

Die Ultrafeinfilter zeigen durchweg ein wenig besseres Resultat, doch ist die zur Filtration nötige Zeit zu lang, um Vorteile in bezug auf Zeitgewinnung zu erreichen, auch würden sich die Kosten, falls nicht sehr kleine Filter verwendet werden könnten, bedeutend höher stellen.

Die Cellafilter sind ebenfalls wie die Membranfilter in jeder Beziehung zu empfehlen, besonders, da auch organische Lösungsmittel durch diese zu filtrieren sind. Ein kleiner Nachteil für mehrere Filtrationen ist die geringere Haltbarkeit und die schwierigere Entfernung des Niederschlags von dem Filter. Falls es daher nur bei der Ausführung einer Filtration oder Analyse auf Schnelligkeit ankommt, so verascht man am besten das Filter noch feucht mit dem Niederschlag zusammen. Die Kosten sind, wenn man die für eine Analyse nach der alten Methode verwendete Zeit in Rechnung stellt, immer noch erheblich geringer.

Außer den Versuchen zwecks Zurückhaltung von Kieselsäure habe ich einige Vorversuche mit Humuskolloiden angestellt. Auch diese Humuskolloide werden fast ganz zurückgehalten. Eine braune Lösung hatte z. B. nach der Filtration durch ein 100-Sek.-Membranfilter nur einen ganz schwach gelblichen Schein.

Zum Schluß möchte ich noch einige Ausführungen betr. Abscheidung von Kieselsäure im allgemeinen sowie bei Verwendung mit Membranfiltern machen.

Ich habe gleichzeitig Versuche über die für die Untersuchung verwendeten Arbeitsgefäße angestellt. Die Kieselsäure aus den Filtraten wurde sowohl in der Porzellanschale als auch in der Platinschale abgeschieden. Die Ergebnisse waren dieselben, entgegengesetzt der Ansicht von Moldenhauer³⁾). Nach Moldenhauer wird in der Porzellanschale zu wenig Kieselsäure ge-

³⁾ Ztschr. analyt. Chem. 50, S. 754 [1911].

funden, weil sich die ausgeschiedene kolloidale Kieselsäure an der Oberfläche der Porzellanschale festsetzt und nicht entfernt werden kann.

Was das Unlöslichmachen der Kieselsäure angeht, so habe ich bei der Abscheidung der letzten geringen Mengen aus dem Filtrat bei Temperaturen von 110°, 120°, 130° kleine Differenzen von 0,01—0,02% im Durchschnitt festgestellt. Mehr Kieselsäure erhielt ich stets bei 130°. Die Temperaturen von 110°, 120° sind daher zum Unlöslichmachen, s. auch Stader⁴⁾, zu niedrig. Diese geringe Differenz fällt beim zweimaligen Eindampfen und Trocknen des salzauren Bodenauszuges mit dem Unlöslichen bei Anwendung von 50 g Trockensubstanz entsprechend Bodenmenge nicht im geringsten ins Gewicht, sie beweist lediglich nur, daß die Temperatur von 130° für die Abscheidung von Kieselsäure die beste ist.

Daß beim Trocknen des salzauren Auszuges und des Unlöslichen nach der alten Methode bei 130° durch freie Salzsäure zersetzbare Silicate entstehen, die bei der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure auch einen Teil ihrer Kieselsäure wieder in Lösung gehen lassen, habe ich nicht feststellen können.

Was nun die Verwendung von Membran-, Ultrafein-, Cellafiltern zum Erfassen von Kieselsäure in hochprozentigen Stoffen, wie z. B. Zement⁵⁾ oder Erzen, angeht, so müssen Versuche ergeben, wie weit hier eine Brauchbarkeit möglich ist. Es ist naturgemäß ein Unterschied, ob man in Böden mit nur 4% Kieselsäure oder in hochprozentigen Erzen eine Bestimmung der Kieselsäure vornimmt. Immerhin muß es auch hier möglich sein, durch gewisse Fällungsmethoden die Kieselsäure mit einem engporigen Filter zurückzuhalten. [A. 13.]

⁴⁾ Chemischer Ausschuß Stahl-Eisen 1926. Ber. Nr. 40, 47.

⁵⁾ Beim Zement ist dies inzwischen durch eine auf meine Anregung hin ausgeführte Arbeit bestätigt. Zement 1927, Nr. 13.

Vergleichende Untersuchung über die Säurebestimmung im Sauerfutter mittels der Wiegnerschen Methode und der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Von Dr. K. NEHRING.

