

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 Vakuumdestillation.

Bemerkung zur Erwidern 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 Beförderung des Gewerbefleißes — 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 benutzen.

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 Erwidern sagt. Im Anschluß an diese bemerke ich folgendes.

Über die Grenze, bis zu welcher das MacLeod 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 MacLeod zu messen, ist es absolut notwendig, durch Kontrollversuche bei verschiedenen Kompressionsverhältnissen festzustellen, ob das Boyle-Mariottesche Gesetz noch gültig ist: Dies ist deshalb so notwendig, weil man bei der Berechnung der Beobachtungen dieses Gesetz 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 MacLeod 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 Messungsergebnisse 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 Methode durch Wiederholung der Messungen bei anderen Kompressionen eine Kontrolle, ob der Knick an der richtigen Stelle, die dem Gasdampfgemisch in der Vorlage usw. entspricht, ist, nicht ausgeführt werden. Also kommt 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 bezögen 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.

der letzten Bemerkung zufolge müßten sich die Verfahren doch wieder auf gleiche Dinge beziehen, wenn eines das andere fortsetzt?!

Ich bemerke übrigens, daß ich die Ablesungen bei meinen Messungen absichtlich auf etwa 0,1 mm beschränkt habe, wegen der oben angeführten Ungenauigkeiten des Mac Leods. Es würde nichts hindern, eine Barometerprobe zu verwenden, die noch 0,001 mm mißt, und so mein Verfahren mindestens so weit auszudehnen, wie dies Ubbelohde tut, und sogar mit mehr Recht wegen der Kontrollmöglichkeit! Aber, wie gesagt, es haben die dann erhältlichen Resultate nur eine rein rechnerische, und gar keine physikalische Bedeutung, und in den exakten Naturwissenschaften war es bis jetzt nie Sitte, in Ermangelung einer genauen Methode eine falsche zu verwenden.

Ubbelohde verteidigt zum Schluß eine von ihm angegebene Barometerprobe und erklärt einen ihrer Vorzüge. In der Praxis kommt nun am häufigsten der Fall vor, bei dem auch die Ubbelohdesche Barometerprobe gereinigt werden muß, was bei der komplizierten Anordnung von weiten

und engen Röhren keineswegs einfach, wohl aber für den Apparat recht gefährlich ist.

Mir scheint die einfache Barometerprobe immer noch den Vorzug zu verdienen, schon deshalb, weil man ihrer 20 Stück für dasselbe Geld bekommt, das eine Ubbelohdesche kostet, und ihre Reinigung ist jedenfalls auch nicht schwieriger.

Wetzlar, 9./12. 1907.

Erwiderung zu der vorstehenden Bemerkung von Hermann J. Reiff.

Da die Bemerkungen Reiffs auf meine Erwiderung in dieser Zeitschrift 20, 2172 (1907) gar nicht eingehen, auch mit seinen ersten Einwendungen nichts zu tun haben, glaube ich im Interesse der Leser auf weitere Berichtigungen in diesen allzu einfachen Dingen verzichten zu sollen

Ubbelohde,
Technische Hochschule Karlsruhe.

Referate.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

Th. v. Weinzierl. 26. Jahresbericht der k. k. Samenkontrollstation Wien 1906.

Der erste Teil enthält die Angaben über die laufende Kontrolltätigkeit der Station. Im zweiten Teil berichtet Verf. über die Versuchstätigkeit der Anstalt. Hier interessiert besonders der Bericht über die alpinen Kulturversuche zum Studium der Samen der Alpenfutterpflanzen, welche hauptsächlich den Familien der Gramineen und Papilionaceen angehören. *Nn.*

P. Kulisch. Bericht über die Tätigkeit der landwirtschaftlichen Versuchsstation Colmar i. E. 1904 bis 1906.

Die sehr vielseitige wissenschaftliche Tätigkeit der Versuchsstation ist in dem zweiten Teil des Berichtes besprochen. Erwähnt seien hier die Versuche betr. Analysenmethoden: „Über die gelben Farbstoffe in Naturapfelmösten“. „Beeinflussung des Gehaltes der Wasserproben an organischer Substanz durch die zum Verschluss der Flaschen benutzten Korkstopfen“. „Vergleichende Kalkbestimmungen im Wein mit besonderer Berücksichtigung des Phosphorsäuregehaltes“. „Vergleich der direkten und indirekten Betsimmung der flüchtigen Säuren.“ „Über den Fluornachweis im Wein.“ „Über die Alkoholbestimmung im Wein.“ „Bestimmung des Rohrzuckers im Wein.“ *Nn.*

A. J. Hall. Untersuchungen über die Anhäufung von Fruchtbarkeit auf sich selbst überlassenem Land. (J. Agric. Science Vol. I, F. II, S. 241 u. Ref. Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 36, 77 [1907].)

Verf. hat seit 20 Jahren ein damals mit Weizen beständenes Feld, ein anderes mit Klee sich selbst überlassen. Nach mehreren Jahren waren die Kulturpflanzen vollständig verschwunden und durch

üppige Grasvegetation verdrängt. Beide Felder zeigten in den verschiedenen Tiefen gleichmäßig eine stete Zunahme an Stickstoff und Kohlenstoff; einige kleinere Differenzen waren in der Verschiedenartigkeit der Vegetation zu suchen. *Nn.*

A. Cushman. Die Wirkung des Wassers auf Gesteinspulver. (U. S. Dep. Agric. Bur. of Chem. Bll. 92, 1905 u. Ref. Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 36, 145 [1907].)

Die wesentlichen Ergebnisse seiner Untersuchungen formuliert Verf. wie folgt: 1. Das Mahlen von Gesteinspulver mit Wasser bewirkt eine Zunahme der Bindigkeit oder des Zementierungswertes, und es sind Anzeichen vorhanden, daß der Zusatz geringer Mengen von Elektrolyten die Wirkung des Wassers noch erhöht. 2. Ein Zusatz von Wasser zu den meisten Gesteinspulvern bewirkt Reaktionen, die bis zu einem gewissen Grade denen der Glaspulver und des Zementes analog sind. 3. Der wässrige Auszug ist alkalisch (Phenolphthalein). 4. Mit dem Mikroskop erkennt man an der Oberfläche der Krystalle amorphe Substanzen von gummiähnlicher Beschaffenheit. 5. Die basischen Ionen vereinen sich mit den festen Partikeln, und die Lösung wird an sauren Ionen konzentriert. 6. Nach der Einwirkung des Wassers zeigen Gesteinspulver ein ähnliches Verhalten wie künstlich dargestellte Kolloide; die Bildung koagulierender Substanzen auf der Partikeloberfläche wird durch Mahlen in feuchtem Zustand gesteigert. 7. Die Absorption von Basen bei Behandlung gewisser Tone mit verd. Salzlösungen findet Erklärung durch die Kolloidtheorie, insofern auch die Zunahme ihrer Bindigkeit mit der Einwirkung von Wasser und gewisser Lösungen in Zusammenhang steht. 8. Es ist Aussicht vorhanden, das in gewissen Gesteinen enthaltene Kali in ein leicht assimilierbares Düngemittel zu verwandeln; das