittel der Liste, die nicht unter den Punkten 4.1 und 4.2 aufgeführt sind.

5. DURCHFÜHRUNG

Der Teil von Endproben, welcher gemäß Punkt 4.2 und 4.3 zu zerkleinern ist, wird rasch über ein 0,5-mm-Sieb gesiebt. Der Rückstand wird nur oberflächlich zerkleinert, um so wenig feine Bestandteile wie möglich zu erhalten, und gesiebt.

Das Zerkleinern ist so vorzunehmen, daß dabei keine merkliche Erwärmung des Materiales stattfindet. Der Arbeitsgang wird so oft wiederholt, bis kein Rückstand mehr vorhanden ist.

Man muß so rasch wie möglich arbeiten, um jegliche Substanzaufnahme oder Substanzabgabe (Wasser, Ammoniak) zu vermeiden. Die Gesamtheit des zerkleinerten und gesiebten Erzeugnisses gibt man in eine gereinigte, luftdicht verschließbare Flasche.

Vor jeder Einwaage ist die gesamte Probe sorgfältig zu homogenisieren.

6. SONDERFÄLLE

a) **Dünger, die zwei Kristallkategorien enthalten**

In diesem Falle tritt häufig Entmischung ein. Deshalb ist hier *unbedingt* so zu zerkleinern, daß die Probe durch ein 0,2-mm-Sieb hindurchgeht. Zum Beispiel: eine Mischung aus Ammoniumphosphat und Kaliumnitrat, u. a. Für solche Düngemittel wird empfohlen, die gesamte Endprobe zu zerkleinern.

b) **Schwierig zu zerkleinernde Rückstände, die keine Nährstoffe enthalten**

Man wiegt den Rückstand und berücksichtigt seine Masse beim Errechnen des Endergebnisses.

c) **Erzeugnisse, die sich in der Wärme zersetzen können**

Das Zerkleinern muß so ausgeführt werden, daß jegliche Erwärmung vermieden wird. In disem Falle ist das Zerkleinern im Mörser vorzuziehen. Beispiel: Mehrnährungsstoffdünger, die Kalkstickstoff oder Harnstoff enthalten.

d) **Anormal feuchte Erzeugnisse oder solche, die beim Zerkleinern pastenförmig werden**

Zum Erreichen einer gewissen Homogenität wählt man das Sieb mit der Mindestmaschenweite, die ein Zerdrücken der Agglomerate mit der Hand oder dem Pistill zuläßt. Dies kann bei Mischungen der Fall sein, bei denen gewisse Bestandteile Kristallwasser enthalten.

Methoden 2

STICKSTOFF

Methode 2.1

BESTIMMUNG VON AMMONIUMSTICKSTOFF

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Ammoniumstickstoffs festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist auf alle Stickstoffdünger einschließlich Mehrnährstoffdünger anwendbar, in denen der Stickstoff ausschließlich in Form von Ammoniumsalzen oder Ammonium- und Nitratsalzen vorhanden ist.

Sie ist nicht auf Dünger anwendbar, die Harnstoff, Cyanamid oder andere organische Stickstoffverbindungen enthalten.

3. PRINZIP

Verdrängung des Ammoniaks mit überschüssiger Natronlauge; Destillation und Bindung des Ammoniaks in einem bekannten Volumen von Schwefelsäure-Maßlösung, Titration des Säureüberschusses mit einer Natron- oder Kalilauge vorgesehenen Titers.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und jeder stickstoffhaltigen Verbindung.

4.1. Verdünnte Salzsäure: 1 Volumen HCl (Dichte 1,18) und 1 Volumen Wasser.

4.2.	Schwefelsäure-Maßlösung : 0,1 N	für Variante a)
4.3.	Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,1 N	
4.4.	Schwefelsäure-Maßlösung : 0,2 N	für Variante b) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2)
4.5.	Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,2 N	
4.6.	Schwefelsäure-Maßlösung : 0,5 N	für Variante c) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2)
4.7.	Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,5 N	

4.8. Natronlauge mit etwa 30 % NaOH (Dichte 1,33), ammoniakfrei.

4.9. Indikatorlösungen

4.9.1. Mischindikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natronlauge und füllt mit Wasser zu einem Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt zu einem Liter auf.

Man mischt ein Volumen der Lösung A mit zwei Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.9.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.10. Granulierter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

4.11. Ammoniumsulfat zur Analyse.

5. GERÄTE

5.1. Destillationsapparatur, bestehend aus einem Rundkolben von ausreichendem Fassungsvermögen, der über einen Destillieraufsatz mit wirksamem Tropfenfänger mit einem Kühler verbunden ist.

Anmerkung 1

Die für diese Bestimmung zugelassenen und empfohlenen Apparaturtypen sind in allen ihren konstruktionstechnischen Einzelheiten in den Abbildungen 1, 2, 3 und 4 wiedergegeben.

5.2. Pipetten von 10, 20, 25, 50, 100, 200 ml.

5.3. Meßkolben von 500 ml.

5.4. Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Herstellung der zu analysierenden Lösung**

An der Probe wird zunächst mit Wasser ein Löslichkeitstest bei Raumtemperatur ausgeführt. Das angewandte Verhältnis von Probemenge zu Lösungsmittel soll dabei 2 : 100 (Gewicht/Volumen) betragen. Dann wird entsprechend der Tabelle 1 eine Menge von 5 oder 7 oder 10 g der zur Analyse vorbereiteten Probe auf 0,001 g genau abgewogen und in einen 500-ml-Meßkolben gegeben. Nach dem Ergebnis des Löslichkeitstestes wird folgendermaßen weiter verfahren:

a) *bei vollständig in Wasser löslichen Produkten*

Man gibt die zum Auflösen der Probe ausreichende Wassermenge in den Kolben, schüttelt um und füllt nach vollständigem Auflösen zur Marke auf. Daraufhin wird sorgfältig homogenisiert.

b) *bei nicht vollständig in Wasser löslichen Produkten*

Man gibt 50 ml Wasser und danach 20 ml Salzsäure (4.1) in den Kolben. Man schüttelt um und läßt eventuell noch solange stehen, bis sich kein Kohlendioxid mehr entwickelt. Danach fügt man 400 ml Wasser zu, schüttelt eine halbe Stunde lang im Rotationsschüttelapparat (5.4) und füllt dann mit Wasser zur Marke auf. Man homogenisiert und filtriert über ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß.

7.2. **Analyse der Lösung**

Je nach der gewählten Variante mißt man genau die in der Tabelle angegebene Menge an Schwefelsäure-Maßlösung in die Vorlage der Destillationsapparatur ab. Man fügt die entsprechende Menge der Indikatorlösung (4.9.1 oder 4.9.2) und, wenn nötig, soviel Wasser zu, um ein Volumen von mindestens 50 ml zu erhalten. Das Ende des Kühlers muß unter die Oberfläche der vorgelegten Maßlösung reichen.

Man pipettiert nach den Angaben in der Tabelle einen aliquoten Teil der klaren Probelösung (1) ab und bringt ihn in den Kolben der Destillationsapparatur. Man fügt soviel Wasser zu, daß man ein Volumen von ungefähr 350 ml erhält. Zur Regulation des Kochens verwendet man einige Stückchen Bimsstein (4.10). Die Destillationsapparatur wird zusammengesetzt. Man trifft dabei Vorkehrungen gegen jeglichen Verlust von Ammoniak.

Zum Inhalt des Destillierkolbens gibt man 10 ml konz. Natronlauge (4.8) bzw. davon 20 ml, sofern zur Herstellung der zu analysierenden Lösung 20 ml Salzsäure (4.1) verwendet worden sind. Zur Vermeidung zu kräftigen Siedens wird der Kolben langsam aufgeheizt. Sobald das Sieden eingesetzt hat, destilliert man mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 100 ml Destillat pro 10 bis 15 Minuten. Das Gesamtvolumen des Destillates muß etwa 250 ml betragen (2). Sobald ein Ammoniakverlust nicht mehr zu befürchten ist, senkt man die Vorlage ab, bis sich das Kühlerende über der Flüssigkeitsoberfläche befindet.

Mit einem geeigneten Reagenz ist zu überprüfen, daß das ablaufende Destillat kein Ammoniak mehr enthält. Das Kühlerende wird dann mit wenig Wasser in die Vorlage gewaschen. Der Säureüberschuß in der Vorlage wird mit der für die gewählte Variante vorgeschriebenen Maßlösung von Natron- oder Kalilauge titriert.

Anmerkung 2

Man kann zur Rücktitration Maßlösungen unterschiedlichen Titers verwenden, sofern die zur Titration verwendeten Mengen nicht mehr als 40 bis 45 ml betragen.

7.3. **Blindversuch**

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.4. **Kontrollbestimmung**

Vor Durchführung von Analysen kontrolliert man die Gebrauchsfähigkeit der Destillationsapparatur und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Lösung von Ammoniumsulfat (4.11). Dabei soll der aliquote Teil die für die gewählte Variante vorgesehene Höchstmenge an zu bestimmendem Stickstoff enthalten.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Das Ergebnis der Analyse ist in Prozent Ammoniumstickstoff des zur Untersuchung eingereichten Düngemittels anzugeben.

---

(1) Die in dem entnommenen aliquoten Teil enthaltene Ammoniumstickstoffmenge ist nach der Tabelle ungefähr:
— 0,05 g N für Variante a),
— 0,10 g N für Variante b),
— 0,20 g N für Variante c).

(2) Die Kühlung muß so eingestellt werden, daß ein ständiger Abfluß von Kondenswasser sichergestellt ist. Die Destillation ist in 30 bis 40 Minuten durchzuführen.

Tabelle 1

Bestimmung des Ammonium- bzw. des Ammonium- und Nitratstickstoffs in Düngemitteln

Tabelle der Einwaagen, Lösungsmengen und Berechnungen für jede der Varianten a), b) und c) der Methoden

Variante a)

Ungefähre Höchstmenge an zu destillierendem Stickstoff = 50 mg

Schwefelsäure 0,1 N in der Vorlage = 50 ml

Rücktitration mit NaOH oder KOH 0,1 N

Stickstoffgehalt des Düngemittels (in Prozenten) N %	Einwaage g	Lösung ml	Entnahme für die Destillation ml	Angabe der Ergebnisse (1) N % = (50–A) × F
0 - 5	10	500	50	(50 - A) × 0,14
5 - 10	10	500	25	(50 - A) × 0,28
10 - 15	7	500	25	(50 - A) × 0,40
15 - 20	5	500	25	(50 - A) × 0,56
20 - 40	7	500	10	(50 - A) × 1,00

Variante b)

Ungefähre Höchstmenge an zu destillierendem Stickstoff = 100 mg

Schwefelsäure 0,2 N in der Vorlage = 50 ml

Rücktitration mit NaOH oder KOH 0,2 N

Stickstoffgehalt des Düngemittels (in Prozenten) N %	Einwaage g	Lösung ml	Entnahme für die Destillation ml	Angabe der Ergebnisse (1) N % = (50–A) × F
0 - 5	10	500	100	(50 - A) × 0,14
5 - 10	10	500	50	(50 - A) × 0,28
10 - 15	7	500	50	(50 - A) × 0,40
15 - 20	5	500	50	(50 - A) × 0,56
20 - 40	7	500	20	(50 - A) × 1,00

Variante c)

Ungefähre Höchstmenge an zu destillierendem Stickstoff = 200 mg

Schwefelsäure 0,5 N in der Vorlage = 35 ml

Rücktitration mit NaOH oder KOH 0,5 N

Stickstoffgehalt des Düngemittels (in Prozenten) N %	Einwaage g	Lösung ml	Entnahme für die Destillation ml	Angabe der Ergebnisse (1) N % = (35–A) × F
0 - 5	10	500	200	(35 - A) × 0,175
5 - 10	10	500	100	(35 - A) × 0,35
10 - 15	7	500	100	(35 - A) × 0,5
15 - 20	5	500	100	(35 - A) × 0,7
20 - 40	5	500	50	(35 - A) × 1,4

(1) In der Formel zur Angabe der Ergebnisse bedeuten:

50 oder 35 = ml Schwefelsäure in der Vorlage;

A = ml NaOH oder KOH, die zur Rücktitration verwendet werden;

F = Faktor, der die Einwaage, die Lösungsmenge, den entnommenen aliquoten Teil und das volumetrische Äquivalent umfaßt.

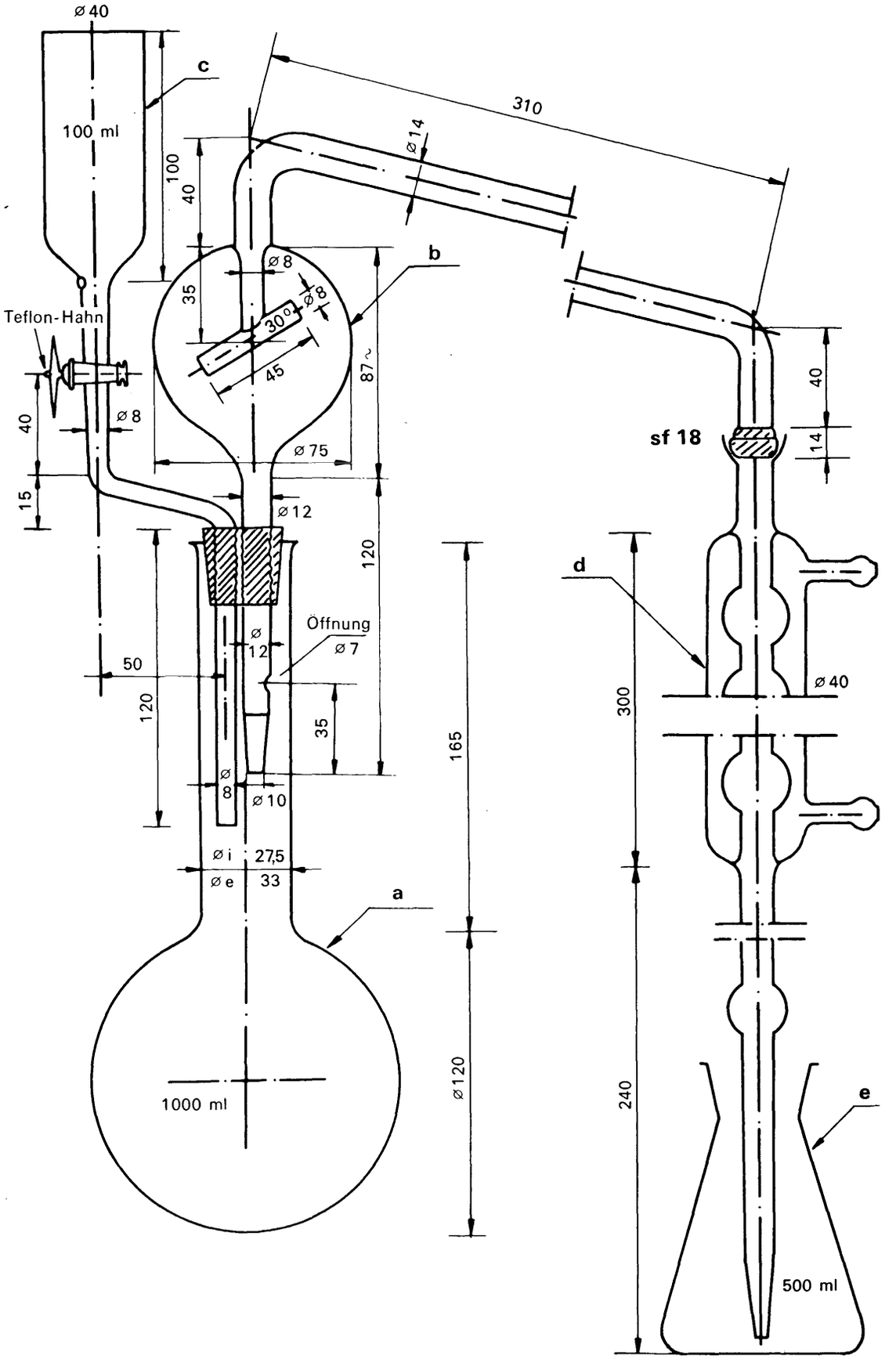

ø 40
c
100 ml
100
40
310
ø 14
b
ø 8
35
ø 8
30°
45
87 ~
Teflon-Hahn
40
ø 8
15
ø 75
ø 12
120
Öffnung
ø 7
ø 12
50
120
35
ø 8
ø 10
ø i 27,5
ø e 33
a
165
ø 120
1000 ml
sf 18
40
14
d
ø 40
300
240
e
500 ml

Abbildung 1

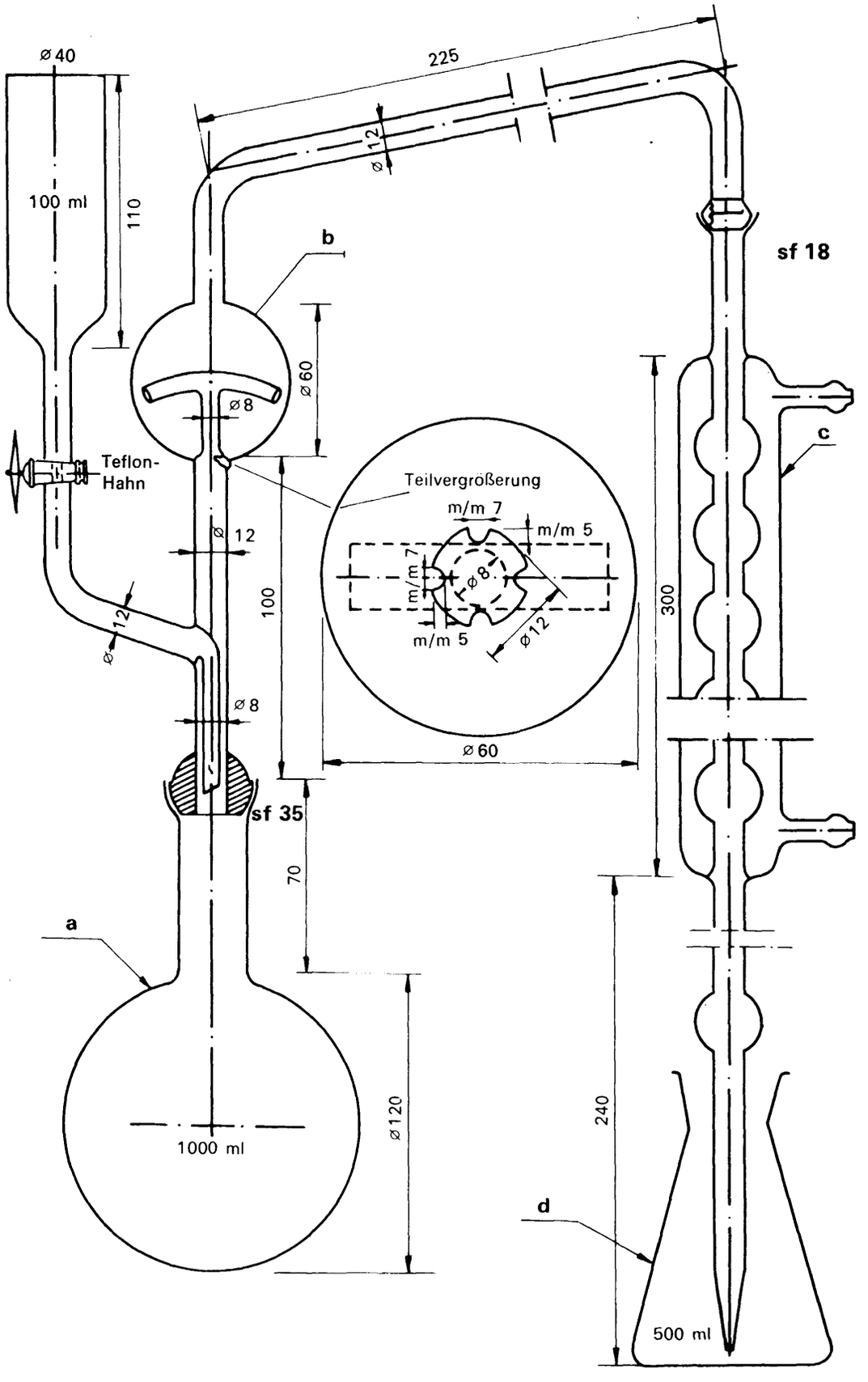

ø 40
225
ø 12
100 ml
110
b
sf 18
ø 60
ø 8
Teflon-
Hahn
Teilvergrößerung
m/m 7
m/m 5
m/m 7
ø 8
m/m 5
ø 12
c
ø 12
100
300
ø 8
ø 60
sf 35
70
a
ø 120
1000 ml
240
d
500 ml

Abbildung 2

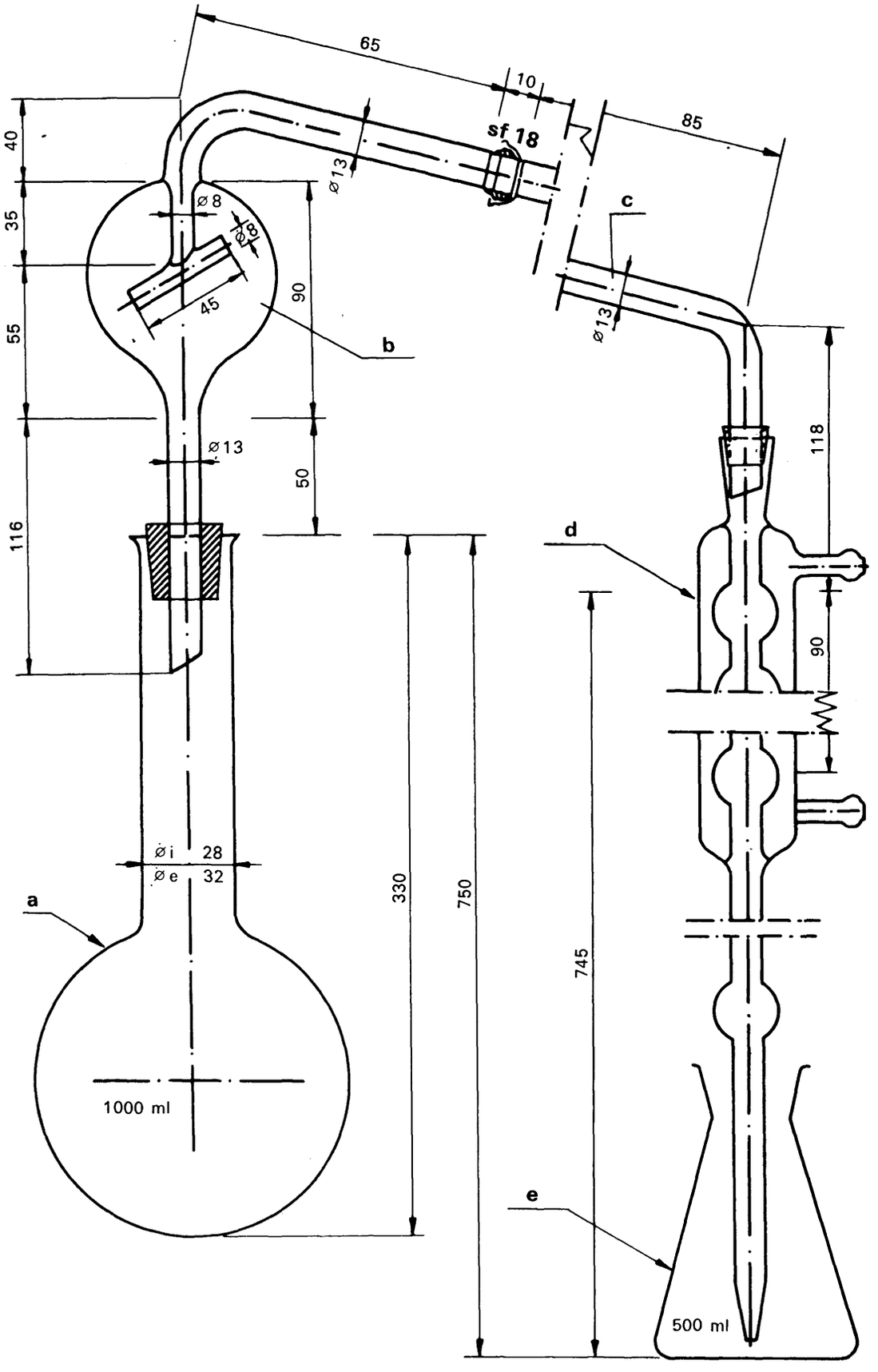

65
10
85
sf 18
40
35
55
116
ø 8
ø 8
45
90
ø 13
ø 13
50
b
c
ø 13
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
1000 ml
e
500 ml

Abbildung 3

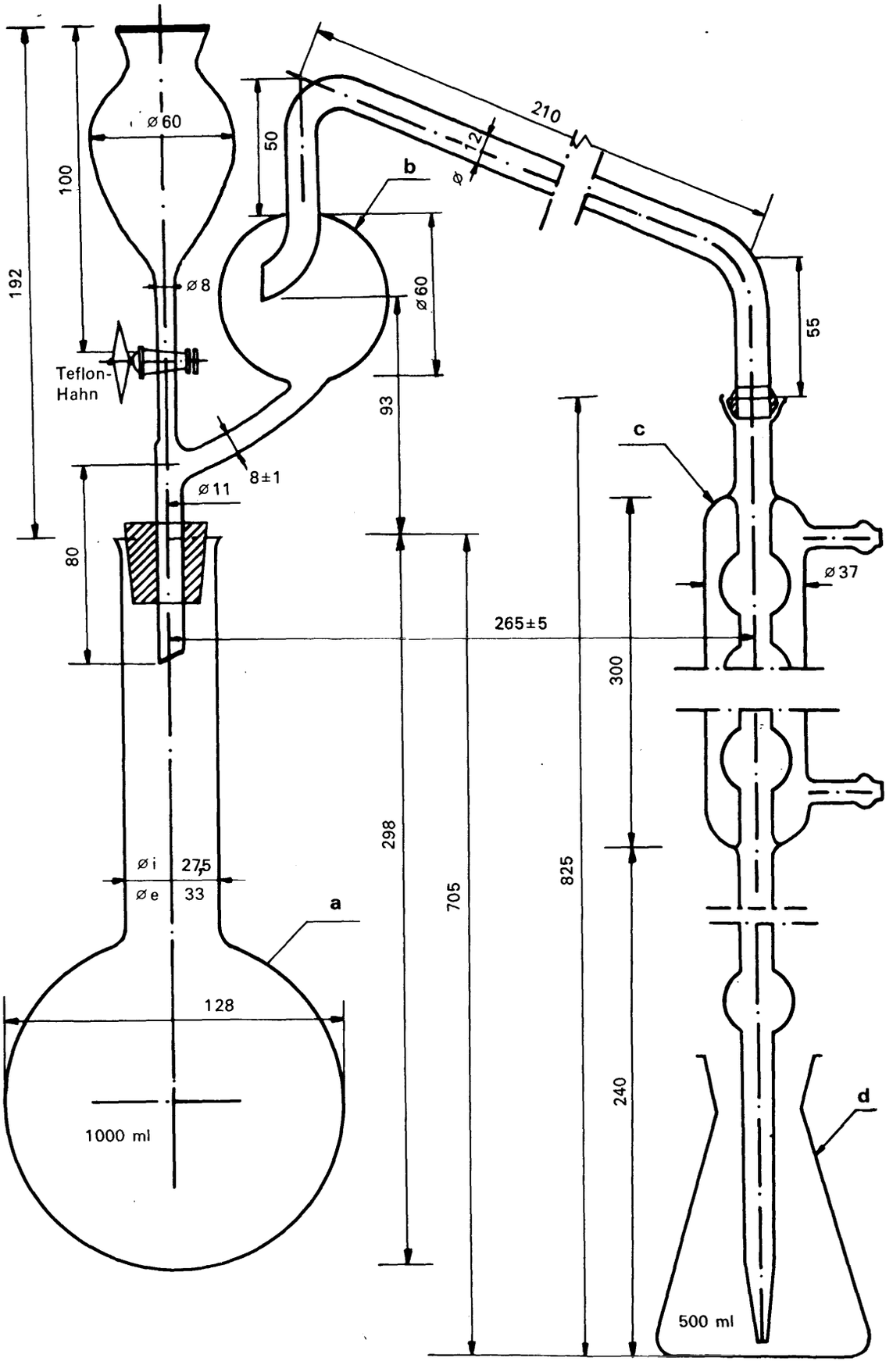

ø 60
100
192
ø 8
Teflon-
Hahn
80
ø 11
8±1
50
b
ø 12
210
ø 60
93
55
c
ø 37
265±5
300
298
705
825
240
ø i 27,5
ø e 33
a
128
1000 ml
d
500 ml

Abbildung 4

Erklärungen der Abbildungen 1, 2, 3 und 4

Abbildung 1

a) Langhals-Rundkolben von 1 000 ml, Hals zylindrisch mit Bördelrand.

b) Überleitungsrohr vom Destillierkolben mit Tropfenfänger und Kugelanschluß „18" am Abfluß. (Dieser Kugelanschluß zum Kühler kann ebensogut durch einen geeigneten Gummischlauch ersetzt werden.)

c) Tropftrichter mit Teflonhahn für die Zugabe der Natronlauge. (Der Hahn kann ebensogut durch eine Gummischlauchverbindung mit Hofmannklemme ersetzt werden.)

d) Kugelkühler mit sechs Kugeln und Kugelanschluß „18" am Zufluß, am Abfluß über einen Gummischlauch mit einem Glasansatz verbunden (erfolgt die Verbindung mittels Gummischlauch, so wird der Kugelanschluß durch einen Ansatz mit gebördeltem Rand von entsprechendem Durchmesser ersetzt).

e) 500-ml-Vorlage.

