

widert in seinem Nachtrag auf die Ausführungen Ephraims über den gleichen Gegenstand. Verf. ist mit Ephraim der Meinung, daß der Einsprechende am Verfahren beteiligt sei, dagegen beharrt er bei der früher von ihm geäußerten Meinung, daß der Einsprechende die Stellung einer Partei nicht einnehme. Träger des Verfahrens ist allein der Patent-sucher, und das Prüfungsverfahren ist ein amtliches Verfahren in dem Sinne, daß sich andere Personen zwar an ihm beteiligen können (in ihrer Stellung als Einsprechende), jedoch ohne auf die Beendigung des Verfahrens einen Einfluß ausüben zu können. Verf. weist auf die Möglichkeit hin, daß z. B. 4 Einsprechende, jeder mit einem andern Einspruchsgrunde, sich am Verfahren beteiligen. In diesem Falle würde die Sache nicht in 4, sondern in einem einzigen Verfahren zu erledigen sein. Dementsprechend sind auch die Grundsätze des Zivilprozesses nicht anzuwenden, sondern es bedarf bei der Anwendung des Patentgesetzes einer Auslegung aus dem Geist dieses Gesetzes selbst. Sehr bemerkenswert sind die Ausführungen des Verf. über das Beschwerdeverfahren, mit denen er sich — insbesondere was die Beurteilung der Rechtskraft der nicht mit der Beschwerde angefochtenen Teile der erstinstanzlichen Entscheidung anlangt — im Gegensatz befindet zu den Darlegungen Hünfers. In konsequenter Durchführung des Gedankens, daß der Einsprechende auch in der Beschwerdeinstanz nicht die Stellung der Partei einnehme, gelangt er zu dem Ergebnis, daß die Zuständigkeit der Beschwerdeabteilung völlig frei gestaltet ist, so daß die Abteilung den gesamten Sach- und Streitstand von amtswegen zu berücksichtigen hat (242—246).

**Alexander Gleichen. Über die Einheit und das Zusatzverhältnis angemeldeter Erfindungen.** Die sehr lezenswerte Abhandlung des Verf. zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Vorbemerkungen und Aufstellung eines neuen Leitsatzes („im Zweifelsfall ist die Einheit der Erfindung oder das Zusatzverhältnis nicht aus dem Schutzbereich, sondern aus dem Erfindungsbereich zu beurteilen“). 2. Über die Bedeutung des Patentanspruches, 3. Erfindungsbereich und Schutzbereich, 4. Der Erfindungsbereich in einigen Sonderfällen, 5. Das Zusatzverhältnis (136—145).

(Schluß folgt.)

## Eine neue Methode zur Bestimmung der Bodenacidität.

Von Prof. Dr. R. ALBERT.

(Mitteilung aus dem bodenkundlichen Laboratorium der Kgl. Forstakademie zu Eberswalde.)

(Eingeg. d. 8.2.1909.)

M. Pöpel veröffentlichte kürzlich in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Ätzkalk neben kohlensaurem Kalk, welches auf der Annahme beruhte, daß letzterer, im Gegensatz zu dem Ätzkalk sich mit neutraler Ammoniumsalzlösung in der Siedehitze nicht umsetzt. Diese Behauptung stand mit meinen analytischen Erfahrungen in derart schroffem Wider-

spruche, daß ich mich sofort von ihrer Unhaltbarkeit überzeugte, wozu schon einige Reagensglasversuche genügten. Inzwischen wurde auch von R. Nowicki<sup>2)</sup> auf den Irrtum Pöpels hingewiesen. Der Verfolg dieser Angelegenheit führte mich auf einen neuen Weg zur quantitativen Bestimmung der freien Säuren im Boden, ein Ziel, welches ich schon seit Jahren auf die verschiedenste Weise zu erreichen versucht hatte.

