

nommene Versuche in einem Autoklaven mit überhitztem Dampf von $7\frac{1}{2}$ Atm. Spannung festgestellt habe, so ergibt sich, wie auch Versuch XIII und XIV zeigen, weiter, daß der Bildung oder Anreicherung der in Benzin unlöslichen asphaltartigen Stoffe bei den unter Dampf schmierenden Ölen keine wesentliche Bedeutung beizumessen ist, und daß hier die Verdampfbarkeit selbst schon eine genügende Aufklärung über die zweckmäßige Verwendung des Öles gibt. Dagegen wird bei solchen Ölen, die bei hochgradigen Temperaturen mit oxydierenden Gasen in Berührung kommen, wie Kompressorölen, die Untersuchung nach Versuch IV mit nachheriger Bestimmung der asphaltartigen Stoffe einen wichtigen Aufschluß über die praktische Verwendbarkeit geben.

[A. 212.]

Über die Albertsche Methode zur Bestimmung der Bodenacidität.

Von Dr. H. Sückting und Dr. Th. Arnd.

(Mitteilung aus dem Laboratorium II der Moor-Versuchsstation Bremen.)

(Eingeg. d. 1/11. 1909.)

In Heft 12¹⁾ dieser Z. teilt Albert eine neue Methode zur Bestimmung der Bodenacidität mit, die sich durch ihre Einfachheit auszeichnet. Die Methode besteht darin, daß der Boden, in Wasser aufgeschlämmt, mit einem Überschuß an neutralem Ammoniumsalz und einer bestimmten Menge titrierter Barytlauge der Destillation unterworfen wird. Dabei setzt der Rest der Barytlauge, der nicht zur Neutralisation von Bodensäuren verbraucht wird, eine äquivalente Menge Ammoniak in Freiheit, das nach dem Abdestillieren und Auffangen in titrierter Schwefelsäure bestimmt wird. Durch einfache Umrechnung findet man den Anteil Barytlauge, der den Bodensäuren äquivalent ist, und somit ein Maß für diese selbst.

Nach den vorliegenden, allerdings nicht gerade umfangreichen Versuchen von Albert scheint die Methode recht brauchbar zu sein, sie ergibt auch eine genügende Übereinstimmung in den Resultaten mit der neuen Methode Tacke-Sückting. Indessen erschienen uns die wenigen Versuche Alberts doch kein ausreichendes Beweismittel für die Güte der Methode zu sein, um so weniger, als theoretische Bedenken verschiedener Natur nicht von der Hand zu weisen waren.

Leider hat sich auch im Verlauf der von uns angestellten Nachprüfung ergeben, daß die Albertsche Methode aus verschiedenen Gründen nicht brauchbar ist.

Zunächst ist von chemischem Standpunkte die Verwendung von Ammoniumsalzen in der Siedehitze bei Benutzung von Titerlösungen sehr bedenklich, weil diese Salze einer mehr oder minder starken, dauernden Zersetzung unterliegen. Es muß deshalb fraglich sein, ob bei einer Destillation von überschüssigem Ammoniumsalz mit titrierter Lauge auch wirklich nur eine der Lauge äquiva-

lente Menge Ammoniak und nicht mehr überdestilliert.

Die Albertschen Versuche über diese Frage besagen allerdings, daß keine Zersetzung des Ammoniumchlorids, das er verwendet, eintritt. Doch konnten hier besondere Umstände die Zersetzung verhindern und diesen Umständen mußte nachgespürt werden.

