

der ersten ganz wesentlich größere Gewichtsmengen der Butter — nämlich 25 g statt höchstens 5 g bei der Gewichtsmethode — in Arbeit genommen werden.

Eine ähnliche Erscheinung tritt bei der Wasserbestimmung in den Wurstproben auf, und zwar vornehmlich bei den Wurst- und Fleischwaren, die aus großen Stücken bestehen, oder in welchen große Speckflocken enthalten sind, denn auch bei diesen hält es naturgemäß oft recht schwer, gleichwertige Proben für die Bestimmung des Wassergehaltes abzuwählen.

Bei der Untersuchung von Mehlproben und Futtermitteln, wie auch von Gewürz- und Kakao-proben wurden nach der neuen Methode vielfach etwas höhere Wasserverte, als nach dem gewichtsanalytischen Verfahren erhalten. Vielleicht tritt hierbei in ähnlicher Weise, wie bei den zuckerhaltigen Produkten eine weitergehende Zersetzung unter Abspaltung von Wasser ein. Ausgeschlossen ist es aber auch nicht, daß diese Stoffe die letzten Wasserreste sehr energisch festzuhalten vermögen und beim Erhitzen auf 100° noch nicht entweichen lassen. Denn unter sich geben die Wasserbestimmungen nach der Destillationsmethode z. B. bei den Gewürzen, wie die Zusammenstellung zeigt, gut übereinstimmende Resultate.

Die anderen in der Zusammenstellung aufgeführten Stoffe und Produkte ergeben, nach beiden Methoden untersucht, gut übereinstimmende Wasserverte.

Es liegt mir nun durchaus fern, diese Methode der Wasserbestimmung als eine solche hinstellen zu wollen, die in allen Fällen absolut genaue Resultate ergibt. Es kann dies auch umso weniger mein Wille sein, da bekanntlich die genaue Bestimmung des Wassergehaltes in vielen Nahrungs- und Genussmitteln, z. B. in den Gewürzen, noch sehr im Argen liegt.

Die neue Methode soll nur dem Chemiker und besonders dem Nahrungsmittelchemiker ein Mittel an die Hand geben, sich schnell über den Wassergehalt der zu untersuchenden Ware zu orientieren. Findet er hierbei einen so hohen Wassergehalt, daß der Handelswert des Produktes dadurch beeinflußt wird, oder eine Fälschung durch absichtlichen Wasserszusatz vorzuliegen scheint, so wird er schon zu seiner eigenen Sicherheit das Ergebnis ganz selbstverständlich noch durch eine gewichtsanalytische Methode zu bestätigen suchen. Zum Zweck der orientierenden Vorprüfung kann ich aber schon jetzt diese sehr schnell und bequem auszuführende Methode der Wasserbestimmung meinen Kollegen zur Nachprüfung nur sehr empfehlen, zumal dieselbe in vielen Fällen, wie die Zusammenstellung zeigt, für die Praxis vollständig genügende Resultate zu ergeben scheint²⁾.

²⁾ Ich verweise bei dieser Gelegenheit auch noch auf meine sehr schnell auszuführende und bereits in der Chemiker-Zeitung 1892 Nr. 62 kurz beschriebene Centrifugermethode, welche ich seit dieser Zeit zur Vorprüfung bei der Bestimmung des Wassergehalts besonders in Butter und Margarine mit Vorteil in Anwendung bringe! Nur vermische ich jetzt zur besseren und vollständigeren Abscheidung des Wassers das schmelzende Fett mit 10 ccm Petroleum.

Vorläufige Mitteilung.

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden.

Von Dr. H. SÜCHTING.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Moorversuchsstation in Bremen.

(Eingeg. d. 28.11. 1907.)