Die Apparatur besteht aus Glas, das unter den Gebrauchsbedingungen keine alkalischen Substanzen an das Destillat abgibt.

Abbildung 2

a) Kurzhals-Rundkolben von 1 000 ml, mit Kugelanschluß „35".

b) Überleitungsrohr (vom Destillierkolben) mit Tropfenfänger und Kugelanschluß „35" am Zufluß und „18" am Abfluß, mit seitlichem Ansatz eines Tropftrichters mit Teflonhahn für die Zugabe der Natronlauge.

c) Kugelkühler mit sechs Kugeln mit Kugelanschluß „18" am Zufluß, und am Abfluß über einen Gummischlauch mit einem Glasansatz verbunden.

d) 500-ml-Vorlage.

Die Apparatur besteht aus Glas, das unter den Gebrauchsbedingungen keine alkalischen Substanzen an das Destillat abgibt.

Abbildung 3

a) Langhals-Rundkolben von 1 000 ml (750 ml), Hals zylindrisch mit Bördelrand.

b) Überleitungsrohr (vom Destillierkolben) mit Tropfenfänger und Kugelanschluß „18" am Abfluß.

c) Verbindungsrohr mit Kugelanschluß „18" am Zufluß und Flötenschnabel am Abfluß (die Verbindung zum Überleitungsrohr kann statt durch Kugelanschluß auch mit einem Gummischlauch hergestellt werden).

d) Kugelkühler mit sechs Kugeln, am Ausfluß über einen Gummischlauch mit einem Glasansatz verbunden.

e) 500-ml-Vorlage.

Die Apparatur besteht aus Glas, das unter den Gebrauchsbedingungen keine alkalischen Substanzen an das Destillat abgibt.

Abbildung 4

a) Langhals-Rundkolben, 1 000 ml, Hals zylindrisch mit Bördelrand.

b) Überleitungsrohr (vom Destillierkolben) mit Tropfenfänger und Kugelanschluß „18" am Abfluß, mit seitlichem Ansatz eines Tropftrichters mit Teflonhahn für die Zugabe der Natronlauge. (Der Kugelanschluß zum Kühler kann ebensogut durch einen Gummischlauch, der Hahn durch eine Gummischlauchverbindung mit einer geeigneten Hofmannklemme ersetzt werden).

c) Kugelkühler mit sechs Kugeln mit Kugelanschluß „18" am Zufluß, am Abfluß über einen Gummischlauch mit einem Glasansatz verbunden. (Erfolgt die Verbindung mittels Gummischlauch, so wird der Kugelanschluß durch einen Ansatz mit gebördeltem Rand von entsprechendem Durchmesser ersetzt.)

d) 500-ml-Vorlage.

Die Apparatur besteht aus Glas, das unter den Gebrauchsbedingungen keine alkalischen Substanzen an das Destillat abgibt.

Methoden 2.2

BESTIMMUNG VON NITRAT- UND AMMONIUMSTICKSTOFF

Methode 2.2.1

BESTIMMUNG VON NITRAT- UND AMMONIUMSTICKSTOFF NACH ULSCH

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Nitrat- und Ammoniumstickstoffs durch Reduktion nach Ulsch festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist auf alle Stickstoffdünger einschließlich Mehrnährstoffdünger anwendbar, in denen der Stickstoff ausschließlich als Nitrat- oder als Nitrat- und Ammoniumstickstoff vorhanden ist.

3. PRINZIP

Reduktion der Nitrate und eventuell vorhandener Nitrite mit metallischem Eisen zu Ammoniak in saurem Medium. Verdrängung des Ammoniaks durch Zusatz eines Überschusses an Natronlauge; Destillation und Bindung des Ammoniaks in einem bekannten Volumen von Schwefelsäure-Maßlösung. Titration des Schwefelsäureüberschusses mit einer Natron- oder Kalilauge vorgesehenen Titers.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und jeder stickstoffhaltigen Verbindung.

4.1. Verdünnte Salzsäure: 1 Volumen HCl (Dichte 1,18) und 1 Volumen Wasser.

4.2. Schwefelsäure-Maßlösung: 0,1 N.

4.3. Natronlauge- oder Kalilauge-Maßlösung: 0,1 N, carbonatfrei.

4.4. Schwefelsäure, die etwa 30 % (Gewicht/Volumen) H_2SO_4 enthält, ammoniakfrei.

4.5. Durch Wasserstoff reduziertes Eisen (die vorgeschriebene Eisenmenge muß mindestens 0,05 g Nitratstickstoff reduzieren können).

4.6. Natronlauge, mit etwa 30 % NaOH (Dichte 1,33), ammoniakfrei.

4.7. Indikatorlösungen

4.7.1. Mischindikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natronlauge und füllt mit Wasser zu einem Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt zu einem Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.7.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.8. Granulierter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

4.9. Natriumnitrat zur Analyse.

5. GERÄTE

Siehe Methode Nr. 2.1.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Herstellung der zu analysierenden Lösung**

Siehe Methode Nr. 2.1.

7.2. **Analyse der Lösung**

Man gibt in die Vorlage die nach den Angaben der Tabelle zu Methode Nr. 2.1 (Variante a) genau abgemessene Menge von 50 ml Schwefelsäure-Maßlösung und fügt die entsprechende Menge der Indikatorlösung (4.7.1 oder 4.7.2) zu. Das Ende des Kühlers muß unter die Oberfläche der vorgelegten Maßlösung reichen.

Man pipettiert nach den Angaben der Tabelle zu Methode 2.1 (Variante a) einen aliquoten Teil der klaren Probelösung ab und bringt ihn in den Kolben der Destillationsapparatur. Die maßgebliche Stickstoffmenge ist dabei die Summe von Ammonium- und Nitratstickstoff. Man fügt hierzu 350 ml Wasser und 20 ml 30%ige Schwefelsäure (4.4), schüttelt um und setzt dann 5 g reduziertes Eisen (4.5) zu. Mit Hilfe einer Spritzflasche spült man mit einigen ml Wasser den Hals des Kolbens und setzt auf ihn einen kleinen langstieligen Glastrichter.

Man erwärmt eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad und wäscht danach den Stiel des Trichters mit einigen ml Wasser in die Analysenlösung. Die Destillationsapparatur wird zusammengesetzt. Man trifft dabei Vorkehrungen gegen jeglichen Verlust von Ammoniak. Zum Inhalt des Destillierkolbens gibt man 50 ml konz. Natronlauge (4.6) bzw. davon 60 ml, sofern zur Herstellung der zu analysierenden Lösung 20 ml Salzsäure (4.1) verwendet worden sind. Das Ammoniak wird dann gemäß den Ausführungen der Methode 2.1 abdestilliert.

7.3. **Blindversuch**

Man führt unter den selben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.4. **Kontrollbestimmung**

Vor Durchführung von Analysen kontrolliert man die Gebrauchsfähigkeit der Destillationsapparatur und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Stickstoffgehalts in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Lösung von Natriumnitrat (4.9), der 0,045 bis 0,050 g Stickstoff enthält.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Das Ergebnis der Analyse ist in Prozent Nitratstickstoff oder Nitrat- und Ammoniumstickstoff des zur Untersuchung eingereichten Düngemittels anzugeben.

Methode 2.2.2

BESTIMMUNG VON NITRAT- UND AMMONIUMSTICKSTOFF NACH ARND

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Nitrat- und Ammoniumstickstoffs durch Reduktion nach Arnd (abgeändert für die drei Varianten a), b) und c)) festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Siehe Methode Nr. 2.2.1.

3. PRINZIP

Reduktion der Nitrate und eventuell vorhandener Nitrite zu Ammoniak in wäßriger neutraler Lösung mit Hilfe einer Metallegierung aus 60 % Kupfer und 40 % Magnesium (Arndsche Legierung), in Gegenwart von Magnesiumchlorid ($MgCl_2$).

Destillation des Ammoniaks und dessen Bindung in einem bekannten Volumen von Schwefelsäure-Maßlösung, Titration des Schwefelsäureüberschusses mit einer Natron- oder Kalilauge vorgesehenen Titers.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und jeder stickstoffhaltigen Verbindung.

4.1. Verdünnte Salzsäure: 1 Volumen HCl (Dichte 1,18) und 1 Volumen Wasser.

4.2.	Schwefelsäure-Maßlösung : 0,1 N	für Variante a)
4.3.	Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,1 N	
4.4.	Schwefelsäure-Maßlösung : 0,2 N	für Variante b) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)
4.5.	Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,2 N	
4.6.	Schwefelsäure-Maßlösung : 0,5 N	für Variante c) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)
4.7.	Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,5 N	

4.8. Natronlauge, etwa 2 N

4.9. Arnd-Legierung zur Analyse, Korngröße unter 1 mm.

4.10. Magnesiumchloridlösung, 20%ig.

Man gibt 200 g Magnesiumchlorid zur Analyse ($MgCl_2.6H_2O$) in einen 1-Liter-Stehkolben und löst es auf mit etwa 600 ml Wasser, dem um eine Schaumbildung zu vermeiden 15 g Magnesiumsulfat ($MgSO_4.7H_2O$) zugefügt wurden.

Nach Auflösung und Zusatz von 2 g Magnesiumoxid und etwas gekörntem Bimsstein wird die Suspension durch Sieden auf etwa 200 ml konzentriert (dadurch werden etwa in den Reagenzien vorhandene Ammoniumspuren beseitigt). Nach dem Erkalten wird auf 1 Liter aufgefüllt und filtriert.

4.11. Indikatorlösungen

4.11.1. Mischindikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natronlauge und füllt mit Wasser zu einem Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt zu einem Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.11.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.11.3. Kongorot-Indikatorlösung

Man löst 3,0 g Kongorot in einem Liter warmem Wasser und filtriert gegebenenfalls nach dem Erkalten. Man kann diesen Indikator anstelle der beiden vorher beschriebenen beim Neutralisieren der sauren Auszüge vor der Destillation verwenden, indem man 0,5 ml davon für je 100 ml der zu neutralisierenden Flüssigkeit verwendet.

4.12. Granulierter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

4.13. Natriumnitrat zur Analyse

5. GERÄTE

Siehe Methode Nr. 2.1.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Herstellung der zu analysierenden Lösung**

Siehe Methode Nr. 2.1.

7.2. **Analyse der Lösung**

Je nach der gewählten Variante mißt man genau die in der Tabelle zu Methode 2.1 angegebene Menge an Schwefelsäure-Maßlösung in die Vorlage der Destillationsapparatur ab. Man fügt die entsprechende Menge der Indikatorlösung (4.11.1 oder 4.11.2) und, wenn nötig, soviel Wasser zu, um ein Volumen von mindestens 50 ml zu erhalten. (Das Ende des Kühlers muß unter die Oberfläche der vorgelegten Maßlösung reichen).

Man pipettiert nach den Angaben in der Tabelle zu Methode 2.1 einen aliquoten Teil der klaren Probelösung ab und bringt ihn in den Kolben der Destillationsapparatur.

Man fügt hierzu soviel Wasser, daß man auf ein Endvolumen von etwa 350 ml kommt (siehe Anmerkung), und gibt 10 g der Arnd-Legierung (4.9), 50 ml der Magnesiumchloridlösung (4.10) und einige Stückchen Bimsstein (4.12) zu. Man schließt rasch den Kolben an den Destillierapparat. Ungefähr 30 Minuten lang wird dann schwach erwärmt. Nach dieser Zeit wird stärker erhitzt und das Ammoniak abdestilliert. Die Destillationsdauer wird auf etwa eine Stunde ausgedehnt. Nach dieser Zeit muß der Rückstand im Kolben sirupartig geworden sein. Nach Beendigung der Destillation wird die überschüssige Säuremenge in der Vorlage nach den Ausführungen der Methode 2.1 zurücktitriert.

Anmerkung 1

Ist die zu analysierende Lösung sauer (bei Zusatz von 20 ml Salzsäure (4.1) zur Herstellung der zu analysierenden Lösung nach Abschnitt 7.1), wird der zur Analyse entnommene aliquote Teil folgendermaßen neutralisiert:

Man gibt in den Destillierkolben, der den entnommenen aliquoten Teil enthält, etwa 250 ml Wasser und die nötige Menge der Indikatorlösung (4.11.1 oder 4.11.2 oder 4.11.3). Man schüttelt sorgfältig um, neutralisiert unter Verwendung der 2 N Natronlauge (4.8) und säuert anschließend mit einem Tropfen Salzsäure (4.1) wieder etwas an.

Dann verfährt man weiter, wie in Abschnitt 7.2 Absatz 2 angegeben ist.

7.3. **Blindversuch**

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.4. **Kontrollbestimmung**

Vor Durchführung von Analysen kontrolliert man die Gebrauchsfähigkeit der Destillationsapparatur und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Lösung von Natriumnitrat (4.13), der je nach der gewählten Variante 0,050 bis 0,150 g Stickstoff enthält.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Siehe Abschnitt 8 zu Methode Nr. 2.2.1.

Methode 2.2.3

BESTIMMUNG VON NITRAT- UND AMMONIUMSTICKSTOFF NACH DEVARDA

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Nitrat- und Ammoniumstickstoffs durch Reduktion nach Devarda (abgeändert für die drei Varianten a), b) und c) festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Siehe Methode Nr. 2.2.1.

3. PRINZIP

Reduktion der Nitrate und eventuell vorhandener Nitrite zu Ammoniak in stark alkalischer Lösung mit Hilfe einer Metallegierung, die aus 45 % Aluminium, 5 % Zink und 50 % Kupfer besteht (Devardasche Legierung). Destillation des Ammoniaks und dessen Bindung in einem bekannten Volumen von Schwefelsäure-Maßlösung; Titration des Schwefelsäure-Überschusses mit einer Natron- oder Kalilauge vorgesehenen Titers.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und jeder stickstoffhaltigen Verbindung.

4.1. Verdünnte Salzsäure: 1 Volumen HCl (Dichte 1,18) und 1 Volumen Wasser.

4.2. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,1 N

4.3. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,1 N

} für Variante a)

4.4. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,2 N

4.5. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,2 N

} für Variante b) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)

4.6. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,5 N

4.7. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,5 N

} für Variante c) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)

4.8. Devarda-Legierung zur Analyse:

Korngröße:

— 90 bis 100 % unter 0,25 mm

— 50 bis 75 % unter 0,075 mm

(Man beachte die Beschaffenheit in den Gebinden mit maximal 100 g).

4.9. Natronlauge mit etwa 30 % NaOH (Dichte 1,33).

4.10. Indikatorlösungen

4.10.1. Mischindikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natronlauge und füllt mit Wasser zu einem Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt zu einem Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.10.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.11. Äthanol, 95 bis 96%ig.

4.12. Natriumnitrat zur Analyse.

5. GERÄTE

Siehe Methode Nr. 2.1.

5.1. Destillationsapparatur, bestehend aus einem Rundkolben von ausreichendem Fassungsvermögen, einem Destillationsaufsatz mit wirksamem Tropfenfänger, einem Kühler und einer Vorlage mit Wasserventil, um etwaiges Entweichen von Ammoniak zu verhindern. Die für diese Bestimmung empfohlene Apparatur ist mit allen technischen Einzelheiten in Abbildung 5 dargestellt.

5.2. Pipetten von 10, 20, 25, 50, 100, 200 ml.

5.3. Meßkolben von 500 ml.

5.4. Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Vorbereitung der zu analysierenden Lösung**

Siehe Methode Nr. 2.1.

7.2. **Analyse der Lösung**

Je nach der gewählten Variante mißt man genau die in der Tabelle zu Methode 2.1 angegebene Menge an Schwefelsäure-Maßlösung in die Vorlage der Destillationsapparatur ab. Man fügt die entsprechende Menge der Indikatorlösung (4.10.1 oder 4.10.2) und, wenn nötig, soviel Wasser zu, um ein Volumen von mindestens 50 ml zu erhalten (Das Ende des Kühlers muß unter die Oberfläche der vorgelegten Maßlösung reichen; das Ventil der Vorlage muß mit Wasser gefüllt sein).

Man pipettiert nach den Angaben in der Tabelle zu Methode 2.1 einen aliquoten Teil der klaren Probelösung ab und bringt ihn in den Kolben der Destillationsapparatur.

Man fügt hierzu bis zu einem Volumen von 250 bis 300 ml die entsprechende Menge Wasser, und gibt dann 5 ml Äthanol (4.11) und 4 g Devarda-Legierung (4.8) zu (Siehe Anmerkung).

Man trifft geeignete Vorkehrungen, um jeglichen Verlust an Ammoniak zu vermeiden, und gibt in den Destillierkolben etwa 30 ml Natronlauge (4.9). Gegebenenfalls erhöht man diese Menge in dem Maße, in welchem es zur Neutralisation von Salzsäure (4.1) im aliquoten Teil einer sauren zu analysierenden Probelösung nötig sein kann. Vorsichtig schütteln zur Vermischung des Inhalts.

Man erwärmt anschließend bei kleiner Flamme, so daß nach etwa einer halben Stunde die Wasserstoffentwicklung merklich nachläßt und die Flüssigkeit zu kochen beginnt. Man erhitzt nun stärker und sieht zu, daß mindestens 200 ml der Flüssigkeit in 30 Minuten abdestilliert sind. (Die Destillationsdauer soll nicht mehr als 45 Minuten betragen).

Nach Beendigung der Destillation löst man von der Destillationsapparatur die Vorlage, wäscht das Kühlerrohr sorgfältig nach und bringt auch den Inhalt des Ventils vollständig in die Vorlage. Daraufhin wird die überschüssige Säuremenge in der Vorlage nach den Ausführungen der Methode 2.1 zurücktitriert.

Anmerkung 2

Bei Gegenwart von Calciumsalzen, wie z. B. Calciumnitrat und kalkhaltigem Ammoniumnitrat, ist es angebracht, vor dem Destillieren für jedes Gramm des im aliquoten Teil vorhandenen Düngers 0,700 g Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) hinzuzufügen, um das Entstehen von $Ca(OH)_2$ zu verhindern.

7.3. **Blindversuch**

Man führt unter den selben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.4. **Kontrollbestimmung**

Vor Durchführung von Analysen kontrolliert man die Gebrauchsfähigkeit der Destillationsapparatur und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Lösung von Natriumnitrat (4.12), der je nach der gewählten Variante 0,050 bis 0,150 g Stickstoff enthält.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Siehe Abschnitt 8 zu Methode Nr. 2.2.1.

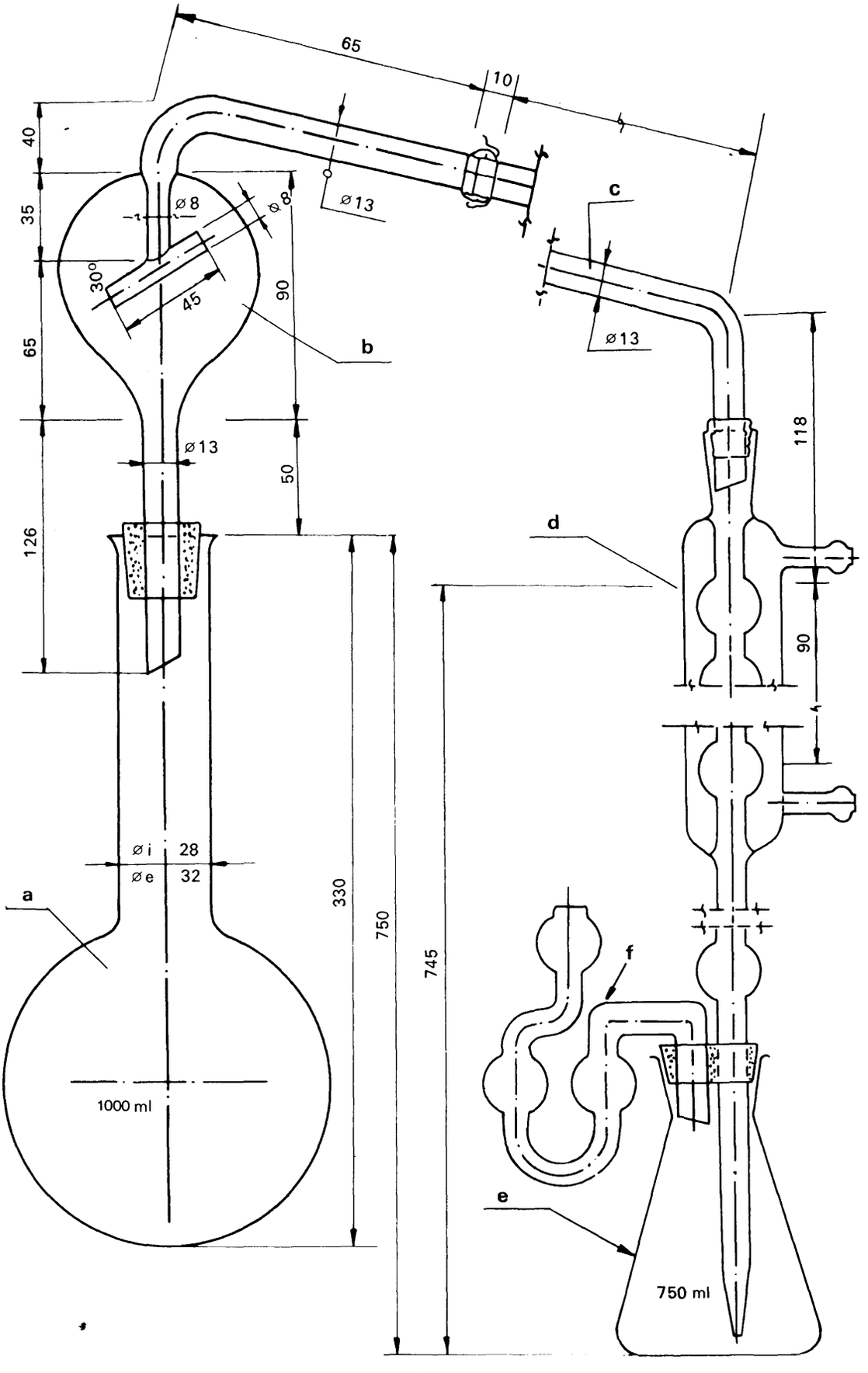

65
10
40
35
65
126
ø8
ø8
30°
45
90
ø13
50
ø13
b
c
ø13
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
f
1000 ml
e
750 ml

Abbildung 5

Erklärung der Abbildung 5

a) Langhals-Rundkolben, 1 000 (750) ml, Hals zylindrisch mit Bördelrand.

b) Überleitungsrohr (vom Destillierkolben) mit Tropfenfänger und Kugelanschluß „18" am Abfluß.

c) Verbindungsrohr mit Kugelanschluß „18" am Zufluß und Flötenschnabel am Abfluß (die Verbindung zum Zuleitungsrohr kann statt durch Kugelanschluß auch mit einem Gummischlauch hergestellt werden).

d) Kugelkühler mit sechs Kugeln, am Abfluß über einen Gummischlauch mit einem Glasansatz verbunden; dieser ist zusammen mit dem Ventil f) in einen Stopfen eingefügt.

e) 750-ml-Vorlage.

f) Wasserventil gegen das Entweichen von Ammoniak.