Die von uns durchgeführten Versuche ergaben nun folgendes Resultat:

Bei einer halbstündigen Destillation von 200 ccm einer 5%igen Chlorammoniumlösung mit 50 ccm titrierter Barytlauge bei einer Vorlage von 50 ccm Schwefelsäure wurde zurücktitriert mit derselben Barytlauge:

53,5
53,5
53,3
53,4 im Mittel 53,4 com
53,3
53,3

Direkte Titration von Säure mit Lauge ergibt:

50 ccm Schwefelsäure = 103,4 ccm Barytlauge, demnach nach Abzug der bei der Destillation verwendeten 50 ccm Barytlauge:

$$103,4 - 50 = 53,4 \text{ com.}$$

Dieses Resultat stimmt also mit dem Albertschen vollkommen, und es hat den Anschein, als ob eine Zersetzung von Chlorammonium für sich nicht stattfindet, da man sonst bei der Destillation einen niedrigeren Wert bei dem Titrieren der destillierten Lösung als durch direkte Titration von Säure mit Lauge erhalten müßte.

Destilliert man nun 25 Minuten lang 10 g Chlorammonium mit 200 ccm Wasser für sich allein in 50 ccm Schwefelsäure hinein, so erhält man bei nachheriger Titration mit Barytlauge die Werte:

102,45
102,35
102,25 im Mittel 102,35
102,3

Die direkte Titration dagegen ergab, wie oben:

$$50 \text{ ccm Säure} = 103,4 \text{ ccm Lauge.}$$

Differenz demnach 1,05 ccm Lauge. Eine diesem Werte entsprechende Zersetzung von Ammoniumsalz ist also eingetreten.

Nach diesem Versuche konnte das Albertsche ebenso wie unser obiges Resultat, bei dem keine Zersetzung stattfand, nur durch Dissoziationserscheinungen seine Erklärung finden. Das sich sofort bildende Chlorbarium mußte eine Zersetzung des überschüssigen Chlorammoniums verhindern. Das Gleiche mußte zu erreichen sein, wenn man Chlorammonium mit Chlorbarium zusammen der Destillation unterwarf. Bei einer Destillation von 10 g Chlorammonium in 200 ccm Wasser mit einer Menge Chlorbarium, die der zugegebenen Barytlauge (50 ccm) äquivalent ist, = 1,08 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde zurücktitriert für 50 ccm Schwefelsäure:

101,0
101,2 ccm Barytlauge im Mittel 101,2 ccm
101,4

Direkte Titration ergab: 50 ccm Schwefelsäure

1) Diese Z. 22, 533 u. f. (1909).

→ 102,2 ccm Barytlauge. Differenz demnach = 1,0 ccm Lauge. Also war auch hier noch merkwürdiger Weise eine Zersetzung des Ammoniumsalzes eingetreten.

Das Resultat dieses Versuches veranlaßte uns, den ersten Versuch — Destillation von Chlorammonium mit 50 ccm Barytlauge — weiter zu verfolgen. Nach normaler halbstündiger Destillation wurde der Kolbeninhalt, der jetzt nur Chlorbarium neben Chlorammonium enthielt, mit neuer Vorlage und nach Ersatz des abdestillierten Wassers (125 ccm) einer neuen halbstündigen Destillation unterworfen.

Bei der ersten Destillation ergab sich wieder keine Zersetzung von Ammoniumsalz. 50 ccm Schwefelsäure direkt titriert = 102,1 ccm Lauge, 50 ccm Schwefelsäure nach dem Abdestillieren = 52,1 = 102,1 — 50 ccm. Bei der zweiten Destillation dagegen tritt die Erscheinung der Zersetzung auf. 25 ccm Schwefelsäure direkt titriert = 51,05 ccm L.

nach dem Destillieren = 50,85 ccm Lauge
50,80 „ „

Zersetzungswert = 0,2 ccm Lauge.

Die Zersetzungerscheinung ist demnach wohl so zu erklären, daß Chlorbarium in der angewandten Menge allein nicht imstande ist, die Zersetzung von Chlorammonium ganz zu verhindern. Ist dagegen gleichzeitig während des größten Teiles der Destillationszeit freies Ammoniak (wie bei Versuch 1 und bei Alberts Titerstellung) vorhanden, so wird während der Destillationszeit von 25—30 Minuten die Zersetzung gerade bis auf ein unmerkliches Maß eingeschränkt. Destilliert man dann aber weiter, so zerstört sich das überschüssige Chlorammonium, weil jetzt kein freies Ammoniak mehr in der Lösung vorhanden ist.