Zur quantitativen Bestimmung der Bodenacidität existierte bisher nur die Methode von Tacke, welche neuerdings durch Sückting<sup>3)</sup> eine wertvolle Verbesserung erfahren hat. Tackes Verfahren basiert auf der Annahme, daß die im Boden auftretenden freien Säuren in Berührung mit kohlensaurem Kalk äquivalente Mengen Kohlendioxyd freimachen; es wurde bisher fast ausschließlich bei Moorböden angewandt. Die hierbei erzielten Ergebnisse haben denn auch insofern durchaus befriedigt, als die mit ihrer Hilfe berechneten Mengen an kohlensaurem Kalk, welche zur Neutralisation eines Moorböden erforderlich sind, sich in der Praxis bewährt haben. Ob diese Methode aber auch ohne weiteres auf Mineralböden übertragbar ist und auch für rein wissenschaftliche Untersuchungen ausreichend exakte Resultate ergibt, bedurfte noch des Beweises. Dieser Beweis konnte exakt nur dadurch erbracht werden, daß entweder die Isolierung und Reindarstellung der Bodensäuren gelang, oder daß eine zweite auf anderer Grundlage beruhende Methode gefunden wurde, welche dieselben Resultate wie die Tackesche ergab<sup>4)</sup>. Nach einer vorläufigen Veröffentlichung von Baumann und Gull<sup>5)</sup> auf welche ich später noch zurückkommen werde, ist die erfreuliche Aussicht vorhanden, daß demnächst nach beiden Richtungen hin Erfolge erzielt werden und darf dem in Aussicht gestellten ausführlicheren Berichte darüber mit Spannung entgegengesehen werden. Nachfolgend sei nun ein weiteres, von den vorerwähnten völlig verschiedenes Verfahren kurz gekennzeichnet, welches ich zur Bestimmung der Bodenacidität ermittelt habe.

Der zu untersuchende Boden wird (in Wasser suspendiert) mit einer bestimmten Menge kaustischen Erdalkalis (Magnesia, Ätzkalk oder Baryt), sowie mit einem Überschusse an neutralem Ammoniumsalz versetzt. Hierauf treibt man durch Kochen das von dem freien Erdalkali entbundene Ammoniak völlig aus und ermittelt dessen Menge durch Auffangen in Schwefelsäure von bekanntem

<sup>2)</sup> Diese Z. 21, 2318 (1908). Auffallenderweise scheint dieser offenkundige Irrtum anderen entgangen zu sein, denn sowohl in dem Chem. Zentralbl. als auch in der Chem.-Ztg. erschienen Referate über die Mitteilung Pöpels. Es sollte auch bei dem Referieren etwas kritischer verfahren werden.

<sup>3)</sup> Diese Z. 21, 151 (1908).

<sup>4)</sup> Völlig zwecklos erscheint dagegen jene Art von Kritik, wie sie A. J. van Schermbeck kürzlich an der Tackeschen Methode geübt hat (J. prakt. Chem. 71, 489 [1908]), da sie sich zumeist auf rein willkürliche Vermutungen und Behauptungen stützt. Einer Entgegnung darauf (ebenda 78, 139) hätte es in Fachkreisen wohl kaum bedurft.

<sup>5)</sup> Über die freien Humussäuren im Hochmoore und ihre Bestimmung. Naturwissenschaftl. Zeitschr. f. Forst- und Landwirtschaft, München 1908, 1 u. ff.

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 2080 ((1908)).

Gehalte. Ist der Wirkungswert des angewandten Erdalkalis gegen das Ammoniumsalz bekannt, so ergibt sich aus der gefundenen Differenz die von den Bodensäuren gebundene Menge Erdalkali resp. die dieser äquivalente Acidität des Bodens. Ich benutzte hierzu zunächst Magnesia usta, welche sich durch Glühen von Magnesiumcarbonat am leichtesten carbonatfrei erhalten läßt. Zur Einstellung des Titers der Magnesia wurde anfangs Ammoniumchlorid verwendet, doch waren damit keine befriedigend übereinstimmenden Resultate zu erhalten, wahrscheinlich infolge des Umstands, daß die hierbei entstehenden Doppelsalze von Magnesium-Ammoniumchlorid sich selbst bei längerem Kochen nicht völlig zersetzen. Dieser Übelstand konnte durch Anwendung von Ammoniumsulfat sofort behoben werden. Ein Beispiel möge den Gang der Untersuchungen erläutern:

A. Titerstellung der Magnesia. In einen Erlenmeyerkolben von ca. 1 l Inhalt wurden 0,100 g MgO sowie 200 ccm ca. 5%iger Ammoniumsulfatlösung gebracht und durch 20 Minuten währendes kräftiges Kochen das entbundene Ammoniak in eine Vorlage übergetrieben, in welcher sich 50 ccm  $1/10\text{-n.}$  Schwefelsäure befanden. Nach beendetem Destillieren wurde mit  $1/10\text{-n.}$  Natronlauge zurücktitriert. Hierzu waren erforderlich:

a) 3,80, b) 3,75, c) 3,80, im Mittel 3,80 ccm  $1/10\text{-n.}$  NaOH, 0,100 g MgO entsprachen somit  $50 - 3,8 = 46,2$  ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oder **0,185 g SO<sub>3</sub>** (1 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,004 g SO<sub>3</sub>).