Die Apparatur besteht aus Glas, das unter den Gebrauchsbedingungen keine alkalischen Substanzen an das Destillat abgibt.

Methoden 2.3

BESTIMMUNG VON GESAMTSTICKSTOFF

Methode 2.3.1

BESTIMMUNG VON GESAMTSTICKSTOFF IN NITRATFREIEM KALKSTICKSTOFF

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in nitratfreiem Kalkstickstoff festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist ausschließlich auf nitratfreien Kalkstickstoff anwendbar.

3. PRINZIP

Nach einem Aufschluß nach Kjeldahl wird der gebildete Ammoniumstickstoff mit Natronlauge verdrängt, in einer Schwefelsäure-Maßlösung aufgefangen und bestimmt.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder vollständig entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und jeder stickstoffhaltigen Verbindung.

4.1. Verdünnte Schwefelsäure, Dichte 1,54 (1 + 1 Volumen).

4.2. Kaliumsulfat zur Analyse.

4.3. Katalysator

Kupferoxid (CuO), 0,3 bis 0,4 g je Bestimmung oder eine äquivalente Menge Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) von 0,95 bis 1,25 g je Bestimmung.

4.4. Natronlauge, ammoniakfrei, mit etwa 30 % NaOH (Dichte 1,33).

4.5. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,1 N

4.6. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,1 N

} für Variante a) (Methode 2.1)

4.7. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,2 N

4.8. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,2 N

} für Variante b) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)

4.9. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,5 N

4.10. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,5 N

} für Variante c) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)

4.11. Indikatorlösungen

4.11.1. Mischindikator.

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natronlauge und füllt mit Wasser zu einem Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt zu einem Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.11.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.12. Granulierter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

4.13 Kaliumthiocyanat zur Analyse.

5. GERÄTE

5.1. Destillationsapparatur, siehe Methode Nr. 2.1.

5.2. Kjeldahlkolben von ausreichendem Fassungsvermögen, mit langem Hals.

5.3. Pipetten von 50, 100, 200 ml.

5.4. Meßkolben von 250 ml.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Herstellung der zu analysierenden Lösung**

Es wird eine Probemenge von 1 g auf 0,001 g genau abgewogen und in den Kjeldahlkolben gegeben. Man fügt 50 ml verdünnte Schwefelsäure (4.1), 10 bis 15 g Kaliumsulfat (4.2) und den Katalysator (4.3) zu. Man erhitzt zum Sieden, um das Wasser auszutreiben, kocht 2 Stunden lang, läßt abkühlen und verdünnt mit 100 bis 150 ml Wasser. Man läßt erneut abkühlen, überführt die Suspension quantitativ in einen Meßkolben von 250 ml, füllt mit Wasser zur Marke auf, schüttelt und filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß.

7.2. **Analyse der Lösung**

Entsprechend der gewählten Variante (siehe Methode Nr. 2.1) entnimmt man mit einer Pipette einen aliquoten Teil von 50, 100 oder 200 ml der so erhaltenen Lösung. Man destilliert daraus das Ammoniak entsprechend der in Methode Nr. 2.1 beschriebenen Verfahrensweise, wozu man in den Destillierkolben einen Überschuß an Natronlauge (4.4) gibt, und bestimmt es.

7.3. **Blindversuch**

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.4. **Kontrollbestimmung**

Vor Durchführung von Analysen kontrolliert man die Gebrauchsfähigkeit der Destillationsapparatur und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Stickstoffgehalts in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Lösung von Kaliumthiocyanat (4.13). Der aliquote Teil soll ungefähr die Stickstoffmenge wie die zur Herstellung der zu analysierenden Lösung verwendete Probenmenge enthalten.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Das Ergebnis der Analyse ist in Prozent Stickstoff des zur Untersuchung eingereichten Düngemittels anzugeben.

Variante a): $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$

Variante b): $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$

Variante c): $N\ \% = (35 - A) \times 0{,}875$

Methode 2.3.2

BESTIMMUNG VON GESAMTSTICKSTOFF IN NITRATHALTIGEM KALKSTICKSTOFF

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in nitrathaltigem Kalkstickstoff festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist ausschließlich auf nitrathaltigen Kalkstickstoff anwendbar.

3. PRINZIP

Der unmittelbare Aufschluß nach Kjeldahl ist bei nitrathaltigen Kalkstickstoffsorten nicht anwendbar. Deshalb wird vor dem Kjeldahl-Aufschluß das Nitrat durch metallisches Eisen und Zinn-II-chlorid zu Ammonium reduziert.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und jeder stickstoffhaltigen Verbindung.

4.1. Schwefelsäure (Dichte 1,84).

4.2. Durch Wasserstoff reduziertes Eisenpulver zur Analyse.

4.3. Kaliumsulfat zur Analyse, fein gepulvert.

4.4. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,1 N

4.5. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,1 N

} für Variante a) (Methode 2.1)

4.6. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,2 N

4.7. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,2 N

} für Variante b) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)

4.8. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,5 N

4.9. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,5 N

} für Variante c) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)

4.10. Indikatorlösungen

4.10.1. Mischindikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natronlauge und füllt mit Wasser zu einem Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt zu einem Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.10.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.11. Zinn-II-chloridlösung

120 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ zur Analyse werden in 400 ml reiner konzentrierter Salzsäure (Dichte 1,18) gelöst und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Die Lösung muß vollkommen klar sein und soll unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt werden.

Anmerkung

0,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ werden zur Überprüfung seiner Reduktionsfähigkeit in 2 ml konzentrierter Salzsäure (Dichte 1,18) gelöst und mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Dann fügt man 5 g Seignettesalz (Natrium-Kaliumtartrat) und so lange Natriumhydrogencarbonat hinzu, bis die Lösung gegen Lackmuspapier alkalisch reagiert.

Unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator wird mit 0,1 N Jodlösung titriert. 1 ml 0,1 N Jodlösung entspricht 0,01128 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Mindestens 80 % des Zinns in der auf diese Weise hergestellten Lösung muß in zweiwertiger Form vorhanden sein, was also bei der Titration einem Verbrauch von mindestens 35 ml 0,1 N Jodlösung entspricht.

4.12. Natronlauge mit etwa 30 % NaOH (Dichte 1,33), ammoniakfrei.

4.13. Standardlösung mit Ammonium- und Nitratstickstoff

Man wiegt 2,500 g Kaliumnitrat zur Analyse und 10,160 g Ammoniumsulfat zur Analyse ab und gibt sie in einen 250-ml-Meßkolben. Man löst mit Wasser und füllt zur Marke auf. 1 ml dieser Lösung enthält 0,010 g Stickstoff.

4.14. Granulierter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

5. GERÄTE

Siehe Methode Nr. 2.3.1.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Herstellung der zu analysierenden Lösung**

Es wird eine Probenmenge von 1 g auf 0,001 g abgewogen und in den Kjeldahlkolben gegeben. Man fügt 0,5 g Eisenpulver (4.2) und 50 ml Zinn-II-chloridlösung (4.11) zu, schüttelt um und läßt eine halbe Stunde lang stehen. Während dieser Zeit wird nach jeweils 10 und 20 Minuten erneut umgeschüttelt. Nun gibt man 10 g Kaliumsulfat (4.3) und 30 ml Schwefelsäure (4.1) zu. Man erhitzt zum Sieden und schließt nach dem Auftreten weißer Dämpfe noch eine Stunde auf. Man läßt abkühlen und verdünnt mit 100 bis 150 ml Wasser. Man führt die Suspension quantitativ in einen 250-ml-Meßkolben über, läßt wiederum abkühlen und füllt mit Wasser zur Marke auf. Man schüttelt um und filtriert über ein trockenes Rundfilter in ein trockenes Gefäß. (Anstatt die Suspension in den Meßkolben überzuführen, um nach Variante a), b) oder c) der Methode Nr. 2.1 weiter zu verfahren, kann der Ammoniumstickstoff auch direkt aus der verdünnten Aufschlußlösung nach Zugabe eines großen Überschusses an Natronlauge (4.12) abdestilliert und bestimmt werden.

7.2. **Analyse der Lösung**

Entsprechend der gewählten Variante (siehe Methode Nr. 2.1) entnimmt man mit einer Pipette einen aliquoten Teil von 50, 100 oder 200 ml der so erhaltenen zu analysierenden Lösung. Man destilliert hieraus das Ammoniak entsprechend der in Methode Nr. 2.1 beschriebenen Verfahrensweise, wozu man in den Destillierkolben einen Überschuß an Natronlauge (4.12) gibt, und bestimmt es.

7.3. **Blindversuch**

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.4. **Kontrollbestimmung**

Vor Durchführung von Analysen kontrolliert man die Gebrauchsfähigkeit der Destillationsapparatur und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Standardlösung (4.13). Ihr Gehalt an Ammonium- und Nitratstickstoff ist dem Gehalt des nitrathaltigen Kalkstickstoffs an Cyanamid- und Nitratstickstoff angepaßt.

Zu diesem Zweck werden in den Kjeldahlkolben 20 ml der Standardlösung (4.13) vorgelegt. Man verfährt dann weiter, wie in Abschnitt 7 ausgeführt ist.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Das Ergebnis der Analyse ist in Prozent Gesamtstickstoff des zur Untersuchung eingereichten Düngemittels anzugeben.

Variante a): $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$

Variante b): $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$

Variante c): $N\ \% = (35 - A) \times 0{,}875$

Methode 2.3.3

BESTIMMUNG VON GESAMTSTICKSTOFF IN HARNSTOFF

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Harnstoff festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist ausschließlich auf nitratfreien Düngeharnstoff anwendbar.

3. PRINZIP

Der Harnstoffstickstoff wird durch Kochen in Gegenwart von Schwefelsäure quantitativ in Ammoniumstickstoff umgewandelt, der durch Abdestillation aus alkalischem Milieu und Bindung in einem Überschuß von Schwefelsäure-Maßlösung bestimmt wird. Der Säureüberschuß wird durch Titration mit einer Natron- oder Kalilauge vorgesehenen Titers bestimmt.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und jeder stickstoffhaltigen Verbindung.

4.1. Konzentrierte Schwefelsäure (Dichte 1,84).

4.2. Natronlauge, ammoniakfrei, mit etwa 30 % NaOH (Dichte 1,33).

4.3. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,1 N

4.4. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,1 N

} für Variante a) (Methode 2.1)

4.5. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,2 N

4.6. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,2 N

} für Variante b) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)

4.7. Schwefelsäure-Maßlösung : 0,5 N

4.8. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung, carbonatfrei : 0,5 N

} für Variante c) (siehe Anmerkung zu Abschnitt 7.2, Methode Nr. 2.1)

4.9. Indikatorlösungen

4.9.1. Mischindikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natronlauge und füllt mit Wasser zu einem Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt zu einem Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.9.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.10. Granulierter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

4.11. Harnstoff zur Analyse.

5. GERÄTE

5.1. Destillationsapparatur, siehe Methode Nr. 2.1.

5.2. Meßkolben von 500 ml.

5.3. Pipetten von 25, 50 und 100 ml.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Herstellung der zu analysierenden Lösung**

Eine Probenmenge von 2,5 g wird auf 0,001 g genau abgewogen und mit 20 ml Wasser in einem Kjeldahlkolben von 300 ml angefeuchtet. Unter Schütteln werden 20 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.1) sowie einige Glaskugeln zur Regelung des Siedens zugegeben. Man setzt einen Langhalstrichter auf den Hals des Kolbens, um etwaiges Versprühen der Lösung zu verhindern und erhitzt zunächst mit kleiner Flamme, sodann mit stärkerer Flamme, bis weiße Dämpfe entstehen (30 bis 40 Minuten lang).

Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 100 bis 150 ml Wasser und führt die Lösung quantitativ in einen Meßkolben von 500 ml über, wobei ein etwaiger Niederschlag vernachlässigt wird. Man läßt bis auf Raumtemperatur abkühlen und füllt mit Wasser auf, schüttelt und filtriert gegebenenfalls über ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß.

7.2. **Analyse der Lösung**

Mit einer Pipette wird entsprechend der gewählten Variante (siehe Methode Nr. 2.1) ein aliquoter Teil von 25, 50 oder 100 ml der Lösung entnommen und das Ammoniak gemäß dem in Methode Nr. 2.1 beschriebenen Verfahren abdestilliert. Man achtet darauf, daß eine ausreichende Menge NaOH-Lösung (4.2) in den Kolben gegeben wird, um einen starken Überschuß an Natronlauge aufrechtzuerhalten.

7.3. **Blindversuch**

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.4. **Kontrollbestimmung**

Vor Durchführung von Analysen kontrolliert man die Gebrauchsfähigkeit der Destillationsapparatur und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Lösung von Harnstoff (4.11).

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Das Ergebnis der Analyse ist in Prozent Stickstoff des zur Untersuchung eingereichten Düngemittels anzugeben.

Variante a): $N\ \% = (50 - A) \times 1{,}12$

Variante b): $N\ \% = (50 - A) \times 1{,}12$

Variante c): $N\ \% = (35 - A) \times 1{,}40$

Methode 2.4

BESTIMMUNG VON CYANAMIDSTICKSTOFF

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Cyanamidstickstoffs festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist auf nitratfreien und nitrathaltigen Kalkstickstoff anwendbar.

3. PRINZIP

Der Cyanamidstickstoff wird als Silberverbindung gefällt und in diesem Niederschlag nach Kjeldahl bestimmt.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und jeder stickstoffhaltigen Verbindung.

4.1. Eisessig

4.2. Ammoniaklösung, 10%ig, (Dichte 0,96).

4.3. Ammoniakalische Silbersalzlösung nach Tollens:

Man vermischt 500 ml einer wässerigen 10%igen Silbernitratlösung ($AgNO_3$) mit 500 ml der 10%igen Ammoniaklösung in Wasser (4.2).

Nicht unnötigerweise dem Licht aussetzen, nicht ohne Notwendigkeit erhitzen und soweit wie möglich unter Luftabschluß aufbewahren. Die Lösung läßt sich gewöhnlich jahrelang aufbewahren. Solange die Lösung klar bleibt, ist das Reagenz noch gebrauchsfähig.

4.4. Konzentrierte Schwefelsäure, Dichte 1,84.

4.5. Kaliumsulfat zur Analyse.

4.6. Katalysatoren

Kupferoxid (CuO), 0,3 bis 0,4 g je Bestimmung oder eine äquivalente Menge Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) von 0,95 bis 1,25 je Bestimmung.

4.7. Natronlauge, mit etwa 30 % NaOH, Dichte 1,33.

4.8. Schwefelsäure-Maßlösung: 0,1 N.

4.9. Natron- oder Kalilauge-Maßlösung: 0,1 N.

4.10. Indikatorlösungen

4.10.1. Mischindikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natronlauge und füllt mit Wasser zu einem Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt zu einem Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.10.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.11. Granulierter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

4.12. Kaliumthiocyanat zur Anlayse.

5. GERÄTE

5.1. Destillationsapparatur, siehe Methode Nr. 2.1.

5.2. Meßkolben von 500 ml (z. B. nach Stohmann).

5.3. Kjeldahl-Aufschlußkolben von ausreichendem Fassungsvermögen, mit langem Hals (300 — 500 ml).

5.4. Pipette von 50 ml.

5.5. Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Sicherheitsvorkehrungen**

Beim Umgang mit jeglicher ammoniakalischer Silbersalzlösung ist das Tragen einer Schutzbrille strengstens vorgeschrieben. Bildet sich auf der Oberfläche der Lösung eine feine Haut, so kann es nach dem Schütteln zu einer Explosion kommen. Es ist größte Vorsicht geboten.

7.2. **Herstellung der zu analysierenden Lösung**

Es wird eine Probenmenge von 2,5 g auf 0,001 g genau abgewogen und in einen kleinen Glasmörser gegeben; man zerkleinert in drei Gängen mit Wasser und gießt nach jedem Zerkleinern die darüberstehende Flüssigkeit in einen 500-ml-Meßkolben (5.2). Der Mörser, das Pistill und der Trichter werden mit Hilfe einer Spritzflasche so gewaschen, daß die Substanz quantitativ in den Meßkolben gelangt. Man gibt in den Kolben 15 ml Eisessig (4.1) und fügt etwa 400 ml Wasser zu. Es wird zwei Stunden lang mit dem Rotationsschüttelapparat (5.5) geschüttelt.

Es wird mit destilliertem Wasser auf 500 ml aufgefüllt, homogenisiert und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert.

Die Analyse ist so rasch wie möglich durchzuführen.

7.3. **Analyse der Lösung**

Man entnimmt mit einer Pipette 50 ml des Filtrats und gibt sie in ein 250-ml-Becherglas.

Dann macht man mit der Ammoniaklösung (4.2) schwach alkalisch und fügt unter Schütteln 30 ml heiße Silbersalzlösung nach Tollens (4.3) zu, um das gelbe Silbercyanamid zu fällen.

Bis zum nächsten Tag wird der Niederschlag stehengelassen, dann filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis er vollständig ammoniakfrei ist.

Dann gibt man das noch feuchte Filter und den Niederschlag in einen Kjeldahlkolben, fügt 10 bis 15 g Kaliumsulfat (4.5) sowie einen der Katalysatoren (4.6) in der vorgesehenen Menge und schließlich 50 ml Wasser und 25 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.4) hinzu.

Der Kolben wird unter leichtem Schütteln langsam erhitzt, bis der Inhalt zu kochen beginnt. Dann wird stärker erhitzt und gekocht bis der Kolbeninhalt grün geworden ist.

Das Kochen wird eine Stunde lang fortgesetzt, dann läßt man abkühlen. Man führt die Flüssigkeit quantitativ aus dem Aufschlußkolben in den Destillationskolben über. Es wird etwas Bimsstein (4.11) zur Flüssigkeit gegeben und vorsichtig mit Wasser verdünnt, um ein Gesamtvolumen von ungefähr 350 ml zu erhalten. Man mischt und läßt abkühlen.

Das Ammoniak wird entsprechend der Variante a in Methode Nr. 2.1 abdestilliert, indem man in den Destillationskolben einen Überschuß an Natronlauge (4.7) gibt.

7.4. **Blindversuch**

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.5. **Kontrollbestimmung**

Vor Durchführung von Analysen kontrolliert man die Gebrauchsfähigkeit der Destillationsapparatur und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Lösung von Kaliumthiocyanat (4.12), der 0,05 g Stickstoff enthält.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Das Ergebnis der Analyse ist in Prozent Cyanamid-Stickstoff des zur Untersuchung eingereichten Düngemittels anzugeben.

$N\ \% = (50 - A) \times 0{,}56.$

Methode 2.5

BESTIMMUNG VON BIURET IN HARNSTOFF

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung von Biuret in Harnstoff festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist ausschließlich auf Harnstoff anwendbar.

3. PRINZIP

In alkalischem Medium bildet Biuret in Gegenwart von Natrium-Kaliumtartrat mit zweiwertigem Kupfer einen violetten Kupferkomplex. Die Extinktion der Lösung wird bei einer Wellenlänge von ungefähr 546 nm (Nanometer) gemessen.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser, frei von Kohlendioxid und Ammoniak. Die Qualität dieses Wassers ist für die vorliegende Bestimmung von besonderer Bedeutung.

4.1. Methanol, rein.

4.2. Schwefelsäure ungefähr 0,1 N.

4.3. Natronlauge ungefähr 0,1 N.

4.4. Alkalische Lösung von Natrium-Kaliumtartrat:

In einem 1-l-Meßkolben löst man 40 g reines Natriumhydroxid in 500 ml Wasser und läßt abkühlen. Man gibt 50 g Natrium-Kaliumtartrat ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) hinzu und füllt zur Marke auf. Die Lösung läßt man vor Gebrauch 24 Stunden stehen.

4.5. Kupfersulfatlösung:

In einem 1-l-Meßkolben löst man 15 g Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) in 500 ml Wasser und füllt auf einen Liter auf.

4.6. Frisch zubereitete Biuret-Standardlösung:

In einem 250-ml-Meßkolben löst man 0,250 g reines Biuret (1) in Wasser und füllt auf 250 ml auf. 1 ml dieser Lösung enthält 0,001 g Biuret.

4.7. Indikatorlösung:

In einem 100-ml-Meßkolben löst man 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so wird filtriert.

5. GERÄTE

5.1. Spektrophotometer oder Filter-Photometer mit ausreichender Empfindlichkeit von mindestens 0,5 % T (2).

5.2. Meßkolben von 100, 250 und 1 000 ml.

5.3. Pipetten von 2, 5, 10, 20, 25 und 50 ml oder eine Bürette von 25/0,05.

5.4. Becherglas von 250 ml.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Eichkurve**

Man pipettiert aliquote Teile von 0, 2, 5, 10, 20, 25 und 50 ml der Biuret-Standardlösung (4.6) in sieben 100-ml-Meßkolben. Man ergänzt mit destilliertem Wasser auf ungefähr 50 ml, gibt einen Tropfen Indikatorlösung (4.7) zu und neutrali-

(1) Biuret kann zur Reinigung mit 10%iger wässeriger Ammoniaklösung und anschließend mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

(2) Erklärung der verwendeten Symbole siehe Anhang, Abschn. 9.

siert nötigenfalls mit 0,1 N Schwefelsäure (4.2). Unter Schütteln gibt man 20 ml der alkalischen Tartratlösung (4.4) und dann 20 ml der Kupfersulfatlösung (4.5) zu.

Anmerkung

Diese Lösungen (4.4 und 4.5) sind aus 2 Büretten oder besser mit zwei Pipetten abzumessen und zuzugeben.

Man füllt mit Wasser auf 100 ml auf, homogenisiert und läßt anschließend 15 Minuten lang bei 30 ± 2 °C stehen.

Man mißt bei einer Wellenlänge von ungefähr 546 nm die Extinktion jeder Lösung gegen die Nullösung unter Verwendung von Küvetten geeigneter Schichtdicke.

Man zeichnet die Eichkurve, indem man als Ordinate entweder die auf die Schichtdickeneinheit (1 cm) bezogenen Extinktionen (k) (1) oder bei Verwendung der gleichen Küvettenschichtdicke die Extinktionen (E) (1) und als Abszisse die in den verschiedenen Proben enthaltenen Biuretmengen in mg aufträgt.

7.2. **Herstellung der zu analysierenden Lösung**

Man wiegt 10 g der vorbereiteten Probe auf 0,001 g genau ab. Diese werden mit etwa 150 ml Wasser in einen 250-ml-Meßkolben überführt. Nach dem Auflösen wird bis zur Marke aufgefüllt. Wenn nötig, wird durch ein Faltenfilter abfiltriert.

Bemerkung 1

Enthält die Probenmenge mehr als 0,015 g Ammoniumstickstoff, so wird sie mit 50 ml Methanol (4.1) in einem 250-ml-Becherglas aufgelöst. Nach Eindampfen auf etwa 25 ml wird die Probe quantitativ in einen 250-ml-Meßkolben übergeführt. Man füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

Bemerkung 2

Beseitigung einer Opaleszenz: In Gegenwart einer kolloidalen Substanz können beim Filtrieren Schwierigkeiten auftreten. Die Analysenlösung ist dann wie folgt herzustellen: Die Probenmenge wird in 150 ml Wasser gelöst. Es werden 2 ml etwa 1 N Salzsäure zugefügt. Die Lösung wird dann durch 2 dichte Rundfilter in einen 250-ml-Meßkolben filtriert. Die Filter werden mit Wasser gewaschen und das Filtrat wird im Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Dann verfährt man weiter wie unter 7.3 beschrieben.

7.3. **Bestimmung**

Je nach dem Biuretgehalt werden der nach 7.2 hergestellten Lösung mit einer Pipette 25 oder 50 ml entnommen und in einen 100-ml-Meßkolben gegeben. Man neutralisiert gegebenenfalls mit einer 0,1 N Säure oder Lauge (4.2 oder 4.3) gegen Methylrot und pipettiert mit der gleichen Genauigkeit wie beim Erstellen der Eichkurven je 20 ml Natrium-Kaliumtartratlösung (4.4) und 20 ml der Kupfersulfatlösung (4.5) zu. Man füllt dann zur Marke auf, schüttelt sorgfältig um und läßt 15 Minuten lang bei 30 ± 2 °C stehen.

Nach dieser Zeit werden die photometrischen Messungen vorgenommen und die im Harnstoff vorhandene Biuretmenge wird ermittelt.

(1) Erklärung der verwendeten Symbole siehe Anhang, Abschn. 9.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Ist C die auf der Eichkurve abgelesene Biuretmenge in Milligramm, V das Volumen des aliquoten Teils, so gilt

$$\% \text{ Biuret} = \frac{C \times 2{,}5}{V}$$

9. ANHANG

Ist Jo die Intensität eines Bündels monochromatischer Strahlen (bestimmter Wellenlänge) vor Durchlaufen, und ist J die Intensität dieses Strahlenbündels nach Durchlaufen eines durchlässigen Körpers, dann nennt man:

— Transmissionsfaktor: $T = \frac{J}{Jo}$

— Opazität: $O = \frac{Jo}{J}$

— Extinktion: $E = \log O$

— Extinktion je Einheit der optischen Schichtdicke: $k = \frac{E}{s}$

— Spezifischer Extinktionskoeffizient: $K = \frac{E}{c \times s}$

s = Schichtdicke in cm

c = Konzentration

k = spezifischer Faktor für jede Substanz nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz.