Diese Erklärung stimmt auch damit sehr gut überein, daß, wie Herr Prof. Albert uns mündlich mitteilte, es ihm nicht gelungen ist, eine Titerstellung zu erreichen, d. h., eine Zersetzung von Ammoniumsalz zu verhindern, sobald Ammoniumsalze verwendet werden, die mit Barium einen unlöslichen Niederschlag geben, also Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat. Diese Versuche ergeben einen zu niedrigen Wert, genau wie die von uns oben mitgeteilten blinden Versuche. Die Erklärung ist sehr einfach. Das Bariumsulfat resp. -oxalat kann wegen seiner Unlöslichkeit keine hemmende Wirkung auf die Zersetzung des Ammoniumsulfats resp. -oxalats ausüben, und das in Freiheit gesetzte überzudestillierende Ammoniak ist allein nicht oder wenigstens nicht bis zuletzt dazu imstande. Daher stammen die zu niedrigen Werte bei dieser Titerstellung.

Aber wie steht es nun mit der Löslichkeit der Bariumsalze der Bodensäuren? Sind diese nicht, wenigstens soweit sie Humussäuren sind, wasserunlöslich, und ergeben sich nicht hieraus schon schwere Bedenken gegen die Methode?

Immerhin wäre es theoretisch — praktisch weiter verfolgt haben wir diese Frage wegen ihrer Bedeutungslosigkeit nicht — möglich, der Chlorammoniumlösung soviel eines stark dissozierten Chlorides zuzusetzen, daß dadurch die Zersetzung des Ammoniumsalzes auf ein für die angewandte Destillationszeit praktisch unwesentliches Maß zurückgedrängt wird. Damit kommen wir zu dem

zweiten Einwand gegen die Methode, der eben solche Versuche als aussichtslos erscheinen läßt.

Auch dieser Einwand ist zunächst theoretisch von uns erhoben und dann durch unsere Versuche unter Beweis gestellt worden. Die starke Labilität der Bodensäuren besonders in Berührung mit Alkalien ist von dem einen von uns²⁾ zur Genüge nachgewiesen worden. Es ist nach diesen Versuchen bekannt, daß Stoffe im Boden, die gewöhnlich nicht Säurecharakter haben, diese Eigenschaft in Berührung mit Alkalien in weitgehendem Maße annehmen. Bei der Albertschen Methode ist nun zwar die angegebene Barytlauge in dieser Beziehung unschädlich, weil sofort eine Umsetzung mit den Bodensäuren oder dem Ammoniumchlorid eintritt. Dagegen ist es aber höchst bedenklich, daß das freiwerdende Ammoniak noch dazu bei Siedehitze auf die labilen Stoffe des Bodens einwirken kann. Nach den oben erwähnten Tatsachen ist von vornherein anzunehmen, daß die Albertsche Methode höhere Werte als die Methode Tacke-Süchting geben muß. Unsere dahingehenden Versuche haben dies bestätigt. In Tabelle 1 sind alle diesbezüglichen Werte zusammengestellt. Daß die Methode kaum brauchbar ist, zeigen sofort die stark schwankenden Parallelbestimmungen: Werte, wie 1,7 und 1,4 oder 0,14 und 0,25% sind unbrauchbar. Bis auf die Resultate von 2 Böden hat sich ferner unsere Vermutung bestätigt. Die Albertsche Methode gibt tatsächlich ganz erheblich höhere Werte als die Tacke-Süchting sche, und zwar 50%, vielfach 80—90%, in einem Falle sogar 170% mehr. Um auch dem Einwande Alberts zu begegnen, diese höheren Werte würden durch saure Silicate im Boden verursacht, die eben nur nach seiner Methode gefaßt würden, sei klargestellt, daß dies nicht möglich ist.