B. Gewichtsanalytischer Kontrollversuch: In 0,100 g MgO wurden gefunden a) 0,2598, b) 0,2596, im Mittel: 0,2597 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0,0935 g MgO, welches zur Neutralisierung **0,186 g SO<sub>3</sub>** erfordert. Die Titerstellung mit Ammoniumsalz ist somit eine sehr genaue.

C. Bestimmung der Bodenacidität: 20 g eines stark sauren Waldbodens wurden unter Zusatz von 0,200 g MgO und 200 ccm 5%iger Ammoniumsulfatlösung wie bei A. behandelt. In der Vorlage: 100 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zum Zurücktitrieren wurden verbraucht:

a) 80,1, b) 79,5, c) 80,4, im Mittel: 80,0 ccm  $1/10\text{-n.}$  NaOH, somit gebunden:  $100 - 80 = 20$  ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0,2 g MgO erfordert 92,4 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Bodenacidität:  $92,4 - 20 = 72,4$  ccm n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,2896 SO<sub>3</sub> oder **1,448% SO<sub>3</sub>**. Nach Tacke durch die äquivalente Menge Kohlendioxyd ausgedrückt ergibt: **0,7965% CO<sub>2</sub>** (1 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,0022 g CO<sub>2</sub>).

Derselbe Versuch, unter Anwendung von möglichst reinem Ätzkalk (aus Marmor) an Stelle der Magnesia ausgeführt, lieferte folgendes Ergebnis:

A. Titerstellung des Ätzkalks, unter Anwendung von Ammoniumchlorid: 0,100 g CaO, 200 ccm 5%iger Ammoniumsalzlösung und 50 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Vorlage. Zurücktitriert: a) 15,4, b) 15,0, c) 15,2, im Mittel: 15,2 ccm  $1/10\text{-n.}$  NaOH; 0,100 g CaO erfordern somit  $50 - 15,2 = 34,8$  ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,1392 g SO<sub>3</sub>; 0,100 g CaO theoretisch = 0,1438 g SO<sub>3</sub>.

B. Bestimmung der Bodenacidität: 20 g Boden (wie vorher) 0,300 g CaO — 100 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Vorlage; zum Zurücktitrieren verbraucht: a) 63,8, b) 63,4, c) 63,6, im

Mittel: 63,6 ccm  $1/10\text{-n.}$  NaOH, somit gesättigt:  $100 - 63,6 = 36,4$  ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,300 g CaO erfordern: 104,4 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Bodenacidität:  $104,4 - 36,4 = 68,00 = 0,2720$  g SO<sub>3</sub> oder **1,360% SO<sub>3</sub>** resp. **0,7480% CO<sub>2</sub>**.

Die Untersuchung desselben Bodens nach der Methode von Tacke-Süchtung ergab folgendes Resultat:

A. Titerstellung des verwendeten Calciumcarbonats: 0,400 g CaCO<sub>3</sub> enthielten 0,1760 g CO<sub>2</sub> (das ist genau die theoretische Menge).

B. Bodenacidität: angewandt 20 g Boden und 0,400 g CaCO<sub>3</sub>. Nach Entfernung des durch die Bodensäuren ausgetriebenen Kohlendioxyds wurden mit Salzsäure noch entbunden: a) 0,0600, b) 0,0500, im Mittel: 0,0550 g CO<sub>2</sub>.

Bodenacidität: 0,1760 — 0,0550 = 0,1210 oder **0,6050% CO<sub>2</sub>**.

Die nach Tacke-Süchtung gefundenen Werte für die Bodenacidität sind somit nicht unerheblich niedriger als die mit meiner Methode ermittelten, ferner ergaben sich bei letzterer Unterschiede, je nach Anwendung von Magnesia oder Ätzkalk, obwohl die Einzelbestimmungen gute Übereinstimmung untereinander zeigten. Die höheren Werte, welche mit Magnesia usta erhalten wurden, könnten dadurch erklärt werden, daß diese in Wasser fast unlösliche Base nicht genügend rasch mit den Bodensäuren in Reaktion tritt. Andererseits war es aber auch denkbar, daß die humussauren Magnesia- und Kalksalze nicht völlig kochbeständig sind, sondern teilweise dissoziieren. In diesem Falle mußte die Base mit dem höheren Molekulargewicht, hier also der Ätzkalk, relativ beständige Salze liefern und somit, wie tatsächlich gefunden, niedrigere Werte für die Bodenacidität ergeben. Diese Überlegung führte mich zur Anwendung von Barythydrat an Stelle von Magnesia oder Ätzkalk. Der Ätzbaryt hatte noch außerdem den Vorzug, daß er in Lösung angewendet werden konnte, wodurch die Methode eine weitere Vereinfachung erfuhr, indem sie — abgesehen von dem Abwägen des Bodens — dadurch zu einer rein maßanalytischen wurde. Bei Anwendung einer vorschriftsmäßig<sup>6)</sup> hergestellten Barytlauge ergaben sich nun folgende Resultate:

A. Titerstellung der Barytlauge.  
a) Durch Destillation mit Ammoniumchlorid: Je 10 ccm Barytlauge, 200 ccm 5%iger Ammoniumsalzlösung und 30 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Vorlage. Es wurden zurücktitriert: a) 9,8, b) 9,5, c) 9,5, im Mittel: 9,6 ccm  $1/10\text{-n.}$  NaOH; 10 ccm Ba(OH)<sub>2</sub> erfordern somit  $(30 - 9,6) = 20,4$  ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

b) Durch direktes Titrieren der Barytlauge mit  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator: 10 ccm Ba(OH)<sub>2</sub> erforderten: 20,3, 20,3, 20,4 ccm  $1/10\text{-n.}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die Anwendung von Barytlauge hat somit noch den Vorteil, daß die Titerstellung auch direkt vorgenommen werden kann, zur Kontrolle und zur Prüfung der Destillierapparate empfiehlt es sich

6) König, Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe, 2. Aufl., 1898, S. 721.

jedoch, die Einstellung des Titers stets auf beiderlei Weise vorzunehmen.

B. Bestimmung der Bodenacidität: 20 g Boden (wie vorher), 50 ccm  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und 200 ccm 5%iger Ammoniumchloridlösung. In der Vorlage 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; zurücktitriert: a) 53,5, b) 54,0, c) 53,80, im Mittel: 53,7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaOH}$ ; somit verbraucht:  $100 - 53,7 = 46,3$  ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 50 ccm  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  erfordern: 102,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Bodenacidität:  $102,0 - 46,3 = 55,7$  ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,2228$  g  $\text{SO}_3$  oder  $0,1225$   $\text{CO}_2 = 1,114\%$   $\text{SO}_3$  oder  $0,6125\%$   $\text{CO}_2$ .

Die mit Baryt gewonnenen Resultate stimmen somit mit den nach der Methode Tacke-Süchtling erhaltenen befriedigend überein.

Zur weiteren Prüfung der neuen Methode wurde ferner noch eine Reihe von Versuchen verschiedener Art angestellt. Zunächst war festzustellen, ob vom Boden etwa gebundenes Kohlendioxyd von Einfluß auf die Ergebnisse sein konnte, indem dadurch Barytcarbonat gebildet wurde, welches sich mit dem Ammoniumsalz ähnlich wie der Ätzbarium umsetzt. Zu diesem Zwecke wurde der Boden in lufttrockenem, sowie in absolut trockenem Zustande auf seine Acidität geprüft; es wurde ferner die abgewogene Bodenmenge zunächst mit Wasser aufgekocht (um auch das destillierte Wasser von Kohlendioxyd zu befreien) und darauf nach dem Erkalten unter Zusatz von festem Ammoniumsalz und Barytlauge destilliert. Die Unterschiede, welche sich dabei ergaben waren so gering, daß sie sämtlich innerhalb der Fehlergrenzen lagen, welche bei einer so ungleichartigen Substanz, wie sie der Mineralboden darstellt, nicht zu eng gezogen werden können. Selbstverständlich würde auch ein Vorkommen von Erdalkalcarbonat im Boden die Anwendung meiner Methode unmöglich machen, doch ist dessen Vorkommen in humussauren Böden ja ausgeschlossen. Hingegen lassen, wie ich mich überzeugte, neutrale und alkalische Böden ihren Gehalt an Erdalkalcarbonaten dadurch sehr scharf erkennen, daß bei der Destillation mit Ammoniumsalz aus Barytlauge erheblich mehr Ammoniak entbunden wird, als dem zugefügten Ätzbarium entspricht.