Methoden 2.6

BESTIMMUNG VERSCHIEDENER, NEBENEINANDER ANWESENDER STICKSTOFFFORMEN

Methode 2.6.1

BESTIMMUNG VERSCHIEDENER, NEBENEINANDER ANWESENDER STICKSTOFFFORMEN IN DÜNGEMITTELN MIT STICKSTOFF IN FORM VON AMMONIUM, NITRAT, HARNSTOFF UND CYANAMID

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes in seinen verschiedenen Formen festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist für alle in der Richtlinie 76/116/EWG vorgesehenen Düngemittel anwendbar, die den Stickstoff in den verschiedenen Formen enthalten können.

3. PRINZIP

3.1. **Löslicher und unlöslicher Gesamtstickstoff**

Nach der Liste der Düngemitteltypen beschränkt sich diese Bestimmung lediglich auf Erzeugnisse, die Calciumcyanamid enthalten.

3.1.1. Bei Abwesenheit von Nitraten wird die Probenmenge durch unmittelbaren Aufschluß nach Kjeldahl mineralisiert.

3.1.2. Bei Anwesenheit von Nitraten wird die Probenmenge durch einen Aufschluß nach Kjeldahl im Anschluß an die Reduktion mit metallischem Eisen und Zinn (II)-chlorid mineralisiert.

In beiden Fällen wird das Ammoniak nach Methode 2.1 bestimmt.

Anmerkung

Ergibt die Analyse einen Gehalt an unlöslichem Stickstoff von über ½ Gew.-%, so wird daraus geschlossen, daß das Düngemittel andere Formen unlöslichen Stickstoffes enthält, die nicht in der Liste (1) aufgeführt sind.

3.2. **Lösliche Stickstoff-Formen**

Ausgehend von einer einzigen Probenlösung bestimmt man an Hand verschiedener Entnahmen:

3.2.1. den löslichen Gesamtstickstoff:

3.2.1.1. bei Abwesenheit von Nitraten durch unmittelbaren Aufschluß nach Kjeldahl.

3.2.1.2. bei Anwesenheit von Nitraten durch Kjeldahlaufschluß eines aliquoten Teils der Lösung im Anschluß an die Reduktion nach Ulsch, wobei das Ammoniak in beiden Fällen nach Methode 2.1 bestimmt wird.

3.2.2. den löslichen Gesamtstickstoff ohne Nitratstickstoff durch Kjeldahlaufschluß nach Beseitigen des Nitratstickstoffes in saurem Milieu mit Eisen(II)-sulfat, wobei das Ammoniak nach Methode 2.1 bestimmt wird.

3.2.3. den Nitratstickstoff durch Differenzbildung:

3.2.3.1. bei Abwesenheit von Calciumcyanamid, Differenzbildung zwischen (3.2.1.2) und (3.2.2) und/oder zwischen dem löslichen Gesamtstickstoff (3.2.1.2) und der Summe des löslichen ammoniakalischen und Harnstoffstickstoffes (3.2.4 + 3.2.5).

3.2.3.2. bei Anwesenheit von Calciumcyanamid, Differenzbildung zwischen (3.2.1.2) und (3.2.2) und/oder zwischen (3.2.1.2) und der Summe (3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6).

3.2.4. den Ammoniumstickstoff:

3.2.4.1. bei alleiniger Anwesenheit von Ammoniumstickstoff und Ammonium- plus Nitratstickstoff durch Anwendung der Methode 1.

3.2.4.2. bei Anwesenheit von Harnstoffstickstoff und/oder Cyanamidstickstoff durch Kaltausblasen nach schwacher Alkalisierung; das Ammoniak wird in einer Schwefelsäure-Maßlösung aufgefangen und nach Methode 2.1 bestimmt.

3.2.5. Harnstoffstickstoff:

entweder

3.2.5.1. durch Überführen des Stickstoffs mit Hilfe von Urease in Ammoniak, das mit einer Salzsäure-Maßlösung titriert wird

oder

3.2.5.2. gravimetrisch mit Xanthydrol; das gleichzeitig gefällte Biuret kann ohne großen Fehler dem Harnstoffstickstoff gleichgestellt werden, da sein absoluter Gehalt in Mehrnährstoffdüngern in der Regel gering ist.

(1) Richtlinie 76/116/EWG des Rates vom 18. Dezember 1975.

3.2.5.3. durch Differenzbildung nach folgender Tabelle:

Fall	Nitrat-N	Ammonium-N	Cyanamid-N	Harnstoff-N
1	abwesend	anwesend	anwesend	(3.2.1.1) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	anwesend	anwesend	anwesend	(3.2.2) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	abwesend	anwesend	abwesend	(3.2.1.1) - (3.2.4.2)
4	anwesend	anwesend	abwesend	(3.2.2) - (3.2.4.2)

3.2.6. Cyanamidstickstoff, durch Fällen als Silberverbindung und Bestimmung des Stickstoffs im Niederschlag nach Kjeldahl.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser

4.1. Kaliumsulfat zur Analyse

4.2. Eisen durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellt zur Analyse (die vorgeschriebene Eisenmenge muß mindestens 50 mg Nitratstickstoff reduzieren können).

4.3. Kaliumthiocyanat, zur Analyse.

4.4. Kaliumnitrat, zur Analyse.

4.5. Ammoniumsulfat, zur Analyse.

4.6. Harnstoff, zur Analyse.

4.7. Verdünnte Schwefelsäure, 1 : 1 in Volumenteilen.

4.8. Schwefelsäure-Maßlösung, 0,2 N.

4.9. Konzentrierte Natronlauge.

Wäßrige Lösung von etwa 30 % (M/V) NaOH, ammoniakfrei.

4.10. Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, 0,2 N, carbonatfrei.

4.11. Zinn(II)-chlorid-Lösung

Man löst 120 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ zur Analyse in 400 ml konzentrierter Salzsäure (Dichte 1,18) und füllt mit Wasser auf 1 Liter auf. Die Lösung muß vollständig klar sein und ist unmittelbar vor ihrer Verwendung anzusetzen.

Anmerkung

Es ist unbedingt erforderlich, das Reduktionsvermögen des Zinn(II)-chlorids zu kontrollieren: Man löst 0,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 2 ml konzentrierter Salzsäure (Dichte 1,18) und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. Anschließend werden 5 g Seignettesalz (Natrium-Kalium-Tartrat) und danach eine ausreichende Menge Natriumhydrogencarbonat dazugegeben, damit die Lösung gegen Lackmuspapier alkalisch ist.

Man titriert mit einer 0,1 N Jod-Lösung in Gegenwart einer Stärkelösung als Indikator.

1 ml der 0,1 N Jod-Lösung entspricht 0,01128 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

In der so hergestellten Lösung müssen mindestens 80 % des gesamten, vorhandenen Zinns in zweiwertiger Form vorliegen. Für die Titration sind daher mindestens 35 ml der 0,1 N Jod-Lösung zu verbrauchen.

4.12. Schwefelsäure, Dichte 1,84.

4.13. Verdünnte Salzsäure, 1 : 1 in Volumenteilen.

4.14. Eisessig, 96-100%ig.

4.15. Schwefelsäure: Lösung mit etwa 30 % H_2SO_4 (M/V), ammoniakfrei.

4.16. Eisen(II)-sulfat: kristallin, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

4.17. Schwefelsäure-Maßlösung, 0,1 N.

4.18. Octylalkohol.

4.19. Gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung.

4.20. Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, 0,1 N.

4.21. Gesättigte Bariumhydroxid-Lösung.

4.22. Natriumcarbonat-Lösung: 10%ig (M/V).

4.23. Salzsäure, 2N.

4.24. Salzsäure-Maßlösung, 0,1 N.

4.25. Urease-Lösung.

Man suspendiert 0,5 g aktive Urease in 100 ml destilliertem Wasser. Mit Hilfe von 0,1 N Salzsäure (4.24) wird der pH-Wert auf 5,4 (mit dem pH-Meter gemessen) eingestellt.

4.26. Xanthydrol

5%ige Lösung in Äthanol oder Methanol (4.31) (Produkte mit hohem unlöslichem Anteil sind nicht zu verwenden). Die Lösung hält sich in einer gut verschlossenen Flasche gegen Licht geschützt ca. 3 Monate lang.

4.27. Katalysatoren.

Kupferoxid (CuO), 0,3 bis 0,4 g je Bestimmung oder eine äquivalente Menge von Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 0,95 bis 1,25 g je Bestimmung.

4.28. Gekörnter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

4.29. Indikatorlösungen

4.29.1. Misch-Indikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natriumhydroxid-Lösung und füllt mit Wasser auf 1 Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt auf 1 Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler Lösung und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.29.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.30. Indikatorpapiere

Lackmus, Bromthymolblau (oder andere, für einen pH von 6 bis 8 empfindliche Papiere).

4.31. Äthanol oder Methanol: 95%ige Lösung.

5. GERÄTE

5.1. Destillationsapparatur

Siehe Methode 2.1.

5.2. Apparatur zur Bestimmung des Ammoniumstickstoffs nach der Analysentechnik 7.2.5.3 (siehe Abbildung 6)

Die Apparatur besteht aus einem besonders geformten Schliffgefäß mit seitlichem, verschließbarem Ansatz, dem Überleitungsrohr mit Tropfenfänger und dem senkrecht stehenden Gaseinleitungsrohr. Die Rohre können mit dem Ausblasegefäß über einen einfachen durchbohrten Gummistopfen verbunden werden. Besondere Bedeutung kommt der Formgebung der Verteilungsstücke an den Enden der Gaseinleitungsrohre zu, da eine gute Verteilung der Gasblasen im Ausblase- und Absorptionsgefäß sichergestellt sein muß. Am günstigsten erweisen sich pilzförmige Verteilungsstücke mit einem Außendurchmesser von 20 mm, die am äußeren Rand 6 Öffnungen von 1 mm Durchmesser aufweisen.

5.3. Apparatur zur Bestimmung des Harnstoffstickstoffs nach der Analysentechnik 7.2.6.1 (siehe Abbildung 7)

Diese besteht aus einem 300-ml-Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Tropftrichter und einem kleinen Absorptionsgefäß.

5.4. Schüttelapparat

Rotationsschüttelapparat, mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

5.5. pH-Meter

5.6. Regelbarer Wärmeschrank

5.7. Glasgeräte:

— Pipetten von 2, 5, 10, 20, 25, 50 und 100 ml,

— Kjeldahlkolben mit langem Hals, 300 und 500 ml,

— Meßkolben von 100, 250, 500 und 1 000 ml,

— Glasfiltertiegel, Porendurchmesser 5 bis 15 μm,

— Mörser.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. ANALYSENTECHNIK

7.1. Löslicher und unlöslicher Gesamtstickstoff

7.1.1. *Bei Abwesenheit von Nitraten*

7.1.1.1. Aufschluß

Man wiegt eine Probenmenge, die maximal 100 mg Stickstoff enthält, auf 0,001 g genau ab und gibt sie in den Kolben der Destillationsapparatur (5.1). Man gibt 10 bis 15 g Kaliumsulfat (4.1), einen der Katalysatoren (4.27) und einige Körner Bimsstein (4.28) hinzu. Anschließend werden 50 ml verdünnte Schwefelsäure (4.7) hinzugegeben, und es wird vorsichtig geschüttelt. Zunächst wird langsam erwärmt und dabei von Zeit zu Zeit geschüttelt, bis keine Schaumbildung mehr auftritt. Danach wird stärker erwärmt, bis die Flüssigkeit gleichmäßig siedet. Das Sieden wird, nachdem die Lösung klar geworden ist, eine Stunde lang fortgesetzt. Es ist dabei darauf zu achten, daß keine organischen Bestandteile an den Kolbenwänden haften bleiben. Vorsichtig werden unter Schütteln etwa 350 ml Wasser zugegeben. Erneut wird bis zum möglichst vollständigen Auflösen gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Kolben an die Destillationsapparatur (5.1) angeschlossen.

7.1.1.2. Destillation des Ammoniaks

Man pipettiert in die Vorlage der Apparatur (5.1) 50 ml der 0,2 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.8) und gibt den Indikator (4.29.1 oder 4.29.2) hinzu. Es ist darauf zu achten, daß das Ende des Kühlrohres mindestens 1 cm unter den Flüssigkeitsspiegel der Lösung in der Vorlage reicht. Man trifft Vorkehrungen gegen jeglichen Ammoniakverlust und gibt zum Inhalt des Destillierkolbens vorsichtig eine ausreichende Menge konzentrierter Natronlauge (4.9), um die Flüssigkeit stark alkalisch zu machen (in der Regel genügen 120 ml; eine Kontrolle kann durch Zugabe einiger Tropfen Phenolphtalein durchgeführt werden. Bei beendeter Destillation muß die Lösung im Kolben noch ausgesprochen alkalisch sein). Die Beheizung des Kolbens ist so einzustellen, daß etwa 150 ml in einer halben Stunde überdestilliert werden. Mit Lackmuspapier (4.30) kontrolliert man, ob die Abdestillation des Ammoniaks vollständig erfolgt ist. Ist dies nicht der Fall, so werden weitere 50 ml überdestilliert. Dieser Vorgang und die Kontrolle werden so oft wiederholt, bis das zusätzliche Destillat eine neutrale Reaktion gegen Lackmuspapier (4.30) ergibt. Danach senkt man die Vorlage, destilliert noch einige ml über und spült das Ende des Kühlers nach. Der Säureüberschuß wird mit einer 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.10) bis zum Farbumschlag des Indikators titriert.

7.1.1.3. Blindversuch

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.1.1.4. Angabe des Ergebnisses

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

Hierin bedeuten

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, der nach Einpipettieren von 50 ml 0,2 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.8) in die Vorlage der Apparatur (5.1) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung.

M = Masse der Probenmenge in Gramm.

7.1.2. *In Gegenwart von Nitraten*

7.1.2.1. Probenmenge

Man wiegt eine Probenmenge, die nicht mehr als 40 mg Nitratstickstoff enthält, auf 0,001 g genau ein.

7.1.2.2. **Reduktion der Nitrate**

Man zerkleinert die Probenmenge in einem kleinen Mörser unter Zugabe von 50 ml Wasser und führt sie mit möglichst wenig destilliertem Wasser in einen Kjeldahlkolben von 500 ml über. Man gibt 5 g Eisen (4.2) und 50 ml der Zinn(II)-chloridlösung (4.11) hinzu, schüttelt und läßt eine halbe Stunde lang stehen. Währenddessen wird erneut nach 10 und 20 Minuten umgeschüttelt.

7.1.2.3. **Aufschluß nach Kjeldahl**

Man gibt 30 ml Schwefelsäure (4.12), 5 g Kaliumsulfat (4.1), einen der Katalysatoren (4.27) und einige Körner Bimsstein (4.28) hinzu und erwärmt den Kolben langsam bei leichter Schrägstellung. Nach und nach wird die Heizung verstärkt und die Lösung häufig umgeschüttelt, um einen etwaigen Niederschlag in Suspension zu halten: die Flüssigkeit wird zunächst schwarz, klärt sich jedoch anschließend unter Bildung einer gelbgrünen Suspension von wasserfreiem Eisensulfat. Das Erwärmen wird eine Stunde lang nach Erhalten einer klaren Lösung unter leichtem Sieden fortgesetzt. Man läßt abkühlen. Es wird vorsichtig mit etwas Wasser aufgenommen, und man gibt anschließend in kleinen Portionen 100 ml Wasser hinzu. Man schüttelt um und führt den Inhalt des Kjeldahlkolbens in einen Meßkolben von 500 ml über. Der Kjeldahlkolben wird mehrmals mit destilliertem Wasser nachgespült. Man füllt den Meßkolben mit Wasser auf, homogenisiert und filtriert über ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß.

7.1.2.4. **Analyse der Lösung**

Mit einer Pipette wird ein aliquoter Teil, der maximal 100 mg Stickstoff enthält, in den Kolben der Destillationsapparatur (5.1) übergeführt. Man verdünnt mit destilliertem Wasser auf etwa 350 ml und gibt einige Körner Bimsstein (4.28) hinzu. Man schließt den Kolben an die Destillationsapparatur an und fährt fort, wie in Abschnitt 7.1.1.2 beschrieben ist.

7.1.2.5. **Blindversuch**

Siehe Abschnitt 7.1.1.3.

7.1.2.6. **Angabe des Ergebnisses**

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

Hierin bedeuten

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, der nach Einpipettieren von 50 ml 0,2 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.8) in die Vorlage der Apparatur (5.1) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung.

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem nach Abschnitt 7.1.2.4 entnommenen aliquoten Teil enthalten ist.

7.2. **Formen von löslichem Stickstoff**

7.2.1. *Herstellen der zu analysierenden Lösung*

Man wiegt 10 g der Probe auf 0,001 g genau ein und gibt sie in einen Meßkolben von 500 ml.

7.2.1.1. **Bei Düngemitteln ohne Cyanamidstickstoff**

Man gibt in den Meßkolben 50 ml Wasser und danach 20 ml verdünnte Salzsäure (4.13), schüttelt und läßt stehen, bis kein Kohlendioxid mehr freigesetzt wird. Anschließend gibt man 400 ml Wasser hinzu und schüttelt im Rotationsschüttelapparat (5.4) eine halbe Stunde lang. Man füllt mit Wasser auf, homogenisiert und filtriert über ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß.

7.2.1.2. **Bei Düngemitteln mit Cyanamidstickstoff**

Man gibt in den Meßkolben 400 ml Wasser und einige Tropfen Methylrot (4.29.2). Erforderlichenfalls wird die Lösung mit Eisessig (4.14) angesäuert. Darüber hinaus gibt man 15 ml Eisessig (4.14) zu. Im Rotationsschüttelapparat (5.4) wird zwei Stunden lang umgeschüttelt. Notfalls wird die Lösung während der Behandlung mit Eisessig (4.14) erneut angesäuert. Man füllt mit Wasser auf, homogenisiert, filtriert unverzüglich über ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß und führt sofort die Bestimmung des Cyanamidstickstoffs durch.

In beiden Fällen werden die verschiedenen löslichen Stickstofformen am Tage der Herstellung der Lösung bestimmt, und zwar beginnend bei Cyanamidstickstoff und Harnstoffstickstoff, falls diese anwesend sind.

7.2.2. *Löslicher Gesamtstickstoff*

7.2.2.1. **Bei Abwesenheit von Nitraten**

Man pipettiert in einen Kjeldahlkolben von 300 ml einen aliquoten Teil des Filtrats (7.2.1.1 oder 7.2.1.2) mit einem Gehalt von maximal 100 mg Stickstoff. Man gibt 15 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.12), einen der Katalysatoren (4.27) und einige Körner Bimsstein (4.28) hinzu. Zunächst wird mäßig erhitzt, dann kräftiger, bis die Flüssigkeit farblos oder leicht grünlich wird und deutlich weiße Dämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen wird die Lösung quantitativ in den Destillierkolben übergeführt, auf etwa 500 ml mit Wasser verdünnt und es werden einige Körner Bimsstein (4.28) zugegeben. Der Kolben wird an die Destillationsapparatur (5.1) angeschlossen und die Bestimmung durchgeführt, wie in Abschnitt 7.1.1.2 beschrieben ist.

7.2.2.2. **Bei Anwesenheit von Nitraten**

In einen 500-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.2.1.1 oder 7.2.1.2) mit nicht mehr als 40 mg Nitratstickstoff. In diesem Analysenstadium ist die Menge des Gesamtstickstoffs ohne Bedeutung. Man gibt 10 ml 30%ige Schwefelsäure (4.15) und 5 g Eisen (4.2) hinzu und bedeckt den Erlenmeyerkolben sofort mit einem Uhrglas. Man erhitzt leicht, bis die Reaktion lebhaft, jedoch nicht heftig wird. In diesem Augenblick wird die Heizung unterbrochen und die Lösung mindestens 3 Stunden lang bei Raumtemperatur stehengelassen. Mit Wasser wird die Flüssigkeit quantitativ in einen Meßkolben von 250 ml übergeführt, ohne Berücksichtigung des nicht gelösten Eisens. Es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und sorgfältig homogenisiert. Man pipettiert in einen 300-ml-Kjeldahlkolben einen aliquoten Teil mit maximal 100 mg Stickstoff, gibt 15 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.12), einen der Katalysatoren (4.27) und einige Körner Bimsstein (4.28) hinzu. Man erhitzt zunächst mäßig, um die Reaktion einzuleiten, anschließend stärker, bis die Flüssigkeit farblos oder leicht grünlich wird und deutlich weiße Dämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen wird die Lösung quantitativ in den Destillierkolben übergeführt, mit Wasser auf etwa 500 ml verdünnt, wonach einige Körner Bimsstein (4.28) zugegeben werden. Der Kolben wird an die Destillationsapparatur (5.1) angeschlossen und die Bestimmung durchgeführt, wie in Abschnitt 7.1.1.2 beschrieben ist.

7.2.2.3. **Blindversuch**

Siehe 7.1.1.3.

7.2.2.4. **Angabe des Ergebnisses**

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, der nach Einpipettieren von 50 ml 0,2 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.8) in die Vorlage der Apparatur (5.1) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung.

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem nach Abschnitt 7.2.2.1 oder 7.2.2.2 entnommenen aliquoten Teil enthalten ist.

7.2.3. *Löslicher Gesamtstickstoff ohne Nitratstickstoff*

In einen Kjeldahlkolben von 300 ml pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.2.1.1 oder 7.2.1.2) mit nicht mehr als 50 mg des zu bestimmenden Stickstoffs. Mit Wasser wird auf 100 ml verdünnt. Man gibt 5 g Eisen(II)-sulfat (4.16), 20 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.12) und einige Körner Bimsstein (4.28) hinzu. Zunächst wird mäßig, dann bis zum Auftreten weißer Dämpfe stärker erhitzt. Der Aufschluß wird 15 Minuten lang fortgesetzt. Daraufhin wird die Heizung abgestellt, einer der Katalysatoren (4.27) zugegeben und anschließend weitere 10 bis 15 Minuten lang bis zum Auftreten weißer Dämpfe aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Kjeldahlkolbens quantitativ in den Destillierkolben der Apparatur (5.1) übergeführt. Man verdünnt mit Wasser auf etwa 500 ml und gibt einige Körner Bimsstein (4.28) hinzu. Man schließt den Kolben an die Destillationsapparatur an und fährt fort, wie in Abschnitt 7.1.1.2 beschrieben ist.

7.2.3.1. **Blindversuch**

Siehe 7.1.1.3.

7.2.3.2. **Angabe des Ergebnisses**

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, der nach Einpipettieren von 50 ml 0,2 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.8) in die Vorlage der Apparatur (5.1) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung.

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem für die Bestimmung vorgesehenen aliquoten Teil enthalten ist.

7.2.4. *Nitratstickstoff*

Dieser wird erhalten

7.2.4.1. **bei Abwesenheit von Calciumcyanamid**

durch Differenzbildung zwischen den Ergebnissen nach Abschnitt 7.2.2.4 und 7.2.3.2 und/oder zwischen dem Ergebnis nach Abschnitt 7.2.2.4 und der Summe der Ergebnisse nach Abschnitt (7.2.5.2 oder 7.2.5.5) und (7.2.6.3 oder 7.2.6.5 oder 7.2.6.6).

7.2.4.2. **bei Anwesenheit von Calciumcyanamid**

durch Differenzbildung zwischen den Ergebnissen nach Abschnitt 7.2.2.4 und 7.2.3.2 und/oder zwischen dem Ergebnis nach Abschnitt 7.2.2.4 und der Summe der Ergebnisse nach Abschnitt (7.2.5.5), (7.2.6.3 oder 7.2.6.5 oder 7.2.6.6) und (7.2.7).

7.2.5. *Ammoniumstickstoff*

7.2.5.1. **Bei ausschließlicher Anwesenheit von Ammoniumstickstoff und Ammonium- + Nitratstickstoff**

Man pipettiert in den Kolben der Destillationsapparatur (5.1) einen aliquoten Teil des Filtrats (7.2.1.1) mit einem Gehalt von höchstens 100 mg Ammoniumstickstoff. Man gibt Wasser hinzu, bis man ein Gesamtvolumen von etwa 350 ml erhält, sowie zur Erleichterung des Siedens einige Körner Bimsstein (4.28). Man schließt den Kolben an die Destillationsapparatur (5.1) an, fügt 20 ml Natronlauge (4.9) hinzu, und fährt fort, wie in Abschnitt 7.1.1.2 beschrieben ist.

7.2.5.2. **Angabe des Ergebnisses**

$$\% \text{ N (ammoniakalisch)} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, der nach Einpipettieren von 50 ml 0,2 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.8) in die Vorlage der Apparatur (5.1) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung.

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem für die Bestimmung vorgesehenen aliquoten Teil enthalten ist.

7.2.5.3. **Bei Anwesenheit von Harnstoff- und/oder Cyanamidstickstoff**

In das trockene Ausblasegefäß der Apparatur (5.2) pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.2.1.1 oder 7.2.1.2), der höchstens 20 mg Ammoniumstickstoff enthält. Die Apparatur wird danach zusammengesetzt. In den 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert man 50 ml der 0,1 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.17) und fügt eine ausreichende Menge von destilliertem Wasser zu, damit der Spiegel der Flüssigkeit etwa 5 cm über der Öffnung des Einleitungsrohres steht. Durch den seitlichen Ansatz am Ausblasegefäß gibt man so viel destilliertes Wasser, daß das Volumen etwa 50 ml beträgt, und schüttelt.

Um störendes Schäumen beim Durchleiten des Gasstroms zu vermeiden, gibt man einige Tropfen Octylalkohol (4.18) hinzu. Schließlich macht man den Ansatz mit 50 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung (4.19) alkalisch und beginnt sofort mit dem Ausblasen des freigesetzten Ammoniaks aus der kalten Lösung. Der dazu notwendige kräftige Luftstrom (Durchflußstärke etwa 3 Liter pro Minute) wird über Waschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure bzw. verdünnter Natronlauge vorher gereinigt. Anstatt mit Druckluft kann bei dichtem Anschluß der Vorlage an das Einleitungsrohr auch mit Saugluft (Anschluß an Wasserstrahlpumpe) gearbeitet werden. Für das Austreiben des Ammoniaks genügen im allgemeinen drei Stunden. Es ist jedoch ratsam, die Vollständigkeit durch Wechseln der Vorlage zu prüfen. Nach Beendigung des Ausblasens wird der Erlenmeyerkolben von der Apparatur getrennt, das Ende des Einleitungsrohres und die Wandung des Erlenmeyerkolbens mit etwas destilliertem Wasser nachgespült und der Überschuß an Säure mit 0,1 N Natron- oder Kalilauge-Maßlösung (4.20) bis zum Auftreten des grauen Mischfarbtons des Indikators (4.29.1) titriert.