Albert selbst hat Beweise geliefert, und wir haben die Versuche bestätigen können, daß Bariumcarbonat sich quantitativ mit Ammoniumchlorid umsetzt unter Entbindung von Ammoniak aus dem gebildeten Ammoniumcarbonat. Viel rascher und leichter wird sich aber Bariumsilicat mit Ammoniumsalzen unter intermediärer Bildung von Ammoniumsilicat mit darauffolgender Zersetzung dieses Salzes umsetzen, weil die Kiesel säuren bei gewöhnlicher Temperatur eine noch erheblich schwächere Säure als die Kohlensäure ist. Dieser Einwand beruht also auf falschen Voraussetzungen.

Auch für die beiden aus der Reihe fallenden Resultate bei den Böden 1 und 4 ist eine Erklärung leicht zu finden. Nach den Mängeln, die wir an dieser Methode aufgedeckt haben, kann man mit einigem Recht schließen, daß die Zeittdauer der Destillation und sogar auch die Intensität des Erhitzens das Resultat ändern müssen, letzteres, weil bei starkem Kochen das Ammoniak schneller entweicht und für ergiebigere Zersetzung des Ammoniumchlorids die Bahn frei macht. Folgende Versuche bestätigen diese Schlußfolgerung.

Je länger man destilliert, desto niedriger wird der Säuregehalt, so daß es geradezu möglich ist, jeden gewünschten Säurewert aus einem Boden herauszudestillieren. So ist es erklärlich unter der

²⁾ Süchting, Über eine verbesserte Methode usw. L.-Versuchs-Stat. 70, 32 (1909).

Annahme, daß bei den betreffenden Bestimmungen sehr stark gekocht wurde, daß die Böden 1 und 4 nach der Albertschen Methode den niedrigeren Wert geben. Boden 2 hat nach dem Albertschen

Verfahren bei 25 Min. langem Kochen 0,248% mehr, bei 50 Min. langem Destillieren im Mittel der stark schwankenden Werte 0,462% weniger Säure als nach Tacke-Sückting. Wie sehr starkes

Tabelle 1.

Boden und angewandte Menge (lufttrocken)	Methode Albert				Methode Tacke-Sückting			
	titriert	d. Säuren verbr. Ba(OH) ₂ ccm	Säure als CO ₂ %	Säure im Mittel %	CO ₂ zurück- titriert g	CO ₂ d. Säuren frei gem. g	Säure als CO ₂ % %	Säure im Mittel %
1. Älterer Moostorf, 20 g . . . {	65,9	12,5	2,028	2,109	0,0769	0,0543	2,229	2,208
	66,9	13,5	2,191		0,0779	0,0533	2,188	
2. Jüngerer Moostorf, 20 g {	67,9	14,5	2,468	2,570	0,0779	0,0533	2,295	2,338
	68,4	15,0	2,554		0,0759	0,0553	2,381	
3. Bademoor Obermoys, 20 g {	68,3	14,9	2,536	2,707				
	69,3	15,9						
4. Hochmoor Maibusch, 20 g {	72,4	19,0	1,705	1,557	0,0928	0,0884	0,872	0,884
	69,1	15,7	1,409		0,0918	0,0394	0,895	
5. Probe von Feld A. 69. Ilmenau Stove, 30 g . . . {	64,1	10,7	1,751	1,604	0,0849	0,0463	1,917	1,917
	62,3	8,9	1,457		0,0849	0,0463	1,917	
6. Lüneburg, Krs. Fl. W. 53. Ilmenau niederg., Dreck- harburg, 30 g {	61,1	7,7	0,121	0,113	0,1158	0,0154	0,061	0,063
	58,9	5,5	0,087		0,1148	0,0164	0,065	
7. Probe I. Albert*). Humos. Sand, 30 g {	60,9	7,5	0,118	0,113				
	61,6	8,2	0,129					
8. Probe II. Albert*). Lehmboden, 30 g {	61,8	8,4	0,145	0,181	0,1078	0,0234	0,102	0,102
	62,4	9,0	0,155		0,1078	0,0234	0,102	
9. Probe III. Albert*). Humos. Sand, 30 g {	64,3	10,9	0,188	0,130	0,0253	0,1040	0,553	0,553
	67,0	13,6	0,252		0,0253	0,1040	0,553	
10. Probe IV. Albert*). Humusboden, 10 g {	61,3	7,9	0,104	0,089	0,1148	0,0145	0,048	0,050
	59,0	6,6	0,074		0,1139	0,0154	0,051	
11. Probe V. Albert*). Lehmboden, 10 g {	90,2	36,8	0,775	0,830	0,0253	0,1040	0,553	0,553
	95,5	42,1	0,885		0,0253	0,1040	0,553	
12. Probe VI. Albert*). Humos. Sand, 10 g {	62,2	8,8	0,116	0,130	0,1148	0,0145	0,048	0,048
	64,3	10,9	0,144		0,1148	0,0145	0,048	
13. Probe VII. Albert*). Humusboden, 10 g {	68,8	25,4	0,952	1,014	0,0866	0,0427	0,667	0,675
	70,8	27,4	1,075		0,0856	0,0437	0,683	