Die von Tacke¹⁾ vor einer Reihe von Jahren ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von Säuren in sauren Moorböden mittels kohlensauren Kalkes hat in den beteiligten Kreisen lebhafte Aufnahme gefunden. Während sie von vielen Seiten als brauchbare Methode angenommen worden ist, sind von anderer Seite Bedenken dagegen erhoben worden, daß sie nicht in allen Fällen, namentlich nicht bei anderen Bodenarten, für die sie zunächst allerdings auch nicht empfohlen worden ist, anwendbar sei. Einige Forscher haben sich damit begnügt, die Methode nachzuprüfen und zu kritisieren, ohne etwas Besseres an ihre Stelle setzen zu können. Andere haben versucht, neue Methoden auszuarbeiten. In der letzten Zeit haben sich besonders H. I. Wheeler und dessen Mitarbeiter, ferner F. P. Veitch, dann Hopkins, Pettit und Knox, sowie auch van Daalen, van Schermbeck, ebenso Berthelot und andere Forscher mit diesem Gegenstand befaßt.

Die Wichtigkeit dieser Methode als Grundlage zur Bearbeitung einer ganzen Reihe der bedeutsamsten Probleme in der Agrikulturchemie und besonders der Moorkultur ist nun die Veranlassung gewesen, erneut in eine Behandlung dieses Gegenstandes einzutreten. Herr Professor Tacke hat mir die Bearbeitung und die Mitteilung dieser Versuche übertragen, und ich verfehle nicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Chef hierfür sowie für weitgehende Unterstützung mit Rat und Tat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Es ist mir nun gelungen, nach mehrfachen Versuchen die Methode zur Bestimmung der Bodenacidität so zu verbessern, daß die mit der alten Methode verbundene Fehlerquelle, die allerdings je nach Art und Beschaffenheit des Bodens in ihrem Betrage schwankte, vermieden ist, und gleichzeitig die Methode für alle Bodenarten anwendbar wird. Ich will mich indessen heute mit der inzwischen recht umfangreich gewordenen Literatur, die mir vielfach zu schwerwiegenden Bedenken Anlaß gegeben hat, nicht näher beschäftigen. In kürzester Frist werde ich in einer ausführlichen Abhandlung den Gegenstand unter kritischer Würdigung der vorhandenen Literatur erörtern. Meine heutige Absicht ist nur, die neue Methode kurz anzugeben, um Gelegenheit zur Nachprüfung und weiteren Benutzung zu geben.

Ich habe, wie bei der alten Methode, das kohlensaure Calcium als Bestimmungsmittel beibehalten und den Säuregehalt des Bodens durch die aus der Zersetzung des Calciumcarbonats freiwerdende

¹⁾ Tacke, Über die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden, Chem.-Ztg. 21, 174 (1897).