Als viel wichtiger hat sich eine gute Vorbereitung der Bodenprobe durch sorgfältiges Zerreiben (mit dem Gummipistill) und Mischen erwiesen, um eine gleichmäßige Verteilung von Humus- und Mineralsubstanzen herbeizuführen, da insbesondere in trockenem Zustande bei humosen Böden leicht eine Entmischung eintritt. Ferner ist die schwere Benetzungsfähigkeit trockener humussaurer Böden ein Übelstand, welcher sich besonders bei Anwendung der Tacke-schen Methode unangenehm bemerkbar macht, so daß ich es vorzog, hierbei die Bodenprobe vorher erst mit Wasser kurz aufzukochen. Bei meiner Methode stört dieser Übelstand nicht, da er schon durch den Zusatz der Barytlauge sofort aufgehoben wird. Ich verfahre daher so, daß ich eine größere Menge des zu untersuchenden Bodens (ca. 1 kg) in erdfreiem Zustand gründlich durchmischt, darauf durch Ausbreiten auf Filtrierpapier lufttrocken werden lasse und die Fehler, welche durch eine Entmischung entstehen können, dadurch zu vermindern suche, daß ich stets eine größere Zahl von

Bestimmungen (gewöhnlich 3—6) gleichzeitig ansetze. Diese letztere Möglichkeit betrachte ich mit als den größten Vorteil der neuen Methode, denn bei Anwendung eines Kolonnendestillierapparates, wie solcher zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, wohl in jedem agrikulturchemischen Laboratorium vorhanden ist, lassen sich leicht 50—60 Bestimmungen an einem Tage vornehmen. Bei der komplizierten Apparatur und der langen Zeittdauer, welche die Methode Tacke-Süchtling erfordert, können dagegen kaum mehr als 2 Bestimmungen am Tage ausgeführt werden.

Ferner könnte der neuen Methode gegenüber der Einwand erhoben werden, daß durch das Kochen mit Barytlauge aus den organischen Stickstoffverbindungen des Bodens flüchtige Ammoniumbasen abgespalten werden. Diese Gefahr erscheint aber ausgeschlossen, da der Überschuß an Ätzbarium sich bei beginnendem Kochen sofort mit dem Ammoniumsalz umsetzt und somit unschädlich gemacht wird. Auch die Gefahr einer Absorption von freiem Ammoniak durch den Boden besteht meiner Ansicht nach nicht, denn einmal wird der entsäuerte Boden freies Ammoniak nicht mehr derart fest binden, daß es durch Kochen nicht vollständig austreibbar wäre, und andererseits wird auch ein großes Absorptionsvermögen des Bodens für Ammoniumverbindungen, durch die im Überschuß angewandte Ammoniumsalzlösung völlig befriedigt.

Endlich war noch ein Übelstand zu beseitigen, welcher darin bestand, daß insbesondere bei stark humosen Böden ein äußerst lästiges Schäumen bei der Destillation auftrat. Durch Zugabe einiger Stückchen reinen Paraffins (Schmelzpunkt 74—76°) war dies leicht zu verhindern, nachdem ich mich durch zahlreiche Kontrollversuche (auch bei der Titerstellung der Barytlauge) davon überzeugt hatte, daß die quantitative Austreibung des Ammoniaks hierdurch nicht beeinträchtigt wird.

Bei der Gewinnung der in nachstehender Tabelle angeführten Ergebnisse wurde stets wie folgt verfahren: 20—50 g lufttrockener Boden (je nach dem Säuregehalt), werden in einem ca. 1 l fassenden Erlenmeyerkolben (von Jenaer Glas) gebracht und mit 200 ccm dest. Wasser übergossen. Hierauf läßt man aus einer vor direktem Luftzutritt geschützten und mit der Vorratsflasche direkt verbundenen Bürette, eine genau abgemessene Menge Barytlauge (50—100 ccm) von bekanntem Titer zufließen, fügt ca. 10 g festes Chlorammonium hinzu und treibt sofort durch 20—25 Minuten währendes Kochen das entbundene Ammoniak in eine mit  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure beschickte Vorlage über. Die nicht verbrauchte Säure wird mittels  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge unter Anwendung von alizarinsulfosaurem Natrium als Indicator bestimmt; letzterer hat den Vorzug, auch in heißer Lösung äußerst empfindlich zu sein, so daß nach beendeter Destillation sofort zurücktitriert werden kann. Außerdem besitzt dieser Indicator die wertvolle Eigenschaft, das Herannahen des Sättigungspunkts (in saurer Lösung) durch einen Farbumschlag von Gelb in Braun anzudeuten, während der Endpunkt erst durch Übergang in Violettrot erkannt wird, so daß ein Übertitrieren kaum möglich ist.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmen somit im großen und ganzen be-