*) Von Herrn Prof. Albert übersandte Proben.

Tabelle 2.

Boden und angewandte Menge lufttrocken	Zeitdauer der Destillation	titriert Ba(OH) ₂ ccm	Durch Säuren verbrauchte Lauge oder über- destilliertes NH ₃ in ccm Lauge	Säure als CO ₂
I. Jüngerer Moostorf . . .	25 Minuten	{ 68,3 69,3	{ 14,9 15,9	{ 2,536 2,707
II. Bestimmung I nochmals destilliert {	25 Minuten	{ 49,0 48,5	{ 2,1 3,2	{ 2,536 — 0,357 = 2,179*) 2,707 — 0,545 = 2,162
III. Jüngerer Moostorf . . .	50 Min. gekocht { schwach stark	{ 65,5 61,2	{ 12,3 8,0	{ 2,094 1,362
IV. Lehmboden, Dreckhar- burg {	25 Minuten	{ 66,1 64,8	{ 12,9 11,6	{ 0,223 0,201
V. Bestimmung IV noch- mals destilliert {	25 Minuten	{ 47,2 46,2	{ 4,4 5,4	{ 0,223 — 0,076 = 0,147*) 0,201 — 0,093 = 0,108

*) Negativ zu rechnen wegen der Differenzberechnungen, je länger destilliert wird, desto niedriger der Säuregehalt.

oder schwaches Kochen die Werte beeinflußt, zeigt besonders deutlich in Tabelle 2 der Versuch mit dem jungen Moostorf.

Hiermit glauben wir, in mehr als erschöpfender Weise die Unbrauchbarkeit der Alberth'schen Methode dargetan zu haben. Es ist dies zu bedauern, da wir sonst in dieser Methode Einfachheit und Schnelligkeit vereinigt finden.

Richtigstellen müssen wir schließlich noch Alberth's Behauptung, es könnten bei der Methode Tacke-Süchtung nur zwei Bestimmungen am Tage gemacht werden. Im hiesigen Laboratorium werden ohne Schwierigkeiten vier Bestimmungen nebeneinander gemacht, die etwa 5 Stunden Arbeit erfordern, wobei noch reichlich Zeit für andere Arbeiten erübrigt wird. Die schlechte Übereinstimmung der Werte, die Alberth mit unserer Methode erhielt, beruht lediglich auf einem Irrtum Alberth's bei der Titration der Kohlensäure nach Winkler. Es ist durchaus nötig, sich streng an die gegebenen Vorschriften zu halten.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von H. Süchtung und Th. Arndt.