7.2.5.4. **Blindversuch**

Siehe 7.1.1.3.

7.2.5.5. **Angabe des Ergebnisses**

$$\% \text{ N (ammoniakalisch)} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,1 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, der nach Einpipettieren von 50 ml 0,1 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.17) in den 300-ml-Erlenmeyerkolben der Apparatur (5.2) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,1 N Natrium- oder Kalium-Maßlösung.

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem für die Bestimmung vorgesehenen aliquoten Teil enthalten ist.

7.2.6. *Harnstoffstickstoff*

7.2.6.1. **Urease-Methode**

In einen 500-ml-Meßkolben pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.2.1.1) oder (7.2.1.2), der nicht mehr als 250 mg Harnstoffstickstoff enthält. Zur Fällung der Phosphate fügt man so lange gesättigte Bariumhydroxid-Lösung (4.21) hinzu, bis nach dem Absetzen des Niederschlags bei erneuter Zugabe von Bariumhydroxid-Lösung kein Niederschlag mehr entsteht. Mit 10%iger Natriumcarbonat-Lösung (4.22) entfernt man anschließend den Überschuß an Barium-Ionen (sowie

etwaige gelöste Calcium-Ionen). Man läßt absetzen und prüft auf vollständige Fällung. Nach dem Auffüllen zur Marke mischt man gut und filtriert durch ein Faltenfilter. 50 ml des Filtrats werden in den 300-ml-Erlenmeyerkolben der Apparatur (5.3) pipettiert. Unter Zuhilfenahme des pH-Meters (5.5) wird mit 2 N Salzsäure (4.23) bis zu einem pH-Wert von 3,0 angesäuert. Anschließend wird der pH-Wert mit 0,1 N Natriumhydroxid-Maßlösung (4.20) auf 5,4 gebracht.

Um Verluste an Ammoniak bei der anschließenden Zersetzung durch Urease zu vermeiden, setzt man einen Stopfen mit Tropftrichter und kleiner Vorlage, gefüllt mit genau 2 ml 0,1 N Salzsäure (4.24) auf den Erlenmeyerkolben. Durch den Tropftrichter gibt man 20 ml Ureaselösung (4.25) und läßt eine Stunde lang bei 20 bis 25 °C stehen. Danach werden 25 ml 0,1 N Salzsäure (4.24) in den Tropftrichter pipettiert; man läßt sie zur Düngerlösung fließen und wäscht mit etwas Wasser nach. Auch der Inhalt der Vorlage wird der Lösung im Erlenmeyerkolben quantitativ zugegeben. Mit 0,1 N Natriumhydroxid-Maßlösung (4.20) wird der Säureüberschuß bis zu einem am pH-Meter (5.5) abgelesenen pH-Wert von 5,4 zurückfiltriert.

7.2.6.2. **Blindversuch**

Siehe 7.1.1.3.

7.2.6.3. **Angabe des Ergebnisses**

$$\% \text{ N (Harnstoff)} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,1 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, der unter denselben Bedingungen wie die Analyse durchgeführt wurde.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,1 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung.

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem zur Bestimmung verwendeten aliquoten Teil enthalten ist.

Anmerkungen

1. Nach dem Fällen mit Bariumhydroxid- und Natriumcarbonatlösung wird so schnell wie möglich bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und neutralisiert.
2. Die Titration kann auch mit Hilfe des Indikators (4.29.2) durchgeführt werden, doch ist in diesem Falle der Umschlagpunkt schwieriger zu beobachten.

7.2.6.4. **Gravimetrische Methode mit Xanthydrol**

In ein Becherglas von 250 ml pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.2.1.1 oder 7.2.1.2) mit nicht mehr als 20 mg Harnstoff und gibt 40 ml Eisessig (4.14) hinzu. Man rührt eine Minute mit einem Glasstab um und läßt dann einen etwaigen Niederschlag 5 Minuten lang absitzen. Man filtriert über ein Rundfilter in ein 100-ml-Becherglas, wäscht mit einigen ml Eisessig (4.14) nach und setzt danach dem Filtrat tropfenweise 10 ml Xanthydrol (4.26) unter ständigem Umrühren mit dem Glasstab zu. Man läßt bis zum Auftreten des Niederschlags stehen und rührt in diesem Augenblick erneut ein bis zwei Minuten lang um. Man läßt 1½ Stunden stehen und filtriert dann über einen getrockneten und gewogenen Glasfiltertiegel bei leichtem Unterdruck. Anschließend wäscht man den Niederschlag dreimal mit 5 ml Äthanol (4.31) nach, ohne dabei die gesamte Essigsäure entfernen zu wollen. Man stellt ihn in den Wärmeschrank und läßt ihn eine Stunde lang bei 130 °C (ohne 145 °C zu überschreiten) stehen. Man läßt in einem Exsikkator abkühlen und wiegt dann aus.

7.2.6.5. **Angabe des Ergebnisses**

$$\% \text{ N (Harnstoff + Biuret)} = \frac{6{,}67 \times m}{M}$$

Hierin bedeuten:

m = Gewicht des Niederschlags in Gramm.

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem für die Bestimmung verwendeten aliquoten Teil enthalten ist.

Es werden Korrekturen aus einem Blindversuch berücksichtigt. Auch kann der Biuretstickstoff in der Regel ohne große Fehler dem Harnstoffstickstoff gleichgestellt werden, da sein absoluter Gehalt in Mischdüngern gering ist.

7.2.6.6. **Methode durch Differenzbildung**

Der Harnstoffstickstoff kann auch nach folgender Tabelle rechnerisch ermittelt werden:

Fall	Nitrat-N	Ammonium-N	Cyanamid-N	Harnstoff-N
1	abwesend	anwesend	anwesend	(7.2.2.4) - (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	anwesend	anwesend	anwesend	(7.2.3.2) - (7.2.5.5. + 7.2.7)
3	abwesend	anwesend	abwesend	(7.2.2.4) - (7.2.5.5)
4	anwesend	anwesend	abwesend	(7.2.3.2) - (7.2.5.5)

7.2.7. *Cyanamidstickstoff*

Man entnimmt einen aliquoten Teil des Filtrats (7.2.1.2) mit 10 bis 30 mg Cyanamidstickstoff und gibt ihn in ein Becherglas von 250 ml. Danach wird die Analyse nach Methode Nr. 2.4 durchgeführt.

8. ÜBERPRÜFUNG DER ERGEBNISSE

8.1. In manchen Fällen kann eine Differenz zwischen Gesamtstickstoffgehalt, wie er sich unmittelbar aus einer Einwaage der Probe nach Abschnitt 7.1 ergibt, und dem löslichen Gesamtstickstoff, ermittelt nach Abschnitt 7.2.2, auftreten. Diese Differenz darf jedoch nicht größer sein als 0,5 %. Andernfalls enthält das Düngemittel Formen unlöslichen Stickstoffs, die nicht in der Liste der Richtlinie 76/116/EWG aufgeführt sind.

8.2. Vor jeder Durchführung von Analysen ist die Gebrauchsfähigkeit der Geräte und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisungen durch Untersuchung einer Vergleichslösung zu kontrollieren, die die verschiedenen Stickstofformen in ähnlichen Verhältnissen wie die Versuchsprobe enthalten soll. Diese Vergleichslösung wird aus Standardlösungen von Kaliumthiocyanat (4.3), Kaliumnitrat (4.4), Ammoniumsulfat (4.5) und Harnstoff (4.6) hergestellt.

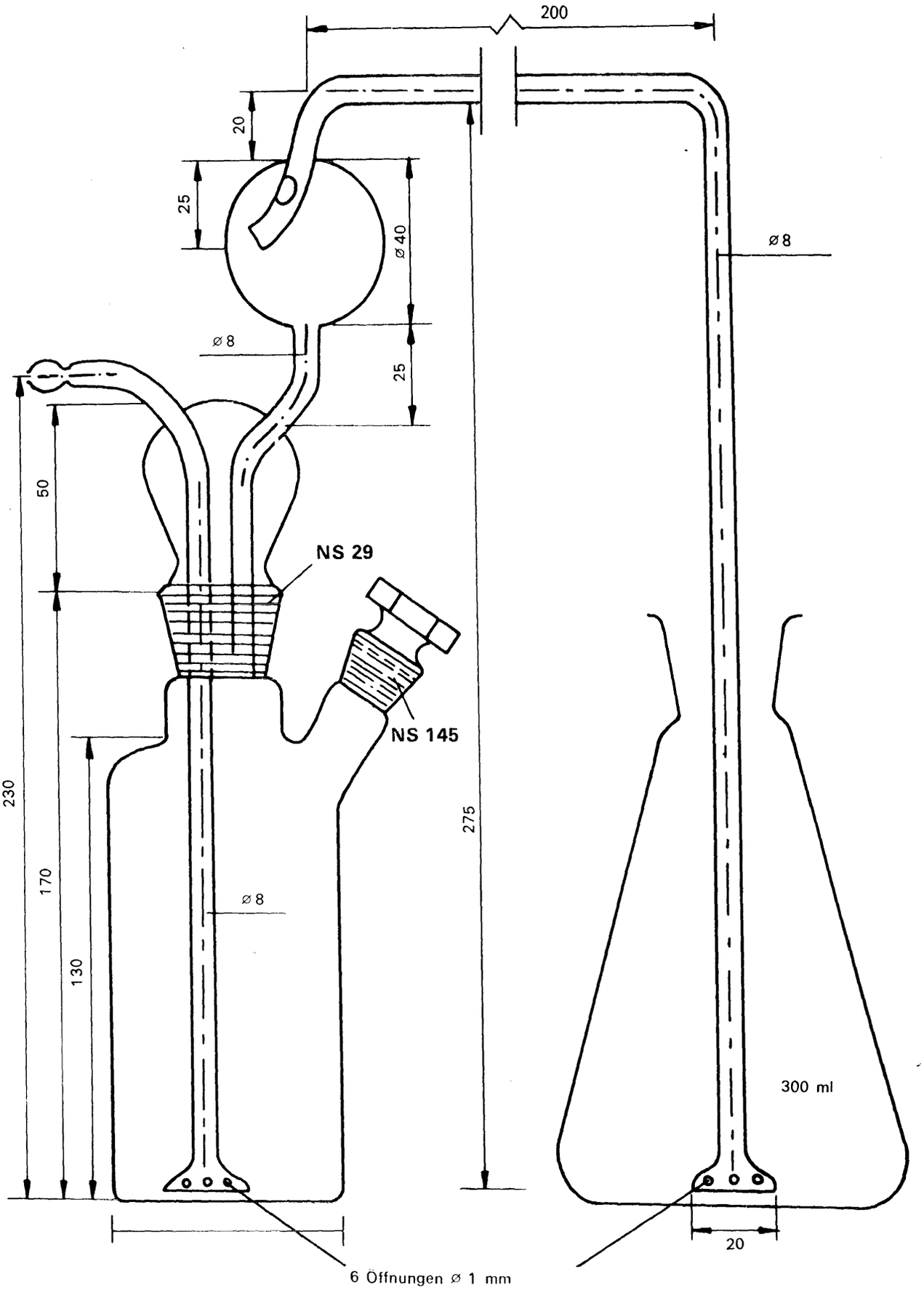


Abbildung 6

Apparatur zur Bestimmung des Ammoniumstickstoffs

(7.2.5.3)

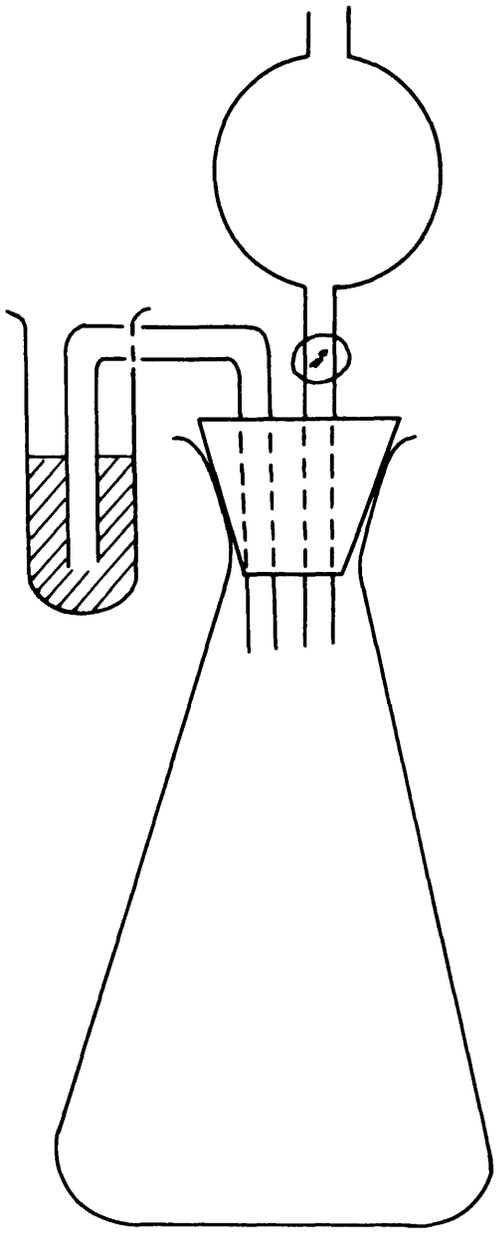


Abbildung 7

Apparatur zur Bestimmung des Harnstoffstickstoffs

(7.2.6.1)

Methode 2.6.2

BESTIMMUNG VERSCHIEDENER, NEBENEINANDER ANWESENDER STICKSTOFFFORMEN IN DÜNGEMITTELN MIT STICKSTOFF IN FORM VON AMMONIUM, NITRAT UND HARNSTOFF

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine vereinfachte Methode zur Bestimmung von Stickstoff in seinen verschiedenen Formen in den Düngemitteln festzulegen, die Stickstoff lediglich in Form von Ammonium, Nitrat und Harnstoff enthalten können.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist für alle in der Richtlinie (1) vorgesehenen Düngemittel anwendbar, die Stickstoff ausschließlich in Form von Ammonium, Nitrat und Harnstoff enthalten.

3. PRINZIP

Ausgehend von einer einzigen Probelösung bestimmt man an Hand verschiedener Entnahmen:

3.1. den Gesamtstickstoff:

3.1.1. bei Abwesenheit von Nitraten durch unmittelbaren Aufschluß der Lösung nach Kjeldahl,

3.1.2. bei Anwesenheit von Nitraten durch Kjeldahlaufschluß eines aliquoten Teils der Lösung im Anschluß an die Reduktion nach Ulsch, wobei das Ammoniak in beiden Fällen nach Methode 2.1 bestimmt wird.

3.2. den Gesamtstickstoff ohne Nitratstickstoff durch Kjeldahlaufschluß nach Beseitigen des Nitratstickstoffes in saurem Milieu mit Eisen(II)-sulfat, wobei das Ammoniak nach Methode 2.1 bestimmt wird,

3.3. den Nitratstickstoff durch Differenzbildung zwischen (3.1.2) und (3.2) und/oder zwischen dem Gesamtstickstoff (3.1.2) und der Summe des löslichen Ammonium- und Harnstoffstickstoffs (3.4 + 3.5),

3.4. den Ammoniumstickstoff durch Kaltausblasen nach schwacher Alkalisierung; das Ammoniak wird in einer Schwefelsäure-Maßlösung aufgefangen und nach Methode 2.1 bestimmt,

3.5. den Harnstoffstickstoff

entweder

3.5.1. durch Überführen des Stickstoffs mit Hilfe von Urease in Ammoniak, das mit einer Salzsäure-Maßlösung titriert wird,

oder

3.5.2. gravimetrisch mit Xanthydrol; das gleichzeitig gefällte Biuret kann ohne großen Fehler dem Harnstoffstickstoff gleichgestellt werden, da sein absoluter Gehalt in Mehrnährstoffdüngern in der Regel gering ist

oder

3.5.3. durch Differenzbildung nach folgender Tabelle:

Fall	Nitrat-N	Ammonium-N	Harnstoff-N
1	abwesend	anwesend	3.1.1 - 3.4
2	anwesend	anwesend	3.2 - 3.4

(1) Richtlinie 76/116/EWG des Rates vom 18. Dezember 1975.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser

4.1. Kaliumsulfat, zur Analyse

4.2. Eisen, durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellt zur Analyse (die vorgeschriebene Eisenmenge muß mindestens 50 mg Nitratstickstoff reduzieren können).

4.3. Kaliumnitrat, zur Analyse

4.4. Ammoniumsulfat, zur Analyse

4.5. Harnstoff, zur Analyse

4.6. Schwefelsäure-Maßlösung, 0,2 N

4.7. Konzentrierte Natronlauge

Wäßrige Lösung von etwa 30 % (M/V) NaOH, ammoniakfrei

4.8. Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, 0,2 N, carbonatfrei

4.9. Schwefelsäure, Dichte (bei 20 °C) 1,84

4.10. Verdünnte Salzsäure, 1 : 1 in Volumenteilen

4.11. Eisessig, 96-100%ig

4.12. Schwefelsäure, Lösung mit etwa 30 % H_2SO_4 (M/V), ammoniakfrei

4.13. Eisen(II)-sulfat, kristallin, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

4.14. Schwefelsäure-Maßlösung, 0,1 N

4.15. Octylalkohol

4.16. Gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung

4.17. Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung, 0,1 N, carbonatfrei

4.18. Gesättigte Bariumhydroxid-Lösung

4.19. Natriumcarbonat-Lösung, 10%ig (M/V)

4.20. Salzsäure, 2 N

4.21. Salzsäure-Maßlösung, 0,1 N

4.22. Urease-Lösung

Man suspendiert 0,5 g aktive Urease in 100 ml destilliertem Wasser. Mit Hilfe von 0,1 N Salzsäure (4.21) wird der pH-Wert auf 5,4 (mit dem pH-Meter gemessen) (5.5) eingestellt.

4.23. Xanthydrol

5%ige Lösung in Äthanol oder Methanol (4.28) (Produkte mit hohem unlöslichem Anteil sind nicht zu verwenden). Die Lösung hält sich in einer gut verschlossenen Flasche gegen Licht geschützt ca. 3 Monate lang.

4.24. Katalysatoren

Kupferoxid (CuO), 0,3 bis 0,4 g je Bestimmung, oder eine äquivalente Menge von Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 0,95 bis 1,25 g je Bestimmung.

4.25. Gekörnter Bimsstein, mit Salzsäure gewaschen und geglüht.

4.26. Indikatorlösungen

4.26.1. Misch-Indikator

Lösung A: Man löst 1 g Methylrot in 37 ml 0,1 N Natriumhydroxid-Lösung und füllt mit Wasser auf 1 Liter auf.

Lösung B: Man löst 1 g Methylenblau in Wasser und füllt auf 1 Liter auf.

Man mischt 1 Volumen der Lösung A mit 2 Volumen der Lösung B.

Dieser Indikator ist in saurer Lösung violett, grau in neutraler Lösung und grün in alkalischer Lösung. Von dieser Indikatorlösung sind 0,5 ml (10 Tropfen) zu verwenden.

4.26.2. Methylrot-Indikatorlösung

Man löst 0,1 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert nötigenfalls. Man kann diesen Indikator (4 bis 5 Tropfen) anstelle des vorherigen verwenden.

4.27. Indikatorpapiere

Lackmus, Bromthymolblau (oder andere für einen pH von 6 bis 8 empfindliche Papiere).

4.28. Äthanol oder Methanol, 95%ige Lösung.

5. GERÄTE

5.1. Destillationsapparatur, siehe Methode 2.1.

5.2. Apparatur zur Bestimmung des Ammoniumstickstoffs nach der Analysentechnik 7.5.1.

Siehe auch Methode 2.6.1 und Abbildung 6.

5.3. Apparatur zur Bestimmung des Harnstoffstickstoffs nach der Analysentechnik 7.6.1.

Siehe auch Methode 2.6.1 und Abbildung 7.

5.4. Schüttelapparat

Rotationsschüttelapparat, mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

5.5. pH-Meter

5.6. Glasgeräte:

— Pipetten von 2, 5, 10, 20, 25, 50 und 100 ml,

— Kjeldahlkolben mit langem Hals, 300 und 500 ml,

— Meßkolben von 100, 250, 500 und 1 000 ml,

— Glasfiltertiegel, Porendurchmesser 5 bis 15 μm,

— Mörser.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. ANALYSENTECHNIK

7.1. Herstellen der zu analysierenden Lösung

Man wiegt 10 g der Probe auf 0,001 g genau ab und gibt sie in einen Meßkolben von 500 ml. Man fügt 50 ml Wasser und anschließend 20 ml verdünnte Salzsäure (4.10) hinzu, schüttelt um und läßt stehen, bis kein Kohlendioxid mehr freigesetzt wird. Anschließend gibt man 400 ml Wasser hinzu und schüttelt im Rotationsschüttelapparat (5.4) eine halbe Stunde lang. Man füllt mit Wasser auf, homogenisiert und filtriert über ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß.

7.2. Gesamtstickstoff

7.2.1. *Bei Abwesenheit von Nitraten*

Man pipettiert in einen Kjeldahlkolben von 300 ml einen aliquoten Teil des Filtrats (7.1) mit einem Gehalt von maximal 100 mg Stickstoff. Man gibt 15 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.9), 0,4 g Kupferoxid oder 1,25 g Kupfersulfat (4.24) und zur Regulierung des Kochens einige Glaskugeln hinzu. Zur Einleitung der Reaktion wird zunächst mäßig erhitzt, anschließend stärker, bis die Flüssigkeit farblos oder leicht grünlich wird und deutlich weiße Dämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen wird die Lösung quantitativ in den Destillierkolben übergeführt, auf etwa 500 ml mit Wasser verdünnt, und es werden einige Körner Bimsstein (4.25) zugegeben. Der Kolben wird an die Destillationsapparatur (5.1) angeschlossen und die Bestimmung durchgeführt, wie in Abschnitt 7.1.1.2 der Methode 2.6.1 beschrieben ist.

7.2.2. *Bei Anwesenheit von Nitraten*

In einen 500-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.1) mit nicht mehr als 40 mg Nitratstickstoff. In diesem Analysenstadium ist die Menge des Gesamtstickstoffs ohne Bedeutung. Man gibt 10 ml 30%ige Schwefelsäure (4.12) und 5 g Eisen (4.2) hinzu und bedeckt den Erlenmeyerkolben sofort mit einem Uhrglas. Man erhitzt leicht, bis die Reaktion lebhaft, jedoch nicht heftig wird. In diesem Augenblick wird die Heizung unterbrochen und die Lösung mindestens 3 Stunden lang bei Raumtemperatur stehengelassen. Mit Wasser wird die Flüssigkeit quantitativ in einen Meßkolben von 250 ml übergeführt, ohne Berücksichtigung des nicht gelösten Eisens. Es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und sorgfältig homogenisiert. Man pipettiert in einen 300-ml-Kjeldahlkolben einen aliquoten Teil mit maximal 100 mg Stickstoff, gibt 15 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.9), 0,4 g Kupferoxid oder 1,25 g Kupfersulfat (4.24) und zur Regulierung des Kochens einige Glaskugeln hinzu. Zur Einleitung der Reaktion wird zunächst mäßig erhitzt, anschließend stärker, bis die Flüssigkeit farblos oder leicht grünlich wird und deutlich weiße Dämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen wird die Lösung quantitativ in den Destillierkolben übergeführt, auf etwa 500 ml mit Wasser verdünnt, wonach einige Körner Bimsstein (4.25) zugegeben werden. Der Kolben wird an die Destillationsapparatur (5.1) angeschlossen und die Bestimmung wird durchgeführt, wie in Abschnitt 7.1.1.2 der Methode 2.6.1 beschrieben ist.

7.2.3. *Blindversuch*

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn beim Berechnen des Endergebnisses.

7.2.4. *Angabe des Ergebnisses:*

$$\% \text{ N gesamt} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.8), der nach Einpipettieren von 50 ml 0,2 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.6) in die Vorlage der Apparatur (5.1) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.8)

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem nach Abschnitt 7.2.1 oder 7.2.2 entnommenen aliquoten Teil enthalten ist.

7.3. **Gesamtstickstoff ohne Nitratstickstoff**

7.3.1. *Analyse*

In einen Kjeldahlkolben von 300 ml pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.1) mit nicht mehr als 50 mg des zu bestimmenden Stickstoffs. Mit Wasser wird auf 100 ml verdünnt. Man gibt 5 g Eisen(II)-sulfat (4.13), 20 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.9) und einige Glaskugeln hinzu. Zunächst wird mäßig, dann bis zum Auftreten weißer Dämpfe stärker erhitzt. Der Aufschluß wird 15 Minuten lang fortgesetzt. Daraufhin wird die Heizung abgestellt, als Katalysator 0,4 g Kupferoxid oder 1,25 g Kupfersulfat zugegeben (4.24) und anschließend weitere 10 bis 15 Minuten lang bis zum Auftreten weißer Dämpfe aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Kjeldahlkolbens quantitativ in den Destillierkolben der Apparatur (5.1) übergeführt. Man verdünnt mit Wasser auf etwa 500 ml und gibt einige Körner Bimsstein (4.25) hinzu. Man schließt den Kolben an die Destillationsapparatur an und fährt fort, wie in Abschnitt 7.1.1.2 der Methode 2.6.1 beschrieben ist.

7.3.2. *Blindversuch*

Siehe 7.2.3.