Bezeichnung der Böden	Acidität in g Kohlendioxyd		Colorimetrische Prüfung des Bodens	
	Nach der neuen Methode %	Nach Tacke-Süchtung %	Mittels Lithiumphosphat	Nach Baumann und Gully
1) Waldboden I . . . . .	0,060	0,058	hellbraun	hellblau
2) " II . . . . .	0,058	0,055	"	"
3) " III . . . . .	0,070	0,068	braun	blau
4) " IV <sup>9)</sup> . . . . .	0,000	0,010	dunkelbraun	tiefblau
5) Heideboden . . . . .	0,088	0,078	"	"
6) Urgebirgsboden (Erzgebirge) . . . . .	0,768	0,515	schwarzbraun	dunkelblau
7) Kasseler Braun <sup>10)</sup> . . . . .	3,24S <sup>11)</sup>	3,300 <sup>12)</sup>	tief schwarzbraun	schwarzblau

friedigend überein. Größere Differenzen zeigten sich nur bei dem sauren Gebirgsboden (Nr. 6). Ich führe dies darauf zurück, daß in solchen Böden neben den Humussäuren auch noch saure Verbindungen anorganischer Natur (saurer Silicate) auftreten, welche sich mit Calciumcarbonat nicht oder nur unvollständig unter Abspaltung von freiem Kohlendioxyd umsetzen. Diese Annahme wird bestätigt durch die interessante Mitteilung von Y. K o z a i<sup>7)</sup>, welcher die Existenz saurer anorganischer Verbindungen, neben organischen, in verschiedenen Kulturböden Japans nachgewiesen hat. Solche sauren Silicate werden in erster Linie in den mineralreichen Gebirgsböden unter dem Einflusse der Humussäureverwitterung entstehen, während in den an verwitterbaren Mineralien armen und wasser durchlässigen Sandböden sehr bald alle Mineralsubstanz bis auf den Quarz ausgelaugt ist (Blechsande). Die Tacke'sche Methode wird daher zur Bestimmung der Gesamtacidität von Mineralböden vielfach zu niedrige Werte liefern.

Schließlich noch einige Bemerkungen über die qualitative Prüfung des Bodens auf freie Humussäuren. Eine zuverlässige und rasch auszuführende Methode hierfür ist einerseits zur Vorprüfung des Bodens bei der quantitativen Bestimmung seiner Acidität erwünscht, um Anhaltspunkte bezüglich der Menge des anzuwendenden Bodens usw. zu gewinnen; andererseits aber auch ganz allgemein zur raschen Orientierung über die Beschaffenheit eines Bodens nach dieser Richtung hin durchaus erforderlich. Bisher wurde zu diesem Zwecke die von Schütz empfohlene Prüfung des Bodens mit verd. Ammoniak ziemlich allgemein angewandt, nach welcher die Intensität der Färbung, welche das Ammoniakwasser in Berührung mit dem zu untersuchenden Boden annahm, einen Maßstab für dessen Gehalt an freien Humussäuren geben soll. Wie Baumann und Gully<sup>8)</sup> sehr richtig bemerken, ist diese Prüfung durchaus unzuverlässig. Läßt ein Boden selbst bei längerer Berührung mit verd. Ammoniak dieses farblos, so enthält er zweifellos keine freien Humussäuren; hingegen kann nach meinen