Kohlensäure gemessen. Dies hat einen großen Vorteil, weil auch in praxi dasselbe Material vorwiegend zur Abstumpfung der Bodensäuren benutzt wird. Zu der verbesserten Methode bin ich durch folgende Erwägung gekommen. Vorversuche zeigten, daß die mehrfach auch bereits von Tacke allerdings in geringerem Betrage beobachtete und nachträglich auch von anderen gefundene Bildung von Kohlensäure durch Zersetzung der organischen Substanz des Bodens selbst bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk, die die Genauigkeit der alten Methode beeinträchtigte, aufhört, sobald die Reaktion des Bodens stark sauer wird. Diese Tatsache führte mich zu folgendem Verfahren. Gibt man zu einer abgewogenen Menge des fraglichen Bodens eine ebenfalls genau abgewogene Menge kohlensauren Kalk in solchem Überschuß, daß alle freie Säure sicher gebunden wird, so kann man zunächst die durch Bodensäuren freigemachte Kohlensäure zusammen mit der etwa durch Zersetzung entstandenen, wie auch bei der alten Methode üblich, in einer Vorlage mit Natronlauge auffangen und bestimmen. Versetzt man nun aber den Boden mit genügenden Mengen einer starken Säure, so kann man in einer neuen Vorlage die Kohlensäure des noch nicht zersetzten Restes von kohlensaurem Kalk in derselben Weise bestimmen. Die Differenz zwischen der Summe der beiden so gefundenen Mengen Kohlensäure und der bekannten Menge, die im kohlensauren Kalk zugegeben ist, gibt die Menge der durch Zersetzung der Bodensubstanz selbst entstandenen Kohlensäure an. Um diesen Wert ist also der Beitrag an Kohlensäure, der durch Humussäuren ausgetrieben und in der ersten Vorlage aufgefangen ist, zu groß. Bei stark sauren Moorböden beträgt die bei Innehaltung der Vorschriften von Tacke durch innere Zersetzung des Moorböden entstandene Menge Kohlensäure durchschnittlich etwa nur 5—7 mg, so daß bei diesen Böden nach der alten Methode der Gehalt an freien Säuren nur um etwa 0,08—0,12% höher als nach der verbesserten exakten Methode gefunden wird. Will man die Menge der durch Zersetzung entstandenen Kohlensäure nicht wissen, wie es ja meist nicht nötig ist, so vereinfacht sich die Methode noch wesentlich. Man braucht nämlich die nach Zugabe von Kalk zum Boden durch Säuren ausgetriebene Kohlensäure nebst der durch Zersetzung entstandenen überhaupt nicht zu bestimmen. Man ermittelt vielmehr nach völligem Entfernen der durch Humussäuren freigemachten Kohlensäure nur jene des kohlensauren Kalkes, der unzersetzt im Kolben geblieben ist, indem man sie durch Salzsäure in die Vorlage hinaufträgt. Die Differenz zwischen der im kohlensauren Kalk zugegebenen Menge Kohlensäure und der hier gefundenen entspricht dem Wert der durch Humussäuren freigemachten Kohlensäure.

Im wesentlichen habe ich bei der Ausführung der Methode genau so verfahren, wie bei der alten Methode, so daß ich auf diese verweise²⁾. Die Pettenkofersche Vorlage ist beibehalten worden, ebenso die Konzentration der Lauge. Auch hatte ich keine Ursache, von dem Wasserstoff als indifferentem Gas zum Austreiben der Kohlensäure abzugehen. Nur habe ich das mehrstündige Durch-

leiten von Wasserstoff durch Versuchskolben und Vorlage dadurch abgekürzt, daß ich die Reaktionsmasse durch einen kräftig wirkenden Rührer in ständiger Bewegung halte und so gut durchmischt. Diese Abänderung ermöglicht es, in einer Stunde sicher die Kohlensäure aus dem Kolben quantitativ entfernen zu können.

Der zur Aufnahme der Untersuchungssubstanzen bestimmte Kolben von 300 ccm Inhalt wird mit einem gut schließenden Gummistopfen verschlossen, durch den ein bis auf den Boden gehendes Zuleitungsrohr für Wasserstoff, an dem ein Einfülltrichter mit Glashahn sitzt, und ein Ableitungsrohr in die Vorlage gehen. Außerdem führt durch diesen Gummistopfen der mit Quecksilberdichtung versehene Rührer, der unten zwei in der Ruhe zusammenklappende Glasflügel besitzt, so daß er auch in einem engen Kolbenhals eingeführt werden kann. Das Einleitungsrohr für Wasserstoff ist unten etwas zur Seite gebogen, damit es den Rührer nicht hindert. Der ganze Apparat ist an einem Stativ befestigt.