Die von mir kürzlich mitgeteilte neue Methode zur Ermittlung der Bodenacidität war — wie gern zugegeben werden soll — rasch durchgearbeitet worden, da es mir einerseits infolge dringend zu erledigender anderer Arbeiten an Zeit fehlte, andererseits aber die gute Übereinstimmung der erhaltenen Resultate sowie die Wichtigkeit des Gegenstandes eine vorläufige Mitteilung darüber berechtigt erscheinen ließen. Am Schlusse meiner Abhandlung bemerkte ich daher auch, daß es in erster Linie der Zweck meiner Mitteilung sei, die

Fachgenossen zur Nachprüfung der neuen Methode zu veranlassen. Der Boden ist eben keine einheitliche Substanz und neue Methoden zu seiner Untersuchung müssen erst eine lange Probezeit bestehen, bis ihre allgemeine Anwendbarkeit erwiesen ist. Es kann daher nur freudig und dankbar begrüßt werden, daß Süchtung und Arndt sich der Mühe unterzogen haben, meine Angaben einer Nachprüfung zu unterwerfen.

Da Herr Süchtung so freundlich war, mir schon vor einiger Zeit Mitteilung über die Ergebnisse seiner Untersuchungen zu machen, so konnte ich inzwischen einige weitere orientierende Versuche ausführen. Ich habe mich dabei überzeugt, daß tatsächlich zuweilen — aus mir noch nicht klar erkennbarer Ursache — die mit meiner Methode erhaltenen Resultate nicht so zuverlässig sind, wie die nach dem Verfahren von Tacke-Süchtung gewonnenen, welche letzteres — wenn man einige dabei zu beachtende Kunstgriffe kennt — zweifellos sehr exakt arbeitet. Wie es mir scheint, läßt sich aber der Mangel meiner Methode in einfacher Weise dadurch beheben, daß man es möglichst vermeidet, einen größeren Überschuß an Ammoniumsalz sowohl, wie an Barytlauge zu verwenden. Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse, welche ich auf diese Weise mit vier hinsichtlich ihrer Acidität möglichst verschiedenen Substanzen gewonnen habe.

Hierbei habe ich derart verfahren, daß zunächst die zur Neutralisierung der Bodensäuren ungefähr erforderliche Menge Barytlauge ermittelt wurde. Zu diesem Zwecke gibt man zu der abgewogenen und in Wasser suspendierten Bodenprobe einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und läßt dann, unter gutem Umschütteln, aus der Bürette nach und nach so lange Barytlauge zufließen, bis eine deutlich erkennbare und andauernde Rotfärbung eintritt (bei schlecht sich absetzenden Substanzen macht man Tüpfelproben). Im vor-

Boden und angewandte Menge	Angewandt		Gefunden		Nach Tacke-Süchtung			
	Ba(OH) ₂ ccm ¹⁾	5% NH ₄ Cl ccm	Säure als CO ₂ %	Im Mittel	CO ₂ zurücktitriert g	CO ₂ frei- gemacht g	Säure als CO ₂ %	Im Mittel
1. Bleichsand, 30 g . .	10	2	0,1481	0,1495				
	10	2	0,1510		0,1221	0,0453	0,1501	0,1501
	10	2	0,1503		0,1221	0,0453	0,1501	
	10	2	0,1496					
2. Humoser Flottsand, 20 g	15	4	0,3345	0,3338				
	15	4	0,3425		0,1039	0,0633	0,3165	0,3260
	15	4	0,3305		0,1001	0,0671	0,3355	
	15	4	0,3180					
3. Buchenmörder, 5 g .	20	5	1,693	1,696				
	20	5	1,701		0,0830	0,0842	1,684	1,684
	20	5	1,700		0,0830	0,0842	1,684	
	20	5	1,690					
4. Cassler Braun, 2,5 g ²⁾	25	6	4,332	4,370				
	25	6	4,436		0,0583	0,1089	4,356	4,312
	25	6	4,228		0,0605	0,1067	4,268	
	25	6	4,416					

1) Titer der Barytlauge: 10 ccm = 22,30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄.

2) Ein anderes Präparat als das früher untersuchte.