7.3.3. *Angabe des Ergebnisses*

$$\% \ (N_{gesamt} - N_{Nitrat}) = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.8), der nach Einpipettieren von 50 ml 0,2 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.6) in die Vorlage der Apparatur (5.1) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,2 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.8)

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem nach Abschnitt 7.3.1 entnommenen aliquoten Teil enthalten ist.

7.4. **Nitratstickstoff**

Dieser wird erhalten durch Differenzbildung zwischen den Ergebnissen nach folgenden Abschnitten:

entweder
7.2.4 – (7.5.3. + 7.6.3)

oder
7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.5)

oder
7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.6)

7.5. **Ammoniumstickstoff**

7.5.1. *Analyse*

In das trockene Ausblasegefäß der Apparatur (5.2) pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.1), der höchstens 20 mg Ammoniumstickstoff enthält. Die Apparatur wird danach zusammengesetzt. In den 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert man 50 ml der 0,1 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.14) und fügt eine ausreichende Menge von destilliertem Wasser zu, damit der Spiegel der Flüssigkeit etwa 5 cm über der Öffnung des Einleitungsrohres steht. Durch den seitlichen Ansatz am Ausblasegefäß gibt man so viel destilliertes Wasser, daß das Volumen etwa 50 ml beträgt, und schüttelt um. Um störendes Schäumen beim Durchleiten des Gasstroms zu vermeiden, gibt man einige Tropfen Octylalkohol (4.15) hinzu. Schließ-

lich macht man den Ansatz mit 50 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung (4.16) alkalisch und beginnt sofort mit dem Ausblasen des freigesetzten Ammoniaks aus der kalten Lösung. Der dazu notwendige kräftige Luftstrom (Durchflußstärke etwa 3 Liter pro Minute) wird über Waschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure bzw. verdünnter Natronlauge vorher gereinigt. Anstatt mit Druckluft kann bei dichtem Anschluß der Vorlage an das Einleitungsrohr auch mit Saugluft (Anschluß an Wasserstrahlpumpe) gearbeitet werden. Für das Austreiben des Ammoniaks genügen im allgemeinen drei Stunden. Es ist jedoch ratsam, die Vollständigkeit durch Wechseln der Vorlage zu prüfen. Nach Beendigung des Ausblasens wird der Erlenmeyerkolben von der Apparatur getrennt, das Ende des Einleitungsrohres und die Wandung des Erlenmeyerkolbens mit etwas destilliertem Wasser nachgespült und der Überschuß an Säure mit 0,1 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.17) zurücktitriert.

7.5.2. *Blindversuch*

Siehe 7.2.3.

7.5.3. *Angabe des Ergebnisses*

$$\%\ N_{\text{ammoniakalisch}} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,1 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.17), der nach Einpipettieren von 50 ml 0,1 N Schwefelsäure-Maßlösung (4.14) in den 300-ml-Erlenmeyerkolben der Apparatur (5.2) durchgeführt wird.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,1 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.17)

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem nach Abschnitt 7.5.1 entnommenen aliquoten Teil enthalten ist.

7.6. **Harnstoffstickstoff**

7.6.1. *Urease-Methode*

In einen 500-ml-Meßkolben pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.1), der nicht mehr als 250 mg Harnstoffstickstoff enthält. Zur Fällung der Phosphate fügt man so lange gesättigte Bariumhydroxid-Lösung (4.18) hinzu, bis nach dem Absetzen des Niederschlags bei erneuter Zugabe von Bariumhydroxid-Lösung kein Niederschlag mehr entsteht. Mit 10%iger Natriumcarbonat-Lösung (4.19) entfernt man anschließend den Überschuß an Barium-Ionen (sowie etwaige gelöste Calcium-Ionen). Man läßt absetzen und prüft auf vollständige Fällung. Nach dem Auffüllen zur Marke mischt man gut und filtriert durch ein Faltenfilter. 50 ml des Filtrats werden in den 300-ml-Erlenmeyerkolben der Apparatur (5.3) pipettiert. Unter Zuhilfenahme des pH-Meters (5.5) wird mit 2 N Salzsäure (4.20) bis zu einem pH-Wert von 3,0 angesäuert. Anschließend wird der pH-Wert mit 0,1 N Natriumhydroxid-Maßlösung (4.17) auf 5,4 gebracht. Um Verluste an Ammoniak bei der anschließenden Zersetzung durch Urease zu vermeiden, setzt man einen Stopfen mit Tropftrichter und kleiner Vorlage, gefüllt mit genau 2 ml 0,1 N Salzsäure (4.21) auf den Erlenmeyerkolben. Durch den Tropftrichter gibt man 20 ml Urease-Lösung (4.22) und läßt eine Stunde lang bei 20 bis 25 °C stehen. Danach werden 25 ml 0,1 N Salzsäure (4.21) in den Tropftrichter pipettiert; man läßt sie zur Düngerlösung fließen und wäscht mit etwas Wasser nach. Auch der Inhalt der Vorlage wird der Lösung im Erlenmeyerkolben quantitativ zugegeben. Mit 0,1 N Natriumhydroxid-Maßlösung (4.17) wird der Säureüberschuß bis zu einem am pH-Meter abgelesenen pH-Wert von 5,4 zurücktitriert.

Anmerkungen

1. Nach dem Fällen mit Bariumhydroxid- und Natriumcarbonatlösung wird so schnell wie möglich bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und neutralisiert.

2. Die Titration kann auch mit Hilfe des Indikators (4.26.2) durchgeführt werden, doch ist in diesem Falle der Umschlagpunkt schwieriger zu beobachten.

7.6.2. *Blindversuch*

Siehe 7.2.3.

7.6.3. *Angabe des Ergebnisses*

$$\%\ N_{Harnstoff} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

Hierin bedeuten:

a = für den Blindversuch verbrauchte ml 0,1 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.17), der unter denselben Bedingungen wie die Analyse durchgeführt wurde.

A = für die Analyse verbrauchte ml 0,1 N Natrium- oder Kaliumhydroxid-Maßlösung (4.17)

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem zur Bestimmung verwendeten aliquoten Teil enthalten ist.

7.6.4. *Gravimetrische Methode mit Xanthydrol*

In ein Becherglas von 100 ml pipettiert man einen aliquoten Teil des Filtrats (7.1) mit nicht mehr als 20 mg Harnstoff und gibt 40 ml Eisessig (4.11) hinzu. Man rührt eine Minute mit einem Glasstab um und läßt dann einen etwaigen Niederschlag 5 Minuten lang absitzen. Man filtriert über ein Rundfilter in ein 100-ml-Becherglas, wäscht mit einigen ml Eisessig (4.11) nach und setzt danach dem Filtrat tropfenweise 10 ml Xanthydrol (4.23) unter ständigem Umrühren mit dem Glasstab zu. Man läßt bis zum Auftreten des Niederschlags stehen und rührt in diesem Augenblick erneut ein bis zwei Minuten lang um. Man läßt 1½ Stunden stehen und filtriert dann über einen getrockneten und gewogenen Glasfiltertiegel bei leichtem Unterdruck. Anschließend wäscht man den Niederschlag dreimal mit 5 ml Äthanol (4.28) nach, ohne dabei die gesamte Essigsäure entfernen zu wollen. Man stellt ihn in den Wärmeschrank und läßt ihn eine Stunde lang bei 130 °C (ohne 145 °C zu überschreiten) stehen. Man läßt in einem Exsikkator abkühlen und wiegt dann aus.

7.6.5. *Angabe des Ergebnisses*

$$\%\ N_{Harnstoff} = \frac{6{,}67 \times m}{M}$$

Hierin bedeuten:

m = Masse des Niederschlags in Gramm

M = Masse der Probe in Gramm, welche in dem für die Bestimmung verwendeten aliquoten Teil enthalten ist.

Es werden Korrekturen aus einem Blindversuch berücksichtigt. Auch kann der Biuretstickstoff in der Regel ohne große Fehler dem Harnstoffstickstoff gleichgestellt werden, da sein absoluter Gehalt in Mischdüngern gering ist.

7.6.6. *Methode durch Differenzbildung*

Der Harnstoffstickstoff kann auch nach folgender Tabelle rechnerisch ermittelt werden:

Fall	Nitrat-N	Ammonium-N	Harnstoff-N
1	abwesend	anwesend	7.2.4 - 7.5.3
2	anwesend	anwesend	7.3.3 - 7.5.3

8. ÜBERPRÜFUNG DER ERGEBNISSE

Vor jeder Durchführung von Analysen ist die Gebrauchsfähigkeit der Geräte und die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisungen durch Untersuchung einer Vergleichslösung zu kontrollieren, die die verschiedenen Stickstofformen in ähnlichen Verhältnissen wie die Versuchsprobe enthalten soll. Diese Vergleichslösung wird aus Standardlösungen von Kaliumnitrat (4.3), Ammoniumsulfat (4.4) und Harnstoff (4.5) hergestellt.

Methoden 3

PHOSPHOR

Methoden 3.1

EXTRAKTION

Methode 3.1.1

EXTRAKTION DES IN MINERALSÄUREN LÖSLICHEN PHOSPHORS

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Extraktion des in Mineralsäuren löslichen Phosphors festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich ausschließlich auf die im Anhang I der Richtlinie 76/116/EWG aufgeführten Phosphatdünger.

3. PRINZIP

Die Extraktion des Phosphors erfolgt mit Hilfe einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser

4.1. Schwefelsäure, Dichte (bei 20 °C) 1,84.

4.2. Salpetersäure, Dichte (bei 20 °C) 1,40.

5. GERÄTE

5.1. Aufschlußkolben nach Kjeldahl von mindestens 500 ml Fassungsvermögen oder 250-ml-Kolben mit Glasrohr, das einen Rückflußkühler bildet.

5.2. Meßkolben von 500 ml.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge**

2,5 g der vorbereiteten Probe werden auf 0,001 g genau gewogen und in ein trokkenes Aufschlußgefäß (5.1) gegeben.

7.2. **Extraktion**

Man gibt 15 ml Wasser zu und schüttelt um, um die Substanz zu suspendieren. Es werden 20 ml Salpetersäure (4.2) und vorsichtig 30 ml Schwefelsäure (4.1) zugegeben.

Erst nach dem Nachlassen einer eventuell starken Anfangsreaktion beginnt man langsam mit dem Erhitzen des Kolbeninhalts bis zum Sieden und hält 30 Minuten lang am Sieden. Man läßt abkühlen und gibt anschließend vorsichtig unter Schütteln ungefähr 150 ml Wasser zu.

Es wird völlig abgekühlt und dann die Flüssigkeit quantitativ in den 500-ml-Meßkolben übergeführt. Man füllt zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein phosphatfreies trockenes Faltenfilter, wobei die ersten Anteile des Filtrats verworfen werden.

7.3. **Bestimmung**

In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung erfolgt die Bestimmung des extrahierten Phosphors nach Methode Nr. 3.2.

Methode 3.1.2

EXTRAKTION DES IN 2%IGER AMEISENSÄURE LÖSLICHEN PHOSPHORS

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Extraktion des in 2%iger Ameisensäure löslichen Phosphors festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich ausschließlich auf weicherdiges Rohphosphat und dieses enthaltende Typen (Anhang I der Richtlinie).

3. PRINZIP

Zur Unterscheidung harter Rohphosphate von weicherdigen Rohphosphaten erfolgt die Extraktion des in 2%iger Ameisensäure löslichen Phosphors unter bestimmten Bedingungen.

4. REAGENZIEN

4.1. Ameisensäure, 2%ig (M/V):

Anmerkung

Man füllt 82 ml Ameisensäure (Konzentration 98-100 %, Dichte [bei 20 °C] 1,22) mit destilliertem Wasser auf 5 Liter auf.

5. GERÄTE

5.1. Meßkolben von 500 ml (z. B. nach Stohmann), der oberhalb der Eichmarke über genügend Raum für ein wirksames Schütteln der Flüssigkeit verfügt.

5.2. Mechanischer Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge**

5 g der vorbereiteten Probe werden auf 0,001 g genau abgewogen und in einen trockenen 500-ml-Meßkolben gegeben (5.1).

7.2. **Extraktion**

Unter ständigem Umschwenken mit der Hand wird 2%ige Ameisensäure (4.1) von 20 °C ± 1 °C bis zu 1 cm unter der Marke zugegeben. Dann wird zur Marke aufgefüllt. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen und 30 Minuten lang im Schüttelapparat (5.2) bei 20 °C ± 2 °C geschüttelt.

Man filtriert über ein phosphatfreies trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glasgefäß. Der erste Anteil des Filtrats wird verworfen.

7.3. **Bestimmung**

In einem aliquoten Teil des vollständig klaren Filtrats erfolgt die Bestimmung des Phosphors nach Methode Nr. 3.2.

Methode 3.1.3

EXTRAKTION DES IN 2%IGER ZITRONENSÄURE LÖSLICHEN PHOSPHORS

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Extraktion des in 2%iger Zitronensäure löslichen Phosphors festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich ausschließlich auf Thomasphosphat und dieses enthaltende Typen (Anhang I der Richtlinie 76/116/EWG).

3. PRINZIP

Die Extraktion des Phosphors erfolgt mit Hilfe einer 2%igen Zitronensäurelösung unter bestimmten Bedingungen.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser.

4.1. Zitronensäurelösung, 2%ig (M/V), zubereitet aus reiner, kristallisierter, nicht verwitterter Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).

Anmerkung

Zur Überprüfung der Säurekonzentration dieser Lösung werden 10 ml davon mit 0,1 N Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert.

Ist die Lösung richtig hergestellt, werden 28,55 ml zur Neutralisation verbraucht.

5. GERÄTE

5.1. Mechanischer Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

6. PROBEVORBEREITUNG

Die Analyse wird an der Originalprobe durchgeführt. Um die Homogenität sicherzustellen, ist sorgfältig zu mischen. Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge**

Eine Probenmenge von 5 g wird auf 0,001 g genau in ein trockenes Gefäß von mindestens 600 ml Inhalt und mit ausreichend weitem Hals, das ein vollständiges Umschütteln erlaubt, eingewogen.

7.2. **Extraktion**

Man gibt 500 ± 1 ml Zitronensäurelösung (4.1) von 20 °C ± 1 °C hinzu. Um Klumpenbildung und ein Anhängen der Substanz an den Wänden zu vermeiden, gibt man die ersten ml des Reagenzes unter kräftigem Schütteln zu.

Das Gefäß wird mit einem Gummistopfen verschlossen und dann während genau 30 Minuten im Schüttelapparat (5.1) bei einer Temperatur von 20 °C ± 2 °C geschüttelt.

Sofort wird durch ein phosphatfreies, trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glasgefäß filtriert. Die ersten 20 ml des Filtrats werden verworfen. Man filtriert so lange, bis man eine ausreichende Menge an Filtrat für die nachfolgende Phosphorbestimmung erhalten hat.

7.3. **Bestimmung**

In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung erfolgt die Bestimmung des extrahierten Phosphors nach Methode Nr. 3.2.

Methode 3.1.4

EXTRAKTION DES IN NEUTRALEM AMMONIUMCITRAT LÖSLICHEN PHOSPHORS

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Extraktion des in neutralem Ammoniumcitrat löslichen Phosphors festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich auf alle Düngemittel, für die Anforderungen an ihre Löslichkeit in neutralem Ammoniumcitrat festgelegt sind (Anhang I der Richtlinie 76/116/EWG).

3. PRINZIP

Die Extraktion des Phosphors erfolgt bei 65 °C mit Hilfe einer neutralen Ammoniumcitratlösung (pH = 7,0) unter bestimmten Bedingungen.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser.

4.1. Neutrale Ammoniumcitratlösung (pH = 7,0).

Diese Lösung muß 185 g reine kristallisierte Zitronensäure enthalten, eine Dichte von 1,09 bei 20 °C und einen pH-Wert von 7,0 aufweisen.

Das Reagenz wird wie folgt hergestellt:

Man löst 370 g reine kristalline Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) in ungefähr 1,5 Liter Wasser und bringt ungefähr auf Neutralität durch Zufügen von 345 ml Ammoniumhydroxidlösung (28-29 % NH_3). Liegt die NH_3-Konzentration unter 28 %, so gibt man entsprechend größere Mengen Ammoniumhydroxidlösung hinzu und löst die Zitronensäure in entsprechend weniger Wasser auf.

Man kühlt ab und bringt genau auf Neutralität, indem man die Elektroden eines pH-Meters in die Lösung eintaucht und kontinuierlich tropfenweise unter Schütteln (mit einem mechanischen Schüttler) Ammoniak mit 28-29 % NH_3 zufügt, bis man genau einen pH-Wert von 7,0 bei 20 °C erreicht. An diesem Punkt füllt man auf ein Volumen von 2 l auf und kontrolliert erneut den pH-Wert.

5. GERÄTE

5.1. Becherglas von 2 Litern.

5.2. pH-Meter.

5.3. Erlenmeyerkolben von 200 oder 250 ml.

5.4. Meßkolben von 500 ml und 2 000 ml.

5.5. Wasserbad mit Thermostat, auf 65 °C regulierbar, versehen mit einem geeigneten Schüttelapparat (siehe Abbildung 8 als Beispiel).

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge**

In einem 200- oder 250-ml-Erlenmeyerkolben, in den 100 ml der zuvor auf 65 °C erwärmten Ammoniumcitratlösung (4.1) vorgelegt werden, gibt man 1 g oder 3 g des zu untersuchenden Düngemittels (siehe Anhang I A und B der Richtlinie 76/116/EWG).

7.2. **Analyse der Lösung**

Man verschließt den Erlenmeyerkolben luftdicht mit einem Stopfen und schüttelt, um das Düngemittel ohne Klumpenbildung gut in Suspension zu bringen. Dann hebt man den Stopfen einen Augenblick, um den Druck auszugleichen und verschließt erneut den Erlenmeyerkolben. Man stellt den Kolben in ein Wasserbad, das so geregelt wird, daß der Kolbeninhalt genau auf 65 °C gehalten wird und befestigt ihn am Schüttelapparat (siehe Abbildung 8). Während des Schüttelns muß der Spiegel der Suspension im Kolben ständig unter dem des Wasserbades liegen (1). Das Schütteln wird so reguliert, daß der Bestand der Suspension sichergestellt ist.

Genau nach einer Stunde Schütteln nimmt man den Erlenmeyerkolben aus dem Wasserbad.

Unter fließendem Wasser kühlt man sofort auf Raumtemperatur ab und führt den Inhalt des Erlenmeyerkolbens unverzüglich mit Hilfe eines Wasserstrahls aus der Spritzflasche quantitativ in einen 500-ml-Meßkolben über. Dann füllt man mit Wasser zur Marke auf, homogenisiert sorgfältig und filtriert über ein trockenes phosphatfreies Faltenfilter mittlerer Filtriergeschwindigkeit in ein trockenes Gefäß. Der erste Anteil des Filtrats (ungefähr 50 ml) wird verworfen.

Man fängt anschließend ungefähr 100 ml des klaren Filtrats auf.

7.3. **Bestimmung**

In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung erfolgt die Bestimmung des extrahierten Phosphors nach Methode Nr. 3.2.

(1) Falls kein mechanischer Schüttelapparat vorhanden ist, kann der Kolben alle 5 Minuten mit der Hand geschüttelt werden.

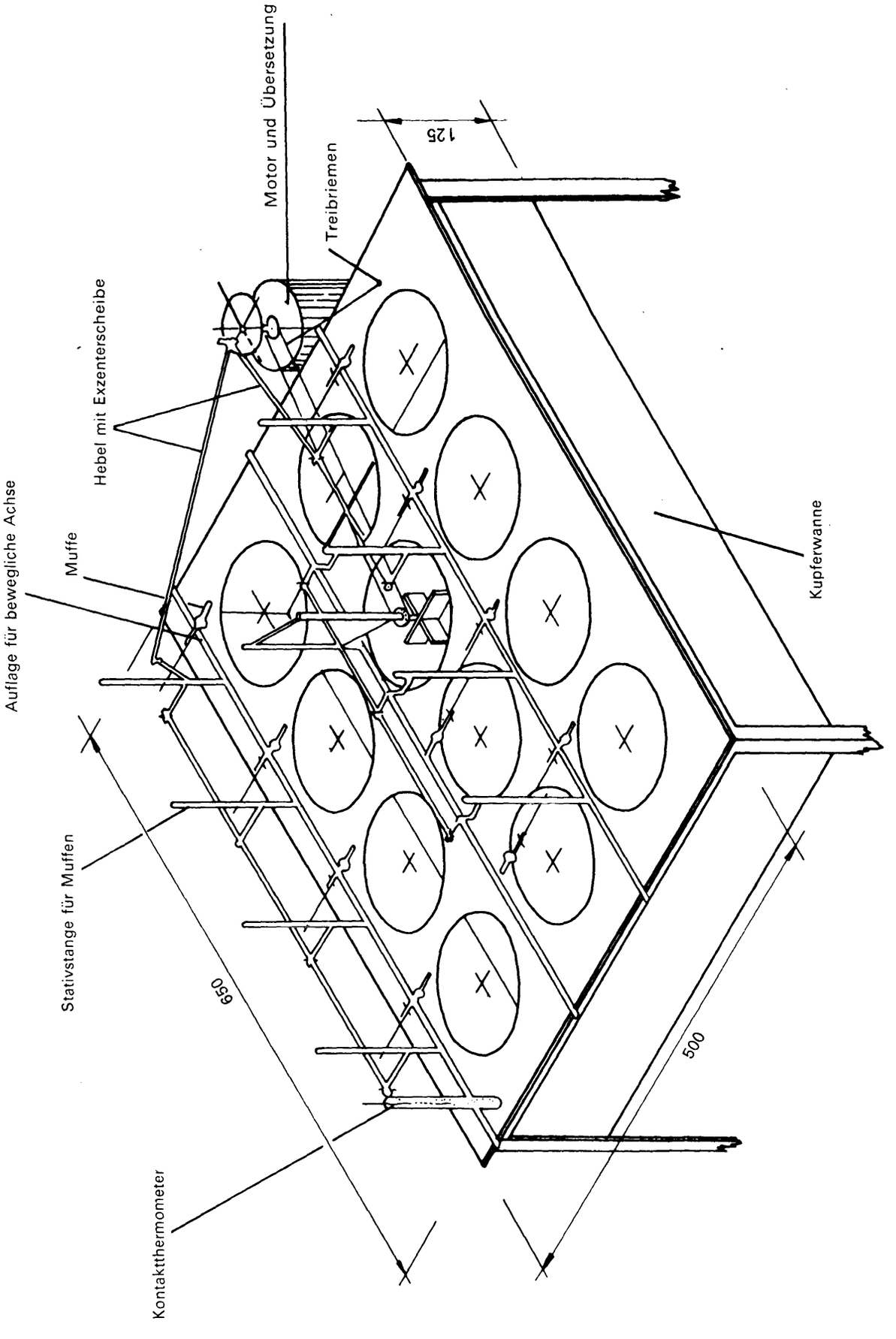

Motor und Übersetzung
Treibriemen
125
Hebel mit Exzenterscheibe
Auflage für bewegliche Achse
Muffe
Kupferwanne
Stativstange für Muffen
650
500
Kontaktthermometer

Abbildung 8

Methoden 3.1.5

EXTRAKTION DES IN ALKALISCHEM AMMONIUMCITRAT LÖSLICHEN PHOSPHORS

Methode 3.1.5.1

Extraktion des löslichen Phosphors nach Petermann bei 65 °C

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur heißen Extraktion des in alkalischem Ammoniumcitrat löslichen Phosphors festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich ausschließlich auf Dicalciumphosphat-Dihydrat ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$).

3. PRINZIP

Die Extraktion des Phosphors erfolgt bei 65 °C mit Hilfe einer alkalischen Ammoniumcitratlösung nach Petermann unter bestimmten Bedingungen.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser von gleichem Reinheitsgrad wie destilliertes Wasser.

4.1. Alkalische Ammoniumcitratlösung (Petermann-Lösung).

4.2. Die Petermann-Lösung muß folgende Zusammensetzung aufweisen:

173 g Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) und 42 g Ammoniumstickstoff je Liter Lösung. Ihr pH-Wert muß zwischen 9,4 und 9,7 liegen.

Dieses Reagenz kann auf eine der folgenden Arbeitsweisen hergestellt werden:

Herstellung auf Basis von di-Ammoniumhydrogencitrat

In einem 5-l-Meßkolben löst man 931 g di-Ammoniumhydrogencitrat (Molekulargewicht 226,19) in etwa 3 500 ml Wasser. Unter Umschütteln wird bei Kühlung mit fließendem Wasser in einem Wasserbad die entsprechende Menge Ammoniak in kleinen Portionen zugefügt. (Bei Verwendung von Ammoniaklösung der Dichte 0,906 mit 20,81 % NH_3 sind davon beispielsweise 502 ml zu nehmen). Anschließend wird die Lösung auf eine Temperatur von 20 °C gebracht, mit Wasser auf 5 000 ml ergänzt und homogenisiert.

Herstellung auf Basis von Zitronensäure

In einem 5-l-Gefäß löst man 865 g Zitronensäure-1-hydrat in etwa 2 500 ml Wasser. Zur Kühlung stellt man das Gefäß in ein Eisbad und fügt unter stetigem Rühren über einen Trichter, dessen Ablauf in die Zitronensäurelösung eintaucht, portionsweise die entsprechende Menge Ammoniak zu. (Bei Verwendung von Ammoniaklösung der Dichte 0,906 mit 20,81 % NH_3 sind davon beispielsweise 1 114 ml zu nehmen). Anschließend bringt man die Lösung auf eine Temperatur von 20 °C, füllt sie quantitativ in einen 5-l-Meßkolben um, ergänzt mit Wasser bis zur Eichmarke und homogenisiert.

Kontrolle des Gehaltes der Lösung an Ammoniumstickstoff

Man entnimmt der Petermann-Lösung 25 ml und gibt sie in einen 250-ml-Meßkolben. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und homogenisiert. In 25 ml dieser

Lösung bestimmt man den Stickstoffgehalt nach Methode 2.1. Ist die Lösung in Ordnung, dann sind n = 15,0 ml an 0,5 N Schwefelsäure-Maßlösung zu verbrauchen.