Der Gang der Untersuchung ist nun kurz folgender: 10—30 g, bei mineralreicheren Böden 30—50 g, werden in den Kolben eingefüllt und bis zur Hälfte des Kolbens mit Wasser sowie mit einem nach Maßgabe der Lauge in der Vorlage nicht zu großen Überschuß an kohlensaurem Kalk versetzt. Man verbindet dann das Ableitungsrohr des Kolbens mit der Vorlage durch einen Gummischlauch und leitet unter kräftigem Rühren einen nicht zu langsam Strom Wasserstoff (schätzungsweise 6—10 Blasen pro Sekunde bei einer 1 m langen Vorlage) durch das ganze System, um die durch Humussäuren freigemachte Kohlensäure zu entfernen. Nach zwei Stunden unterbricht man das Durchleiten und verschließt den Kolben am Zu- und Ableitungsrohr. Die gleichfalls vorn und hinten durch Gummischlauch in bekannter Weise verschlossene Vorlage füllt man nun, möglichst ohne sie lange offen zu halten, mit 100 ccm Natronlauge, die gegen Salzsäure eingestellt ist. Nach erneutem Zusammensetzen des Apparates gibt man durch den Einfülltrichter 50 ccm 20%ige Salzsäure in den Kolben und entfernt die dadurch freigewordene Kohlensäure des von den Bodensäuren noch nicht zersetzten Calciumcarbonates durch einstündiges Durchleiten von Wasserstoff unter dauerndem Rühren. Mit der darauffolgenden Titration des Inhaltes der Vorlage ist die Bestimmung beendet.

Ein Beispiel möge die Sache erläutern:

angewandt: 50 g (anmoriger Sand)
dazu: 0,4000 g CaCO_3 .

Nach Entfernen der durch Bodensäuren entbundenen Kohlensäure erhielt man durch Salzsäure aus dem unzersetzten Calciumcarbonat CO_2 :

1. 0,1244 g
2. 0,1229 g.

0,4000 g des verwendeten kohlensauren Kalkes enthalten 0,1740 g CO_2 . Durch Humussäuren ausgetriebene Kohlensäure demnach:

1. 0,1740—0,1244 . . . 0,0496 g
2. 0,1740—0,1229 . . . 0,0511 g

oder

1. 0,112%
2. 0,116%

in der Tr.-S. des Bodens.

²⁾ a. a. O.

Zu erwähnen ist vielleicht noch, daß das verwendete Wasser natürlich ausgekocht sein muß und ständig auf neutrale Reaktion zu kontrollieren ist. Ebenso selbstverständlich ist es, daß der Titer der Lösungen täglich neu gestellt wird, weil kleine Abweichungen beim Titrieren schon große Differenzen im prozentischen Gehalt des Bodens an Kohlensäure bedeuten.

Hält man sich genau an alle Vorschriften, mischt man vor allen Dingen auch den zu untersuchenden Boden auf das genaueste mittels der von Tacke³⁾ empfohlenen Fleischschneidemaschine, dann gibt die Methode nach unseren Erfahrungen bei Moor- wie anderen Böden sehr gut übereinstimmende Werte.

Die Druckmessung bei der Vakuum-destillation.

Bemerkung zur Erwiderung von Leo Ubbelohde-Karlsruhe.

Von HERM. J. REIFF, Wetzlar.

(Eingeg. 11./12. 1907.)

Einleitend führt Ubbelohde gewisse Schwierigkeiten aus, die jedem, der auf dem Gebiete der Vakuumdestillation gearbeitet hat, bekannt sind. Der Vorschlag zur Abhilfe ist wohl nicht experimentell geprüft worden. Hierunter verstehe ich nicht etwa die Anbringung des beschriebenen Hahnes am Vakuummeter und die Ausführung der Ablesungen und der üblichen Rechnungen, sondern die Kontrolle, ob unter bekannten Verhältnissen die Resultate der abgelesenen und berechneten Werte mit den tatsächlich vorhandenen auch übereinstimmen.

Hierüber teilt Ubbelohde gar nichts mit. In der Tat wird es auch kaum möglich sein, — vgl. z. B. Fig. 11 der Ubbelohdeschen Veröffentlichung in den Verhandlungen des Vereins zur Förderung des Gewerbeleibes — die Temperaturverhältnisse in der Nähe der Pumpe, und in der weit entfernten Vorlage nebst den langen Verbindungen so zu regeln, daß ein an der Pumpe abgelesener Wert den Verhältnissen in der Vorlage oder sonst wo entspricht, ganz abgesehen davon, daß man in der Praxis den Dampf des Destillats nicht absaugen will — aus verschiedenen, naheliegenden Gründen.