Erfahrungen selbst eine intensive Braunfärbung des Salmiakgeistes eintreten, ohne daß deshalb immer freie Säuren anwesend sind. Ammoniakwasser vermag offenbar auch neutrale Humusverbindungen zu lösen, wie sich solche zumal in gut zersetzenen Humusserden reichlich finden. Bei meinen Bemühungen, eine exaktere Reaktion auf freie Humussäuren zu finden, fiel mir schon früher<sup>13)</sup> auf, daß gewisse in Wasser nahezu unlösliche Lithiumsalze sich mit den Bodensäuren auffallend leicht und rasch umsetzen. Bringt man z. B. zu einer wässrigen Aufschwemmung eines humussauren Bodens eine Messerspitze voll Lithiumcarbonat, so tritt meist schon nach kurzer Zeit eine ähnliche Färbung ein, wie mit Ammoniakwasser. Doch auch diese Reaktion ist nicht einwandfrei, da offenbar auch neutrale Humate sich mit Lithiumcarbonat umzusetzen vermögen. Brauchbar erwies sich dagegen Lithiumphosphat  $Li_3PO_4$ , welches sich, soweit ich bisher feststellen konnte, nur mit freien Humussäuren, unter Bildung von freier Phosphorsäure und wasserlöslichem, humussaurem Lithium, umsetzt. Ich glaubte daher zunächst hierauf eine quantitative Bestimmung der freien Bodensäuren begründen zu können, indem ich versuchte, durch gewichtsanalytische Bestimmung der in Lösung gegangenen Phosphorsäuremengen einen Maßstab für die Bodenacidität zu gewinnen. Dies scheiterte jedoch einmal an dem trüben Verlaufe der Umsetzung und andererseits an der nicht genügenden Unlöslichkeit des Lithiumphosphats in reinem Wasser. Wie schon erwähnt, ist es neuerdings auch Baumann und Gully gelungen, eine colorimetrische Methode zum Nachweis der freien Humussäuren im Boden zu finden, welche auf der von diesen Forschern erkannten Fähigkeit der Bodensäuren beruht, aus jodsaurem Salz in Gegenwart von Jodkalium äquivalente Mengen Jod freizumachen. Eine hierauf begründete exakte quantitative Bestimmung der Bodenacidität scheint insofern noch Schwierigkeiten zu begegnen, als einerseits von dem Boden Jod absorbiert wird und andererseits die häufig sehr intensive Färbung saurer Bodenextrakte, bei der maßanalytischen Bestimmung des ausgeschiedenen Jods störend wirkt. Während hierüber weitere Mitteilungen abgewartet werden müssen, scheint die von diesen Autoren empfohlene colorimetrische Methode zur annähernden Ermittlung der Bodenacidität sehr geeignet zu sein. Ich habe sie daher neben dem Lithiumphosphat zur Prüfung der von mir untersuchten Böden angewandt. Zu diesem Zwecke wurden zunächst je 3 Böden in Reagensröhren in

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1908, 1187; diese Z. 22, 111 (1909).  
<sup>8)</sup> I. c. S. 5.

<sup>9)</sup> Kiefernböden der Königl. Oberförsterei Eberswalde. Näheres über deren chemisch-biologisches Verhalten: Tollen, Journal f. Landwirtschaft 1908, 347 ff.

<sup>10)</sup> Ein sehr homogenes Handelsprodukt, welches vielfach als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Humussäuren benutzt wurde.

<sup>11)</sup> Mittel aus je 3 bis 6 Bestimmungen.

<sup>12)</sup> Mittel aus je 2 Bestimmungen.

<sup>13)</sup> J. prakt. Chem. 70, 509 ff.

Wasser suspendiert und unter Zusatz einiger Körnchen von Lithiumphosphat unter wiederholtem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine weitere Zunahme der Färbungsintensität des Wassers nicht mehr festzustellen ist, was gewöhnlich mehrere Tage dauert. Ferner wurden nach der Vorschrift von Baumann und Gullu je 2 g Jodkalium nebst 0,1 g jodsaurerem Kalium in 100 ccm Wasser gelöst und hierzu ebenfalls je 3 g Boden zugegeben. Diese Menge bleibt unter wiederholtem Umschütteln eine Viertelstunde lang stehen, hierauf wird filtriert und ungefähr gleiche Mengen des Filtrats werden in eine verd. Stärkelösung gegeben. Die Intensität der hierbei auftretenden Blaufärbung gibt einen Maßstab für die Bodenacidität. In vorstehender Tabelle sind die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen angegeben, die auf beiderlei Weise erhaltenen Resultate stimmen recht gut miteinander überein und stehen außerdem durchaus im Einklange mit den durch die quantitativen Methoden für die Bodenacidität erhaltenen Werten. Für den Laboratoriumsgebrauch wird die Reaktion von Baumann und Gullu wegen ihrer raschen und eleganten Ausführung entschieden den Vorzug verdienen, während unter Umständen in der Hand des Praktikers das Lithiumphosphat den Vorteil der einfacheren Anwendung hat.