Wenn die Petermann-Lösung mehr als 42 g/l Ammoniumstickstoff enthält, kann soviel NH_3 mit Hilfe eines Inertgases oder durch mäßiges Erwärmen ausgetrieben werden, daß der pH-Wert auf 9,7 gebracht wird. Man nimmt dann eine zweite Kontrollbestimmung vor.

Wenn die Petermann-Lösung weniger als 42 g/l Ammoniumstickstoff enthält, muß die nötige Ammoniakmenge (M bzw. V) zugegeben werden, und zwar

$$M = (42 - n \times 2{,}8) \times \frac{500}{20{,}81} \text{ Gramm}$$

bzw.

$$V = \frac{M}{0{,}906} \text{ ml bei } 20\ ^\circ\text{C}.$$

Ergeben sich für V weniger als 25 ml, bringt man diese Menge mit V × 0,173 g pulverisierter Zitronensäure unmittelbar in den 5-l-Meßkolben.

Ergeben sich für V mehr als 25 ml, ist tunlichst 1 Liter einer neuen Reagenzlösung folgendermaßen anzusetzen:
Man wiegt 173 g Zitronensäure-1-hydrat ab und löst in einem 1-l-Meßkolben in 500 ml Wasser. Unter Beachtung der oben angeführten Vorsichtsmaßnahmen fügt man dazu 225 + V × 1,206 ml der Ammoniaklösung, welche man zur Herstellung der 5 Liter des Reagenzes verwendet hat. Daraufhin wird die Lösung mit Wasser zur Marke aufgefüllt und homogenisiert.

In der Folge vermischt man dann diesen Liter Reagenzlösung mit den 4 975 ml der Lösung, welche vordem hergestellt wurde.

5. GERÄTE

5.1. Wasserbad mit Temperaturregelung auf 65 °C ± 1 °C.

5.2. Meßkolben von 500 ml (z. B. Stohmannkolben).

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge**

Es wird eine Probenmenge von 1 g auf 0,001 g genau abgewogen und in den 500-ml-Meßkolben (5.2) gegeben.

7.2. **Extraktion**

Man fügt 200 ml der alkalischen Ammoniumcitratlösung (4.1) hinzu. Der Kolben wird verschlossen und mit der Hand heftig geschüttelt, um eine Klumpenbildung und ein Anhängen der Substanz an den Wänden zu verhindern.

Man bringt den Kolben in ein auf 65 °C temperiertes Wasserbad (5.1), wobei man während der ersten halben Stunde alle 5 Minuten schüttelt. Nach dem Schütteln wird jedesmal der Stopfen angehoben, um den Druck auszugleichen. Der Wasserspiegel des Wasserbads soll über dem Spiegel der Lösung im Kolben stehen. Man beläßt den Kolben eine Stunde lang im Wasserbad bei 65 °C und schüttelt alle zehn Minuten. Man nimmt den Kolben heraus, kühlt auf Raumtemperatur ab, füllt mit destilliertem Wasser auf 500 ml auf, mischt und filtriert über ein trockenes phosphatfreies Faltenfilter, wobei der erste Anteil des Filtrats verworfen wird.

7.3. **Bestimmung**

In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung erfolgt die Bestimmung des extrahierten Phosphors nach Methode Nr. 3.2.

Methode 3.1.5.2

Extraktion des löslichen Phosphors nach Petermann bei Raumtemperatur

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur kalten Extraktion des in alkalischem Ammoniumcitrat löslichen Phosphors festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich ausschließlich auf Glühphosphate.

3. PRINZIP

Die Extraktion des Phosphors erfolgt bei einer Temperatur von ungefähr 20 °C mit Hilfe einer alkalischen Ammoniumcitratlösung nach Petermann unter bestimmten Bedingungen.

4. REAGENZIEN

Siehe Methode Nr. 3.1.5.1.

5. GERÄTE

5.1. Meßkolben von 250 ml (z. B. Stohmannkolben).

5.2. Mechanischer Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge**

Es wird eine Probenmenge von 2,5 g auf 0,001 g genau abgewogen und in einen 250-ml-Meßkolben (5.1) gegeben, der über der Marke genügend Raum zum wirksamen Durchschütteln der Flüssigkeit besitzt.

7.2. **Extraktion**

Man gibt etwas Petermann-Lösung von 20 °C zu, schwenkt rasch um, um Klumpenbildung zu vermeiden und damit die Substanz nicht an den Wänden anhängt, füllt mit Petermann-Lösung bis zur Marke auf und verschließt den Kolben mit einem Gummistopfen.

Hierauf wird zwei Stunden lang im Schüttelapparat (5.2) geschüttelt. Man filtriert sofort über ein trockenes phosphatfreies Faltenfilter in ein trockenes Gefäß, wobei der erste Anteil des Filtrats verworfen wird.

7.3. **Bestimmung**

In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung erfolgt die Bestimmung des extrahierten Phosphors nach Methode Nr. 3.2.

Methode 3.1.5.3

Extraktion des löslichen Phosphors nach Joulie

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Extraktion des in alkalischem Ammoniumcitrat (Joulie'sches Citrat) löslichen Phosphors festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist auf alle Ein- oder Mehrnährstoffdünger anwendbar, bei denen Phosphor ausschließlich in Form von Calcium-Aluminium-Phosphat vorliegt.

3. PRINZIP

Die Extraktion des Phosphors erfolgt bei einer Temperatur von etwa 20 °C, gegebenenfalls in Gegenwart von Oxin, mit Hilfe einer alkalischen Lösung von Ammoniumcitrat bestimmter Zusammensetzung unter bestimmten Bedingungen.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder vollständig entsalztes Wasser.

4.1. Alkalische Ammoniumcitratlösung nach Joulie.

Diese Lösung enthält 400 g Zitronensäure und 153 g NH_3 je Liter. Ihr Gehalt an freiem Ammoniak beträgt etwa 55 g je Liter. Sie kann nach einer der folgenden Arbeitsweisen hergestellt werden:

4.1.1. In einem 1-Liter-Meßkolben mit Stopfen löst man 400 g reine Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) in etwa 600 ml Ammoniak (Dichte [bei 20 °C] 0,925, d. h. 200 g NH_3 pro Liter). Die Zitronensäure wird in aufeinanderfolgenden Gaben von 50 bis 80 g zugefügt; dabei wird gekühlt, damit die Höchsttemperatur von 50 °C nicht überschritten wird. Mit Ammoniak wird auf 1 Liter aufgefüllt.

4.1.2. In einem 1-l-Meßkolben löst man 432 g reines Diammoniumhydrogencitrat ($C_6H_{14}N_2O_7$) und gibt 440 ml Ammoniak hinzu (d_{20} = 0,925). Mit Wasser wird auf 1 Liter aufgefüllt.

Anmerkung

Überprüfung des Gehalts an Ammoniak:

Man entnimmt 10 ml der Citratlösung und gibt sie in einen 250-ml-Meßkolben. Man füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf. Man entnimmt 25 ml und bestimmt den Ammoniumstickstoff gemäß Methode Nr. 2.1.

1 ml 0,5 N H_2SO_4 = 0,008516 g NH_3.

Unter diesen Bedingungen ist das Reagenz als in Ordnung anzusehen, wenn die bei der Titration verbrauchte Anzahl ml zwischen 17,7 und 18 ml liegt.

Ist dies nicht der Fall, dann sind 4,25 ml Ammoniak (Dichte [bei 20 °C] 0,925) pro 0,1 ml unterhalb 18 ml zuzugeben.

4.2. 8-Hydroxy-chinolin (Oxin) in Pulverform.

5. GERÄTE

5.1. Kleiner Mörser aus Glas oder Porzellan mit Pistill.

5.2. Meßkolben von 500 ml, regelmäßig kontrolliert.

5.3. Meßkolben von 1 000 ml.

5.4. Mechanischer Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge**

Man wiegt 1 g des vorbereiteten Düngemittels auf 0,0005 g genau in einen kleinen Mörser, versetzt zum Anfeuchten mit etwa 10 Tropfen Ammoniumcitrat (4.1) und zerreibt sorgfältig mit dem Pistill.

7.2. **Extraktion**

Man gibt 20 ml Ammoniumcitrat (4.1) hinzu und verrührt die Paste mit dieser Flüssigkeit. Etwa 1 Minute lang läßt man stehen.

Man dekantiert die Flüssigkeit in einen 500-ml-Meßkolben und achtet darauf, daß keine unzerriebenen Teile mitgespült werden. Letztere werden mit dem Pistill erneut zerrieben; dieser Arbeitsgang wird viermal wiederholt, bis nach Beendigung des fünften Arbeitsganges die ganze Probe in den Meßkolben übergeführt werden kann. Für diesen Vorgang sind insgesamt etwa 100 ml Citratlösung zu verwenden.

Mörser und Pistill sind über dem Meßkolben mit 40 ml destilliertem Wasser nachzuspülen.

Der verschlossene Kolben wird 3 Stunden lang im Schüttelapparat (5.4) geschüttelt.

Man läßt fünfzehn bis sechzehn Stunden stehen. Anschließend wird erneut drei Stunden lang unter den gleichen Bedingungen geschüttelt. Dabei wird die Temperatur ständig auf 20 °C ± 2 °C gehalten.

Mit destilliertem Wasser wird bis zur Marke aufgefüllt, über ein trockenes Filter filtriert. Die ersten Anteile des Filtrats werden verworfen und das klare Filtrat in einer trockenen Flasche gesammelt.

7.3. **Bestimmung**

In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung erfolgt die Bestimmung des extrahierten Phosphors nach Methode Nr. 3.2.

8. ANHANG

Die Verwendung von Oxin ermöglicht die Anwendung dieser Methode bei magnesiumhaltigen Phosphatdüngern. Dies wird empfohlen, wenn das Verhältnis von Magnesium zu Phosphorpentoxid höher ist als 0,03 ($Mg/P_2O_5 > 0{,}03$). In diesem Falle gibt man zu der befeuchteten Probe 3 g Oxin. Seine Verwendung bei Abwesenheit von Magnesium hat übrigens keinen störenden Einfluß auf die spätere Bestimmung des Phosphors. Ist die Abwesenheit von Magnesium jedoch sicher, so braucht das Oxin nicht verwendet zu werden.

Methode 3.1.6

EXTRAKTION DES IN WASSER LÖSLICHEN PHOSPHORS

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, ein Verfahren zur Extraktion des wasserlöslichen Phosphors festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich auf alle Düngemittel, einschließlich Mehrnährstoffdünger, für die die Bestimmung des wasserlöslichen Phosphors vorgesehen ist.

3. PRINZIP

Die Extraktion des Phosphors erfolgt mit Hilfe von Wasser durch Schütteln in einem Schüttelapparat unter bestimmten Bedingungen.

4. REAGENZ

Destilliertes oder entsalztes Wasser.

5. GERÄTE

5.1. Meßkolben von 500 ml (z. B. Stohmann Kolben).

5.2. Mechanischer Rotationsschüttelapparat, mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probemenge**

Man wiegt eine Menge von 5 g der Probe auf 0,001 g genau ab und gibt sie in den 500-ml-Meßkolben (5.1).

7.2. **Extraktion**

Man gibt 450 ml Wasser hinzu, dessen Temperatur zwischen 20 und 25 °C liegt.

Die Lösung wird anschließend 30 Minuten lang mit dem Schüttelapparat (5.2) geschüttelt.

Danach füllt man mit Wasser zur Marke auf, homogenisiert und filtriert über ein phosphatfreies trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß.

7.3. **Bestimmung**

In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung erfolgt die Bestimmung des extrahierten Phosphors nach Methode Nr. 3.2.

Methode 3.2

BESTIMMUNG VON PHOSPHOR IN DEN EXTRAKTEN

(gravimetrisch als Chinoliniummolybdatophosphat)

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des Phosphors in Düngerextrakten festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist auf alle Düngemittelextrakte (1) anwendbar, die zur Bestimmung von Phosphor in seinen verschiedenen Formen dienen.

3. PRINZIP

Nach eventueller Hydrolyse wird Phosphor (1) in wäßriger, saurer Lösung als Chinoliniummolybdatophosphat gefällt.

Nach Filtration und Auswaschen wird der Niederschlag bei 250 °C getrocknet und gewogen.

Unter den angegebenen Bedingungen tritt keine Störung durch eventuell in der Lösung vorhandene Begleitstoffe (Mineralsäuren und organische Säuren, Ammoniumionen, lösliche Silikate usw.) auf, gleichgültig ob mit einem Natriummolybdat oder einem Ammoniummolybdat enthaltenden Reagenz gefällt wird.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser.

4.1. Konzentrierte Salpetersäure (d_{20} = 1,40).

4.2. Herstellung des Fällungsreagenzes.

4.2.1. Herstellung des Reagenzes auf Basis Natriummolybdat.

Lösung A: 70 g kristallines Natriummolybdat-dihydrat zur Analyse werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst.

Lösung B: 60 g Zitronensäure-monohydrat zur Analyse werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 85 ml konzentrierter Salpetersäure (4.1) versetzt.

Lösung C: Unter Rühren gibt man Lösung A zu Lösung B, um Lösung C zu erhalten.

Lösung D: Man setzt zu 50 ml destilliertem Wasser 35 ml konzentrierte Salpetersäure (4.1) und danach 5 ml frisch destilliertes reines Chinolin zu. Diese Lösung mischt man mit Lösung C, homogenisiert sorgfältig und läßt über Nacht im Dunkeln stehen. Nach Ablauf dieser Zeit füllt man mit destilliertem Wasser auf 500 ml auf, homogenisiert wieder und filtriert durch eine Glasfilternutsche (5.6).

4.2.2. Herstellung des Reagenzes auf Basis Ammoniummolybdat.

Lösung A: 100 g Ammoniummolybdat zur Analyse werden in 300 ml destilliertem Wasser unter geringem Erwärmen gelöst, wobei man ab und zu schüttelt.

Lösung B: 120 g Zitronensäure-monohydrat zur Analyse werden in 200 ml destilliertem Wasser gelöst und es werden 170 ml konzentrierte Salpetersäure (4.1) zugefügt.

(1) Mineralsäurelöslicher Phosphor, Phosphor löslich in Wasser, löslich in Ammoniumcitratlösung verschiedener Konzentration, löslich in 2%iger Zitronensäure und löslich in 2%iger Ameisensäure.

Lösung C: 70 ml konzentrierte Salpetersäure (4.1) werden mit 10 ml reinem, frisch destilliertem Chinolin vermischt.

Lösung D: Die Lösung A wird langsam unter gutem Umrühren in Lösung B eingegossen. Nach gutem Homogenisieren wird dieser Mischung Lösung C zugefügt und man füllt auf einen Liter auf. Nach zweitägigem Stehen im Dunkeln wird durch eine Glasfilternutsche (5.6) filtriert.

Die Reagenzien 4.2.1 und 4.2.2 sind in ihrer Anwendung gleichwertig, beide müssen in luftdicht verschlossenen Polyäthylenflaschen dunkel aufbewahrt werden.

5. GERÄTE

5.1. Erlenmeyerkolben, 500 ml, mit weitem Hals.

5.2. Pipetten von 10, 25, 50 ml.

5.3. Glasfiltertiegel, Porosität 5 bis 20 μm.

5.4. Saugflasche, zum Filtrieren unter Vakuum.

5.5. Wärmeschrank, regelbar auf 250 °C ± 10 °C.

5.6. Glasfilternutsche, Porosität 5 bis 20 μm.

6. DURCHFÜHRUNG

6.1. Entnahme der Lösung

Man pipettiert einen aliquoten Teil des Düngerextraktes (siehe Tabelle 2), der etwa 0,010 g P_2O_5 enthält, in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben. 15 ml konzentrierte Salpetersäure [1] (4.1) werden zugesetzt und mit Wasser wird auf etwa 100 ml verdünnt.

Tabelle 2

Aliquotierungsschema

% P_2O_5 im Dünger	% P im Dünger	Einwaage (g)	Verdünnung (auf ml)	Entnahme (ml)	Verdünnung (auf ml)	Entnahme zur Fällung (ml)	Umrechnungsfaktor von Gramm Chinoliniummolybdatophosphat in Prozent	
							$F_{P_2O_5}$	F'_P
5-10	2,2-4,4	1	500	—	—	50	32,074	13,984
		5	500	—	—	10	32,074	13,984
10-25	4,4-11,0	1	500	—	—	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+25	+11	1	500	—	—	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

[1] 21 ml, wenn mehr als 15 ml Citratlösung (Neutral-Ammoncitrat-, Petermann- oder Joulielösung) in der zu fällenden Lösung enthalten sind.

6.2. **Hydrolyse**

Bei Anwesenheit von Meta-, Pyro- oder Polyphosphaten in der Lösung wird wie folgt hydrolysiert:

Man erhitzt den Inhalt des Erlenmeyerkolbens bis zum Abschluß der Hydrolyse (im allgemeinen eine Stunde lang) zum schwachen Sieden. Dabei sorgt man z. B. durch Verwendung eines Rückflußkühlsystems dafür, daß keine Flüssigkeitsverluste durch Verspritzen entstehen und daß nicht mehr als die Hälfte des Ausgangsvolumens der Flüssigkeit verdampft. Nach Beendigung der Hydrolyse wird mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt.

6.3. **Wägung des Glasfiltertiegels**

Im Wärmeschrank (5.5) wird ein Glasfiltertiegel (5.3) bei 250 °C ± 10 °C mindestens 15 Minuten lang getrocknet. Nach Abkühlung im Exsikkator wird er gewogen.

6.4. **Fällung**

Die im Erlenmeyerkolben enthaltene saure Lösung wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt und das Chinoliniummolybdatophosphat gefällt, indem man in dünnem Strahl und unter ständigem Umrühren 40 ml des Fällungsreagenzes (4.2.1 oder 4.2.2 [1]) zusetzt. Man läßt den Erlenmeyerkolben unter gelegentlichem Umschütteln 15 Minuten lang im siedenden Wasserbad stehen. Man kann sofort oder erst nach dem Abkühlen filtrieren.

6.5. **Filtration und Waschen**

Man filtriert dekantierend unter Vakuum. Dann wäscht man den Niederschlag im Erlenmeyerkolben mit 30 ml Wasser, dekantiert erneut und filtriert die Lösung. Diesen Vorgang wiederholt man noch fünfmal. Man überführt den Rest des Niederschlags quantitativ mit Hilfe von Wasser in den Tiegel. Man wäscht viermal mit Wasser, insgesamt 20 ml aus. Dabei ist neues Wasser erst nach nahezu vollständigem Ablaufen des vorhergehenden Waschwassers zuzugeben. Schließlich wird der Niederschlag vollständig trockengesaugt.

6.6. **Trocknung und Wägung**

Die Außenwand des Tiegels wird mit Filtrierpapier abgewischt. Dann wird der Tiegel in einem Wärmeschrank (5.5) bei einer effektiven Temperatur von 250 °C ± 10 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (im allgemeinen 15 Minuten lang), im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und rasch gewogen.

6.7. **Blindversuch**

Für jede Bestimmungsserie wird ein Blindversuch durchgeführt. Hierzu sind nur die Reagenzien und die Lösungen in den bei Durchführung der Analyse gebrauchten Verhältnissen (Citratlösung und dgl.) zu verwenden. Das Ergebnis wird bei der Berechnung des Endergebnisses berücksichtigt.

6.8. **Kontrollanalyse**

Die Kontrollanalyse wird mit einem 0,010 g P_2O_5 enthaltenden aliquoten Teil einer wäßrigen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat zur Analyse durchgeführt.

---

(1) Um Phosphatlösungen zu fällen, die mehr als 15 ml der Citratlösung (neutral, von Petermann o. Joulie) enthalten, und denen 21 ml konzentrierte Salpetersäure zugesetzt worden sind, sind 80 ml des Reagenzes zu benutzen.

7. ANGABE DER ERGEBNISSE

Bei Verwendung der in der Tabelle angegebenen Einwaagen und Verdünnungen gelten folgende Formeln:

% P_2O_5 im Düngemittel = $(A - a) \times F$

% P im Düngemittel = $(A - a) \times F'$

Hierin bedeuten:

A = Gewicht in Gramm Chinoliniummolybdatophosphat

a = Gewicht in Gramm Chinoliniummolybdatophosphat des Blindversuchs

F bzw. F' = Faktoren aus den beiden letzten Spalten der Tabelle zu Abschnitt 6.1.

Kommen andere Einwaagen und Verdünnungen als die in der Tabelle 2 zu Abschnitt 6.1 angegebenen zur Anwendung, so gelten folgende Formeln:

$$\% \ P_2O_5 \text{ im Düngemittel} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

$$\% \ P \text{ im Düngemittel} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

Hierin bedeuten:

f bzw. f' = Faktoren zur Umrechnung von Chinoliniummolybdatophosphat in P_2O_5 (f = 0,032074) bzw. in P (f' = 0,013984)

D = Verdünnungsfaktor

M = Masse der Analyseprobe in Gramm

Methode 4

KALIUM

Methode 4.1

BESTIMMUNG VON WASSERLÖSLICHEM KALIUM

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des wasserlöslichen Kaliums festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist für alle kalihaltigen Düngemittel anwendbar, die im Anhang I der Richtlinie 76/116/EWG aufgeführt sind.

3. PRINZIP

Das Kalium der zu analysierenden Probe wird in Wasser gelöst. Nach Beseitigung oder Fixierung der die Bestimmung störenden Stoffe wird das Kalium in schwach alkalischem Medium als Kaliumtetraphenyloborat gefällt.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser.

4.1. Formol zur Analyse

Klare 25-35%ige Formaldehydlösung.

4.2. Kaliumchlorid zur Analyse

4.3. Natriumhydroxidlösung, 10 N

Es ist darauf zu achten, daß nur kaliumfreies Natriumhydroxid zur Analyse verwendet wird.

4.4. Indikatorlösung

Man löst 0,5 g Phenolphtalein in 90%igem Äthanol und füllt auf 100 ml auf.

4.5. ÄDTA-Lösung

In einem 100-ml-Meßkolben löst man 4 g Dinatrium-Äthylendiamintetraacetat-Dihydrat in Wasser, füllt zur Marke auf und homogenisiert.

Dieses Reagenz ist in einem Kunststoffgefäß aufzubewahren.

4.6. NTPB-Lösung

In 480 ml Wasser werden 32,5 g Natriumtetraphenyloborat gelöst, dann gibt man 2 ml der Natriumhydroxidlösung (4.3) und 20 ml einer Magnesiumchloridlösung (100 g $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$ je Liter) hinzu.

Man schüttelt 15 Minuten lang und filtriert über ein aschefreies dichtes Filter.

Dieses Reagenz ist in einem Kunststoffgefäß aufzubewahren.

4.7. Waschflüssigkeit

Man verdünnt 20 ml NTPB-Lösung (4.6) mit Wasser auf 1 000 ml.

4.8. Bromwasser

Gesättigte Lösung von Brom in Wasser.

5. GERÄTE

5.1. Meßkolben von 1 000 ml.

5.2. Becherglas von 250 ml.

5.3. Filtertiegel mit einer Porosität von 5 bis 20 Mikron.

5.4. Wärmeschrank mit Regelung auf 120 °C ± 10 °C.

5.5. Exsikkator.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1

Bei Kalisalzen hat die Feinmahlung so zu erfolgen, daß eine repräsentative Einwaage gewährleistet wird: Für diese Produkte wird eine Aufmahlung auf 0,2 mm empfohlen. (vgl. Methode Nr. 1 Abs. 6a).

Danach ist die Probe besonders sorgfältig zu homogenisieren.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probenmenge

Man wiegt 10 g der vorbereiteten Probe auf 0,001 g genau ab (5 g bei Kalisalzen mit über 50 % Kaliumoxid). Diese Probenmenge gibt man mit ungefähr 400 ml Wasser in ein 600-ml-Becherglas. Man bringt zum Sieden und kocht 30 Minuten lang. Man kühlt ab und führt quantitativ in einen 1 000-ml-Meßkolben über. Man füllt zur Marke auf, homogenisiert und filtriert in ein trockenes Gefäß. Die ersten 50 ml des Filtrats werden verworfen (siehe Anmerkung a) zur Durchführung).

7.2. Herstellung des zu fällenden aliquoten Teils

Mit der Pipette entnimmt man einen aliquoten Teil des Filtrats, der 0,025 bis 0,050 g Kaliumoxid (siehe Tabelle 3) enthält, und gibt ihn in ein 250-ml-Becherglas. Gegebenenfalls füllt man mit Wasser auf 50 ml auf.

Um eventuelle Störungen zu vermeiden, gibt man 10 ml der ÄDTA-Lösung (4.5), einige Tropfen der Phenolphthaleinlösung (4.4) und unter Schütteln tropfenweise Natriumhydroxidlösung (4.3) bis zur Rotfärbung und schließlich einige Tropfen Natriumhydroxidlösung im Überschuß zum Neutralisieren und Bilden eines Überschusses.

Um den größten Teil des Ammoniaks auszutreiben (siehe Anmerkung b) zur Durchführung), läßt man 15 Minuten lang vorsichtig kochen.

Nötigenfalls gibt man Wasser bis zu einem Volumen von 60 ml zu.

Man bringt die Lösung zum Sieden, nimmt das Becherglas von der Flamme und gibt 10 ml Formol (4.1) hinzu. Man gibt einige Tropfen Phenolphthalein und, falls nötig, nochmals einige Tropfen Natriumhydroxidlösung bis zu einer deutlichen Rotfärbung hinzu. Das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas stellt man 15 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad.

7.3. Wägung des Tiegels

Im Wärmeschrank (5.4) wird der Filtertiegel (5.3) bei 120 °C bis zur Gewichtskonstanz (ungefähr 15 Min.) getrocknet.

Man läßt den Tiegel in einem Exsikkator abkühlen und wiegt ihn.

7.4. Fällung

Man nimmt das Becherglas aus dem Wasserbad und gibt unter Schütteln tropfenweise 10 ml der NTPB-Lösung (4.6) hinzu. (Diese Zugabe hat in etwa 2 Minuten zu erfolgen). Vor dem Filtrieren wird mindestens 10 Minuten lang abgewartet.