Solche Kontrollversuche zeigen oft schon sofort, daß eine Methode in der erwarteten Weise gar nicht arbeitet, und andererseits ermöglichen sie dem Leser ein Urteil über den etwa erreichbaren Grad der Brauchbarkeit und ersparen ihm unter Umständen eigene Fehlversuche.

Wollte übrigens ein Praktiker den Ubbelohdeschen Vorschlag ausführen, so wird er das besondere Vakuummeter ganz weglassen und nach Töpler u. a. einfach die Pumpe als solches benützen.

Ich bin überzeugt, daß Ubbelohde nach Ausführung der oben vermißten Untersuchung

seinen Vorschlag gar nicht veröffentlicht hätte. Leider fehlen auch bei der früher von Ubbelohde mitgeteilten Methode der Dampf- und Gasdruckmessung Angaben über solche Kontrollmessungen; hätte Ubbelohde diese ausgeführt, so hätte ihn meine Mitteilung, seine Methode sei unbrauchbar, gar nicht überrascht, wie er dies in seiner Erwiderung sagt. Im Anschluß an diese bemerke ich folgendes.

Über die Grenze, bis zu welcher das Mac Leod brauchbar ist, sind genaue physikalische Untersuchungen vorhanden; es steht Ubbelohde frei, durch eigene Versuche die zurzeit geltende Ansicht, daß die Brauchbarkeitsgrenze für die untersuchten Gase (bei Abwesenheit von Dämpfen) bei 0,05 mm liegt, zu widerlegen. Ehe er aber diese Versuche ausgeführt hat, muß er es sich gefallen lassen, daß seine Methode, welche diese Resultate nicht berücksichtigt, angezweifelt wird.

Um aber selbst nur bis zu dieser Grenze mit dem Mac-Leod zu messen, ist es absolut notwendig, durch Kontrollversuche bei verschiedenen Kompressionsverhältnissen festzustellen, ob das Boyle-Mariotte Gesetz noch gültig ist: Dies ist deshalb so notwendig, weil man bei der Berechnung der Beobachtungen dieses Gesetzes als gültig voraussetzt, und man sich selbstverständlich vor dieser Rechnung über die Gültigkeit der Voraussetzung Gewißheit verschaffen muß.

Unter den vielen Gründen, die für die experimentell erwiesene Unzuverlässigkeit des Mac Leod in der Literatur angegeben sind, habe ich die Kompressionswärme usw. erwähnt. Ubbelohde meint nun, eine thermodynamische Rechnung hätte mich überzeugen können, daß diese Wärme bei Gasen nicht in Betracht käme. Eine solche Rechnung kann ich schon deshalb nicht ausführen, weil Ubbelohde nirgends an den zitierten Stellen Messungsresultate mitteilt. Nach seinen Beispielen kommen übrigens Kompressionen vor, daß ein Gas von 0,2 mm auf 200, also 1:1000 oder gar 1:100 000 komprimiert wird.

Die hier erzeugte Wärme verschiebt den für Ubbelohdes Methode charakteristischen Knick in der pv-Hyperbel zweifellos, und etwaige weitere Messungen können, wenn sie überhaupt unter sich übereinstimmen (was sicher auch nicht der Fall ist) nur immer wieder den verschobenen, also falschen Knickpunkt ergeben. Demnach kann bei Ubbelohdes Resultaten nur die Bedeutung einer mit den abgelesenen Zahlen ausgeführten Rechenoperation zu, sie erlauben aber keinerlei physikalische Deutung.

Die nun folgenden Bemerkungen Ubbelohdes sind nicht recht verständlich und widersprechen sich selbst. Unsere Verfahren seien nicht vergleichbar (ich habe sie nirgends verglichen, ich habe nur die Ubbelohdesche Methode als unbrauchbar bezeichnet!) und bezügen sich auf die Messung ganz verschiedener Dinge. Wie kann dann Ubbelohde sagen, daß sein Verfahren „dann angewandt werden solle, wenn meines versage“,

³⁾ a. a. O.