Ich hoffe, mit Hilfe der neuen Methode zur quantitativen Bestimmung der Bodenacidität eine Reihe wissenschaftlich und praktisch wichtiger Fragen genauer verfolgen zu können, deren Erforschung bisher erhebliche Schwierigkeiten entgegenstanden, insbesondere denke ich dabei an die Entstehung und Verbreitung der Humussäuren im Boden, sowie an die Bildung von Bleichsand und Ortstein. Ferner nehme ich an, daß diese Methode auch allgemeiner Anwendung fähig sein und sich zur Ermittlung des Säuregehalts verschiedenartigster Substanzen, wie z. B. von Pflanzenteilen, Wein usw. brauchbar erweisen wird, deren Acidität aus verschiedenen Gründen nicht direkt bestimmbar ist. Die heutige Mitteilung soll dagegen in erster Linie dazu dienen, auch den Fachgenossen Gelegenheit zur Anwendung und Nachprüfung des neuen analytischen Verfahrens zu geben. [A. 29.]

## Zur elektrolytischen Herstellung von Bleichlaugen.

Von Dr. ROBERT HASSE.

(Eingeg. d. 14./I. 1909.)

In der ersten Nummer des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift hat Francis J. G. Beltzer Berechnungen über die Kosten des elektrolytischen Bleichverfahrens gegeben, deren Grundlagen mir doch einer genaueren Prüfung bedürftig erscheinen.

Die zur elektrolytischen Darstellung von 1 kg Chlor erforderliche Elektrizitätsmenge beträgt bekanntlich

$$\frac{96\,540 \times 1000}{35,45} = 2\,722\,250 \text{ Coulomb}$$

Ch. 1909.

oder

$$\frac{2\,722\,250}{3600} = 756,5 \text{ Ampèrestunden.}$$

Um die zum gleichen Zweck aufzuwendende Menge elektrischer Energie zu erhalten, rechnet der Verf. einfach die Wärmetonung derselben Reaktion auf die entsprechende Einheit um.

Bezeichnen wir den Energiewert der Wärmetonung einer Reaktion für ein Grammaequivalent mit  $E_c$ , die aus demselben Prozeß im günstigsten Falle, d. h. auf umkehrbarem Wege zu erhaltende elektrische Energie mit  $E_e$ , die dabei in Bewegung gesetzte Elektrizitätsmenge mit  $e_0$ , die elektromotorische Kraft mit  $\pi$ , so gilt bekanntlich die Gleichung:

$$E_e = E_c + e_0 \cdot T \cdot \frac{d\pi}{dT}$$

Die elektrische Energie ist also der Wärmetonung nur gleich, wenn das zweite Glied der rechten Seite verschwindet. Da  $e_0$  eine Konstante ist, so kann dieser Fall nur eintreten, wenn entweder  $T$  oder  $\frac{d\pi}{dT}$  zu Null wird. Die Gleichheit würde also allgemein vorhanden sein, wenn die Reaktion bei der Temperatur des absoluten Nullpunkts verlief. Außerdem würde für eine bestimmte Reaktion die Gleichheit für jede beliebige Temperatur bestehen, wenn

$$\frac{d\pi}{dT} = 0,$$

also die elektromotorische Kraft von der Temperatur unabhängig wäre. Ändert sich aber diese mit der Temperatur, so tritt Gleichheit der beiden Werte nur bei den Temperaturen ein, bei denen die elektromotorische Kraft ein Maximum oder Minimum besitzt. In allen andern Fällen ist  $E_e \neq E_c$ , und zwar je nachdem

$$\frac{d\pi}{dT} > 0,$$

also je nachdem die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt.

Es gibt zwar Fälle, in denen die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Temperaturgrenzen die unvermeidlichen Messungsfehler kaum übersteigt, und ziemlich häufig ist sie so gering, daß das zweite Glied wenigstens für rohe Überschlagsrechnungen vernachlässigt werden kann. Ob auch die Elektrolyse des Natriumchlorids unter diese letztere Kategorie fällt, wäre erst zu untersuchen.

Nehmen wir aber vorläufig an, es wäre so, so darf doch die aus der Wärmetonung berechnete Zahl nur als roher Näherungswert betrachtet werden. Es lohnt deshalb kaum zu erwähnen, daß Verf. die Wärmetonung aus der Gleichung

$$\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}' + 97,6 \text{ Cal.}$$

entnimmt, während, auch bei verhältnismäßig konz. Lösungen die Gleichung:

$$\text{Na} + \text{Cl} + \text{aq} = \text{NaCl}, \text{aq} + 96,4 \text{ Cal.}$$

einen der Wahrheit näherkommenden Wert für die Reaktionswärme liefern dürfte. Unter Benutzung des von Dietericci gefundenen Wertes

$$1 \text{ Cal.} = 4243 \times 10^7 \text{ Erg} = 4243 \text{ Joule}$$