7.5. Filtration und Waschen

Man filtriert unter Vakuum in den tarierten Tiegel, spült das Becherglas mit Waschflüssigkeit (4.7) aus, wäscht den Niederschlag dreimal mit der Waschflüssigkeit (insgesamt etwa 60 ml) und zweimal mit 5 bis 10 ml Wasser.

Der Niederschlag wird trockengesaugt.

7.6. **Trocknung und Wägung**

Die Außenwand des Tiegels wird mit Filtrierpapier abgewischt. Dann wird der Tiegel mit seinem Inhalt eine halbe Stunde lang im Wärmeschrank bei einer effektiven Temperatur von 120 °C getrocknet. Man läßt im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen und wiegt rasch.

Anmerkung bezüglich der Durchführung

a) Ist das Filtrat dunkel gefärbt, entnimmt man mit der Pipette einen aliquoten Teil von höchstens 0,10 g K_2O, gibt ihn in einen 100-ml-Meßkolben, fügt Bromwasser hinzu und bringt zum Sieden, um den Bromüberschuß zu entfernen. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf, filtriert und bestimmt das Kalium in einem aliquoten Teil des Filtrats.

b) Ist sicher, daß kein oder nur wenig Ammoniumstickstoff vorhanden ist, kann man sich das 15 Minuten lange Kochen ersparen.

7.7. **Zu entnehmende aliquote Teile und Faktoren**

Tabelle 3

Für die Methode 4

% K_2O im Dünger	% K im Dünger	Einwaage (g)	Entnahme (ml)	Verdünnung (auf ml)	Entnahme zur Fällung (ml)	Umrechnungsfaktor von Gramm Kaliumtetraphenyloborat in Prozent	
						F_{K_2O}	F'_K
5-10	4,2-8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
10-20	8,3-16,6	10	—	—	25	52,560	43,624
20-50	16,6-41,5	10	—	—	10	131,400	109,060
			50	250	50	131,400	109,060
über 50	über 41,5	5	—	—	10	262,800	218,120
			50	250	50	262,800	218,120

7.8. **Blindversuch**

Für jede Bestimmungsreihe wird ein Blindversuch durchgeführt, wobei man nur die Reagenzien in den bei der Analyse verwendeten Verhältnissen verwendet. Sein Ergebnis ist bei der Berechnung des Endergebnisses zu berücksichtigen.

7.9. **Kontrollanalyse**

Zur Kontrolle der Analysentechnik wird eine Kaliumbestimmung in einem aliquoten Teil einer wäßrigen Lösung von Kaliumchlorid durchgeführt, wobei der aliquote Teil höchstens 0,040 g K_2O enthält.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Bei Verwendung der in der Tabelle angegebenen Einwaagen und Verdünnungen gelten folgende Formeln:

% K_2O im Düngemittel = $(A - a) \times F'$

% K im Düngemittel = $(A - a) \times F'$

Hierin bedeuten:

A = Gewicht in Gramm Kaliumtetraphenyloborat

a = Gewicht in Gramm Kaliumtetraphenyloborat des Blindversuchs

F bzw. F' = Faktoren aus den beiden letzten Spalten der Tabelle zu Abschnitt 7.

Kommen andere Einwaagen und Verdünnungen als die in der Tabelle zu Abschnitt 7. angegebenen zur Anwendung, so gelten folgende Formeln:

$$\% \ K_2O \text{ im Düngemittel} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

$$\% \ K \text{ im Düngemittel} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

Hierin bedeuten:

f bzw. f' = Faktoren zur Umrechnung von Kaliumtetraphenyloborat in K_2O (f = 0,1314) bzw. in K (f' = 0,109)

D = Verdünnungsfaktor

M = Masse der Analysenprobe in Gramm.

Methode 5

MAGNESIUM

Methode 5.1

BESTIMMUNG VON WASSERLÖSLICHEM MAGNESIUM

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung des wasserlöslichen Magnesiums festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich ausschließlich auf Einnährstoffdünger für die Anhang I A der Richtlinie (1) die Angabe des wasserlöslichen Magnesiums vorschreibt.

(1) Richtlinie 76/116/EWG des Rates vom 18. Dezember 1975.

3. PRINZIP

Das Magnesium wird durch Kochen einer Probemenge in Wasser in Lösung gebracht.

Durch eine erste Titration wird mit ÄDTA die Summe von Ca + Mg in Gegenwart von Eriochromschwarz T, durch eine zweite Titration mit ÄDTA Ca allein in Gegenwart von Calcein oder Calconcarbonsäure bestimmt. Das Magnesium wird aus der Differenz ermittelt.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entsalztes Wasser.

4.1. Magnesium-Standardlösung, 0,05 molar

Man wiegt 2,016 g Magnesiumoxid zur Analyse ab, das zuvor 2 Stunden lang bei 600 °C geglüht wurde. Man gibt es zusammen mit 100 ml Wasser in ein Becherglas. Man gibt unter Schütteln 120 ml ungefähr 1 N Salzsäure zu. Nach dem Auflösen führt man quantitativ in einen 1-Liter-Meßkolben über, füllt mit Wasser zur Marke auf und homogenisiert.

Der genaue Titer der Lösung wird über die Fällung als Phosphat gravimetrisch überprüft.

1 ml der Standardlösung müßte 1,216 mg Mg (= 2,016 mg MgO) enthalten.

4.2. ÄDTA-Lösung, 0,05 molar

Man wiegt 18,61 g des Dinatrium-Salzes der Äthylendiamintetraessigsäure ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2\,H_2O$) in ein 1-Liter-Becherglas und löst sie in 600 bis 800 ml Wasser auf. Man führt die Lösung quantitativ in einen 1-Liter-Meßkolben über, füllt zur Marke auf und homogenisiert. Diese Lösung wird gegenüber 4.1 kontrolliert, indem man 20 ml der letzteren entnimmt und gemäß 7.4.1 der Analysenvorschrift titriert.

Ein ml der ÄDTA-Lösung müßte 1,216 mg Mg oder 2,016 mg MgO und 2,004 mg Ca oder 2,804 mg CaO (siehe Anmerkung 9.1 und 9.6) entsprechen.

4.3. Calcium-Standardlösung, 0,05 molar

Man wiegt 5,004 g trockenes Calciumcarbonat zur Analyse ab. Man gibt es zusammen mit 100 ml Wasser in ein Becherglas. Sodann gibt man unter Schütteln nach und nach 120 ml ungefähr 1 N Salzsäure hinzu.

Man bringt zum Kochen, um das Kohlendioxid auszutreiben, kühlt ab und führt quantitativ in einen 1-Liter-Meßkolben über. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und homogenisiert. Der Gehalt dieser Lösung wird mit Lösung 4.2 nach 7.4.2 der Analysenvorschrift überprüft.

1 ml der Standardlösung müßte 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) enthalten und 1 ml 0,05 molare ÄDTA-Lösung entsprechen.

4.4. Calcein-Indikator

Man mischt 1 g Calcein sorgfältig in einem Mörser mit 100 g Natriumchlorid. Es sind 0,010 g dieser Mischung zu verwenden. Der Indikator schlägt von grün auf orange um. Es muß so lange titriert werden, bis man ein Orange, frei von grünen Reflexen, erhält.

4.5. Calconcarbonsäure-Indikator

Man löst 0,40 g Calconcarbonsäure in 100 ml Methanol. Es sind 3 Tropfen dieser Lösung zu verwenden. Der Indikator schlägt von rot auf blau um. Es muß so lange titriert werden, bis man ein reines Blau, frei von roten Reflexen, erhält.

4.6. Eriochromschwarz-Indikator

Man löst 0,30 g Eriochromschwarz T in einer Mischung aus 25 ml Propylalkohol und 15 ml Triäthanolamin. Es sind 3 Tropfen dieser Lösung zu verwenden. Dieser

Indikator schlägt von rot nach blau um. Es muß so lange titriert werden, bis man ein Blau ohne rote Reflexe erhält. Der Farbumschlag vollzieht sich nur in Anwesenheit von Magnesium. Falls notwendig, fügt man 0,1 ml der Standardlösung 4.1 zu. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium und Magnesium wird zunächst das Calcium als Komplex mit ÄDTA gebunden und dann das Magnesium. In diesem Falle werden die beiden Elemente zusammen titriert.

4.7. Kaliumcyanidlösung

Wäßrige Lösung von KCN zur Analyse, 2%ig (M/V).

4.8. Lösung von Kaliumhydroxid und Kaliumcyanid

Man löst 280 g KOH und 66 g KCN in Wasser, füllt in einem 1-l-Meßkolben zur Marke auf und homogenisiert.

4.9. Pufferlösung, pH 10

Man löst 33 g Ammoniumchlorid in 200 ml Wasser, gibt 250 ml Ammoniak (Dichte 0,91) hinzu, füllt mit Wasser auf 500 ml auf und homogenisiert. Man kontrolliert regelmäßig den pH-Wert dieser Lösung.

5. GERÄTE

5.1. Magnetischer oder mechanischer Rührer.

5.2. pH-Meter.

5.3. Meßkolben von 500 ml.

5.4. Becherglas von 300 ml.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge**

Man gibt 5 g der vorbereiteten Probe, auf 0,001 g genau gewogen, in einen 500-ml-Meßkolben.

7.2. **Probenlösung**

Man gibt etwa 300 ml Wasser hinzu und läßt eine halbe Stunde lang kochen. Man füllt zur Marke auf, homogenisiert und filtriert.

7.3. **Kontrollbestimmung**

Man führt unter Verwendung aliquoter Teile der Lösungen (4.1) und (4.3) eine Bestimmung aus, wobei man ein der Probe gleiches Ca/Mg-Verhältnis einhält.

Zu diesem Zweck entnimmt man *(a)*-ml der Standardlösung (4.3) und *(b-a)* ml der Standardlösung (4.1).

(a) und *(b)* sind die Anzahl der bei der Analyse verbrauchten ml ÄDTA-Lösung. Dieses Vorgehen ist nur dann genau, wenn die ÄDTA-, Calcium- und Magnesium-Standardlösungen genau äquivalent sind. Ist dies nicht der Fall, sind entsprechende Korrekturen anzubringen.

7.4. **Bestimmung**

7.4.1. *Titration in Gegenwart von Eriochromschwarz T.*

Man entnimmt der zu analysierenden Lösung mit der Pipette einen aliquoten Teil (s. 7.5) und gibt ihn in ein 300-ml-Becherglas. Man verdünnt mit Wasser bis auf ungefähr 100 ml. Man fügt 5 ml Pufferlösung (4.9) hinzu. Der am pH-Meter gemessene pH-Wert muß 10,5 ± 0,1 betragen. Man gibt 2 ml Kaliumcyanid-Lösung (4.7) und 3 Tropfen des Eriochromschwarz-Indikators (4.6) hinzu. Es wird mäßig gerührt. Dann titriert man mit der ÄDTA-Lösung (4.2) (siehe Anmerkungen 9.2, 9.3 und 9.4). „*b*" ist die Anzahl ml der 0,05 molaren ÄDTA-Lösung.

7.4.2. *Titration in Gegenwart von Calcein oder Calconcarbonsäure.*

Man entnimmt der zu analysierenden Lösung mit der Pipette einen aliquoten Teil, der dem bei der obigen Titration entspricht, und gibt ihn in ein Becherglas. Man verdünnt mit Wasser auf ungefähr 100 ml. Man fügt 10 ml der KOH/KCN-Lösung (4.8) und den Indikator (4.4) oder (4.5) hinzu. Man schüttelt mäßig und titriert mit der ÄDTA-Lösung (4.2) (siehe Anmerkungen 9.2, 9.3 und 9.4). „*a*" ist die Anzahl ml der 0,05 molaren ÄDTA-Lösung.

7.5. **Für die Titration zu entnehmende aliquote Teile**

Art des Düngemittels	Für jede Titration zu entnehmender aliquoter Teil (ml)	Im aliquoten Teil enthaltene Probemenge (g)
Kalkmagnesiasalpeter	20	0,200
Stickstoff-Magnesiumsulfat bzw. Stickstoff-Magnesia	50	0,500
Kalirohsalz	25	0,250
Kaliumchlorid mit Magnesium	25	0,250
Kaliumsulfat mit Magnesium	25	0,250

Anmerkung

1. Für alle diese Düngemittel beträgt die Probemenge 5 g und das zu analysierende Gesamtvolumen der Lösung 500 ml.

2. Bei der Titration mit Eriochromschwarz T darf man die 25 ml ÄDTA nicht zu stark überschreiten, andernfalls ist das Volumen des aliquoten Teils zu reduzieren.
   Andererseits kann dieses aber auch gegebenenfalls erhöht werden.

8. ANGABE DER ANALYSENERGEBNISSE

$$\% \text{ MgO im Düngemittel} = \frac{(b-a) \times T}{M}; \quad \% \text{ Mg im Düngemittel} = \frac{(b-a) \times T'}{M}$$

Hierin bedeuten:

T bzw. T' = Faktor der ÄDTA-Lösung. Falls sie genau 0,05 M ist, ist T MgO = 0,2016, bzw. T'Mg = 0,1216

M = Masse des im entnommenen aliquoten Teil vorhandenen Anteils der Probe in g (s. 7.5).

9. ANMERKUNGEN

9.1. Das stöchiometrische Verhältnis von ÄDTA zu Metallion ist bei komplexometrischen Analysen immer 1 : 1, ungeachtet der Wertigkeit des Metallions und der des ÄDTA. Die ÄDTA-Titrierlösung und die Standardlösungen sind deshalb molar und nicht normal.

9.2. Die komplexometrischen Indikatoren sind oftmals empfindlich gegenüber dem Einfluß von Luft. Die Titrationslösung kann im Verlauf der Titration blaß werden. Es sind dann zusätzlich ein oder zwei Tropfen Indikator zuzufügen. Dies gilt insbesondere bei Verwendung von Eriochromschwarz sowie von Calconcarbonsäure.

9.3. Die Komplexe aus Metallion und Indikator sind manchmal relativ stabil, und der Farbumschlag kann sich verzögern.

Deshalb müssen die letzten Tropfen des ÄDTA langsam zugegeben werden. Man vergewissert sich, daß man den Umschlagspunkt nicht überschritten hat, indem man einen Tropfen der 0,05 molaren Magnesium- (4.1) oder Calciumlösung (4.3) zugibt.

Dies gilt insbesondere für den Komplex Eriochrommagnesium.

9.4. Der Farbumschlag des Indikators ist nicht von oben nach unten, sondern horizontal durch die Lösung hindurch zu beobachten, wobei das Becherglas bei guten Lichtverhältnissen auf einen weißen Untergrund zu setzen ist.

Der Farbumschlag läßt sich ebenfalls leicht beobachten, indem man das Becherglas auf ein mäßig erleuchtetes Mattglas (25-Watt-Birne) setzt.

9.5. Die Ausführung dieser Analyse erfordert eine gewisse Erfahrung. Man hat sich unter anderem im Beobachten des Farbumschlags mit Hilfe der Standardlösungen (4.1) und (4.3) zu üben. Es wird angeraten, die Bestimmungen immer durch dieselbe Person durchführen zu lassen.

9.6. Die Verwendung einer ÄDTA-Lösung mit zugesichertem Titer (Titrisol, Normex z. B.) kann die Überprüfung der Äquivalenz der Standardlösungen (4.1) (4.2) und (4.3) vereinfachen.

Methode 6

CHLOR

Methode 6.1

BESTIMMUNG VON CHLOR AUS CHLORIDEN BEI ABWESENHEIT ORGANISCHER STOFFE

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung von Chlor aus Chloriden bei Abwesenheit von organischen Stoffen festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode ist auf alle Düngemittel anwendbar, die frei von organischen Stoffen sind.

3. PRINZIP

Die in Wasser gelösten Chloride werden durch einen Überschuß an Silbernitrat-Lösung in saurem Medium gefällt. Der Überschuß wird mit einer Ammoniumthiocyanat-Lösung in Gegenwart von Eisen-III-Ammoniumsulfat titriert (Methode nach Volhard).

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder vollständig entsalztes Wasser.

4.1. Nitrobenzol oder Diäthyläther.

4.2. Salpetersäure, 10 N.

4.3. Indikatorlösung: Man löst 40 g Eisen-III-Ammoniumsulfat, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24\ H_2O$ in Wasser und füllt auf 1 000 ml auf.

4.4. Silbernitrat-Maßlösung, 0,1 N.

4.5. Ammoniumthiocyanat-Maßlösung, 0,1 N.

Herstellung: Da dieses Salz hygroskopisch ist und nicht ohne Zersetzungsgefahr getrocknet werden kann, ist anzuraten, etwa 9 g einzuwiegen, in Wasser aufzulösen und auf 1 000 ml aufzufüllen. Nach Titration mit 0,1 N $AgNO_3$-Lösung wird der Titer auf 0,1 N eingestellt.

5. GERÄTE

5.1. Rotationsschüttelapparat, mit 30 bis 40 Umdrehungen pro Minute.

5.2. Zwei Büretten.

5.3. Meßkolben von 500 ml.

5.4. Erlenmeyerkolben von 250 ml.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. **Probenmenge und Herstellung der Probenlösung**

5 g der Probe werden auf 0,001 g genau abgewogen und zusammen mit 450 ml Wasser in einen 500-ml-Meßkolben gegeben. Man schüttelt eine halbe Stunde lang im Schüttelapparat, füllt mit destilliertem Wasser auf 500 ml auf, mischt und filtriert.

7.2. **Bestimmung**

Man entnimmt einen aliquoten Teil des Filtrats, der nicht mehr als 0,150 g Chlorid enthält, z. B. 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) oder 100 ml (1 g). Werden weniger als 50 ml entnommen, so ist mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 50 ml zu ergänzen.

Es werden 5 ml 10 N Salpetersäure (4.2), 20 ml Indikatorlösung (4.3) und 2 Tropfen Ammoniumthiocyanatlösung (letzteres aus der dafür auf den Nullpunkt eingestellten Bürette) zugegeben.

Sodann gibt man aus einer Bürette Silbernitratlösung (4.4) bis zu einem Überschuß von 2 bis 5 ml zu. Es werden 5 ml Nitrobenzol oder 5 ml Diäthyläther (4.1) zugegeben, dann wird gut geschüttelt, damit sich der Niederschlag zusammenklumpt. Der Überschuß an Silbernitrat wird mit der Ammoniumthiocyanatlösung (4.5) bis zum Auftreten einer rotbraunen Färbung titriert, die bei vorsichtigem Schütteln bestehen bleibt.

Anmerkung

Nitrobenzol oder Diäthyläther (insbesondere aber Nitrobenzol) schützen das Silberchlorid gegen eine Reaktion mit den Thiocyanat-Ionen. Auf diese Weise erhält man einen scharfen Umschlagpunkt.

7.3. Blindversuch

Man führt unter denselben Bedingungen einen Blindversuch durch und berücksichtigt ihn bei der Berechnung des Endergebnisses.

7.4. Kontrollbestimmung

Vor der Analyse ist die korrekte Ausführung der Arbeitsanweisung durch Bestimmung des Chloridgehaltes in einem aliquoten Teil einer frisch hergestellten Kaliumchlorid-Lösung zu kontrollieren, der eine bekannte Menge von etwa 0,1 g enthält.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Das Ergebnis der Analyse ist in Prozent Chlor des zur Untersuchung eingereichten Düngemittels anzugeben.

$$\% \text{ Cl im Düngemittel} = 0{,}003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca})}{M} \times 100$$

Hierin bedeuten:

V_z = ml Silbernitrat 0,1 N

V_{cz} = ml Silbernitrat 0,1 N, die im Blindversuch benötigt wurden

V_a = ml Ammoniumthiocyanat 0,1 N

V_{ca} = ml Ammoniumthiocyanat 0,1 N, die im Blindversuch benötigt wurden.

M = Einwaage in Gramm der Probenmenge, welche nach 7.2 zur Titration verwendet wird.

Methoden 7

MAHLFEINHEIT

Methode 7.1

BESTIMMUNG DER MAHLFEINHEIT — TROCKENES VERFAHREN

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung der Mahlfeinheit nach einer trockenen Verfahrensweise festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich ausschließlich auf die Düngemitteltypen, für welche hinsichtlich ihres Durchganges durch ein 0,630-mm- und ein 0,160-mm-Sieb gewisse Anforderungen an ihre Mahlfeinheit gestellt sind.

3. PRINZIP

Mit Hilfe einer Siebmaschine bestimmt man die Erzeugnismengen einer Korngröße von mehr als 0,630 mm und zwischen 0,160 und 0,630 mm und errechnet ihren prozentualen Anteil an der Gesamtmenge.

4. GERÄTE

4.1. Siebmaschine

4.2. Sieb mit 0,160 und 0,630 mm Maschenweite aus standardisierten Serien (Durchmesser 20 cm und Höhe 5 cm) und entsprechendem Boden.

5. DURCHFÜHRUNG

Man wiegt 50 g Substanz auf 0,05 g genau ab, verbindet die beiden Siebe und den Boden mit der Siebmaschine, wobei das Sieb mit den größeren Maschen obenauf gesetzt wird. Es wird 10 Minuten lang gesiebt. Danach entfernt man den am Boden angesammelten Anteil. Dann siebt man erneut eine Minute lang und prüft, ob die durchgesiebte Menge mehr als 250 mg beträgt. Ist dies der Fall, wird der Vorgang wiederholt (jeweils eine Minute lang), bis die durchgesiebte Menge weniger als 250 mg beträgt. Die Rückstände auf beiden Sieben werden getrennt gewogen.

6. ANGABE DER ERGEBNISSE

% Durchgang durch das 0,630-mm-Sieb $= (50 - M_1) \times 2$

% Durchgang durch das 0,160-mm-Sieb $= [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

Hierin bedeuten:

M_1 = Rückstand auf dem 0,630-mm-Sieb in Gramm

M_2 = Rückstand auf dem 0,160 mm-Sieb in Gramm

(Der Rückstand auf dem 0,630-mm-Sieb ist schon abgetrennt)

Die errechneten Ergebnisse werden auf ganze Zahlen aufgerundet.

Methode 7.2

BESTIMMUNG DER MAHLFEINHEIT VON WEICHERDIGEM ROHPHOSPHAT

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument hat den Zweck, eine Methode zur Bestimmung der Mahlfeinheit bei weicherdigen Rohphosphaten festzulegen.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Methode bezieht sich ausschließlich auf weicherdige Rohphosphate.

3. PRINZIP

Infolge der zu bestimmenden außerordentlichen Feinheit ist es schwierig, eine Trockensiebung durchzuführen, da die feinsten Teilchen zur Klumpenbildung neigen. Deshalb wird gewöhnlich eine Naßsiebung durchgeführt.

4. REAGENZIEN

1%ige Natrium-Hexametaphosphatlösung.

5. GERÄTE

5.1. Siebe von 0,063 mm bzw. 0,125 mm Maschenweite aus standardisierten Serien (Durchmesser 20 cm, Höhe 5 cm) und entsprechendem Boden

5.2. Glastrichter, 20 cm Durchmesser mit Gestell

5.3. Becherglas, 250 ml

5.4. Wärmeschrank

6. DURCHFÜHRUNG

6.1. Probenmenge

Man wiegt 50 g des Materials auf 0,05 g genau ab. Die beiden Seiten der Siebe werden mit Wasser gewaschen und das 0,125-mm-Sieb wird in das 0,063-mm-Sieb hineingestellt.

6.2. Ausführung

Die Probenmenge wird auf das obere Sieb gegeben. Man siebt unter einem schwachen Strahl kalten Wassers (es kann gewöhnliches Leitungswasser verwendet werden), bis das Wasser mehr oder weniger klar durchläuft. Es ist darauf zu achten, daß sich das untere Sieb nicht mit Wasser füllt.

Bleibt der Rückstand auf dem oberen Sieb mengenmäßig etwa konstant, so wird dieses Sieb abgenommen und einstweilen auf den Boden aufgesetzt.

Die Naßsiebung mit dem unteren Sieb wird einige Minuten lang fortgesetzt, bis das Wasser mehr oder weniger klar durchläuft.

Nun wird das 0,125-mm-Sieb wieder über das 0,063-mm-Sieb gesetzt. Der eventuell angefallene Rückstand auf dem Boden wird auf das obere Sieb gegeben und das Naßsieben unter schwachem Wasserstrahl so lange fortgesetzt, bis dies Wasser wieder mehr oder weniger klar abläuft.

Man bringt jeden der beiden Rückstände unter Zuhilfenahme des Trichters quantitativ in ein anderes Becherglas. Die Rückstände werden durch Füllen der Bechergläser mit Wasser suspendiert. Nach etwa einminütigem Stehen wird möglichst viel Wasser abdekantiert.

Die Bechergläser werden zwei Stunden lang bei 105 °C in den Wärmeschrank gestellt.

Man läßt abkühlen, pinselt die Rückstände heraus und wiegt sie aus.

7. ANGABE DER ERGEBNISSE

% Durchgang durch das 0,125-mm-Sieb = $(50 - M_1) \times 2$

% Durchgang durch das 0,063-mm-Sieb = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

Hierin bedeuten:

M_1 = Rückstand auf dem 0,125-mm-Sieb in Gramm

M_2 = Rückstand auf dem 0,063-mm-Sieb in Gramm

Die errechneten Ergebnisse werden auf ganze Zahlen aufgerundet.

8. ANMERKUNG

Stellt man nach der Naßsiebung fest, daß auf einem der Siebe noch Klumpen zurückgeblieben sind, dann ist die Analyse wie folgt zu wiederholen:

Man gibt langsam unter Schütteln 50 g der Probe in einen 1-Liter-Kolben, der 500 ml Natrium-Hexametaphosphatlösung (4) enthält. Der Kolben wird dicht verschlossen und kräftig mit der Hand geschüttelt, um die Klumpen zu zerteilen. Man überführt die ganze Suspension auf das obere Sieb, wobei man den Kolben auswäscht. Dann ist nach Abschnitt 6.2 fortzufahren.