Agrikultur-chemisches Institut der Universität Königsberg i. Pr.

(Eingeg. 10.

April 1927.)

Die Konservierung der Futtermittel mittels Einsäuerung hat in den letzten Jahren immer größeren Umfang angenommen. Zur Untersuchung und für die Beurteilung des hierbei erhaltenen Sauerfutters dient hauptsächlich das Verfahren von Wiegner und Magasanik¹⁾, bei dem die freien und gebundenen flüchtigen Fettsäuren durch Wasserdampfdestillation und die Milchsäure durch direkte Titration des wäßrigen Extraktes bestimmt werden. Vor kurzer Zeit nun hat H. Behrens²⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in der er vorschlägt, nur die Gesamtsäuren und außerdem die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung zu bestimmen.

Da uns von anderen Untersuchungen her die Wichtigkeit der Wasserstoffionenkonzentration für den Verlauf biologischer Prozesse bekannt war, gab uns diese Arbeit Veranlassung, unsere Untersuchungen auch auf dieses Gebiet auszudehnen mit der Absicht, ob es möglich wäre, auf diese Weise ein einfaches und schnelles Verfahren für die Beurteilung von Sauerfutter zu erhalten. Die Ergebnisse haben im allgemeinen die in der oben erwähnten Arbeit von Behrens entwickelten Anschauungen bestätigt.

¹⁾ Wiegner, Anleitung zum quantitativen agrikultur-chemischen Praktikum 1926, 254.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1350 [1926].

Die Beurteilung des Sauerfutters beruht auf dem Gehalt an den verschiedenen Fettsäuren. Man sucht bekanntlich die Gärungsvorgänge bei der Einsäuerung so zu leiten, daß nur Milchsäuregärung auftritt, während die Essigsäure-, und vor allem die Buttersäuregärung möglichst hintangehalten werden sollen, da eine Silage, die beträchtliche Mengen Buttersäure enthält, als verdorben bezeichnet werden muß. Betrachten wir die Zusammensetzung eines guten und eines schlechten Sauerfutters, wie die folgende

Tabelle 1

Nr.	Fruchtart	Beurteilung	Milch-	Essig-	Butter-	pH
			säure %	säure %	säure %	
2	Hafer-	gut	1,26	0,50	0,07	—
38	Erbsen- Gemenge	schlecht	0,09	0,26	1,29	1,19

zeigt, so sehen wir also die gute Probe durch einen hohen Gehalt an freier Milchsäure charakterisiert, während gebundene Essigsäure nur wenig und Butter- säure weder im freien noch gebundenen Zustand vorhanden sind. In der schlechten Probe dagegen ist der Gehalt an Milchsäure sehr stark abgesunken, der Gehalt

an Essigsäure und Buttersäure, und zwar besonders der gebundenen Säuren, stark angestiegen.

Die Wasserstoffionenkonzentration, der p_H -Wert einer Lösung, ist einmal stark abhängig von der Dissoziationskonstante K der vorhandenen Säure, und andererseits von dem Verhältnis der freien zu den Gesamtsäuren, da nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation einer Säure, d. h. also auch die H-Konzentration, beim Vorhandensein eines Salzes der Säure zurückgedrängt wird. Die Dissoziationskonstanten der drei Säuren sind die folgenden:

$$\begin{aligned} \text{Milchsäure} & . . . K = 0,0138 \\ \text{Essigsäure} & . . . K = 0,00180 \\ \text{Buttersäure} & . . . K = 0,00149. \end{aligned}$$

In guten Proben wird also die Wasserstoffionenkonzentration hauptsächlich durch den Gehalt an Milchsäure, deren Dissoziationskonstante beträchtlich größer ist als die der anderen Säuren, bedingt sein, während in den schlechten Proben der p_H -Wert vor allem von dem Verhältnis zwischen gebundener und freier Säure abhängen

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Fruchtart	Milch-säure %	Essig-säure frei %	geb. %	Butter-säure frei %	geb. %	Außere Beurteilung	p_H	gef. %	ber. %
1	Stoppelklee . . .	0,88	0,39	0,12	—	—	sehr gut	3,92	4,30	
2	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	1,26	0,50	0,07	—	—	" "	4,00	4,00	
3	Klee	1,32	0,62	0,12	—	—	" "	4,02	4,10	
4	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	1,48	0,51	0,13	—	—	" "	4,13	4,20	
5	Klee	1,24	0,48	0,17	—	—	gut "	4,15	4,40	
6	"	0,99	0,68	0,10	—	—	"	4,15	4,00	
7	"	1,03	0,66	0,11	—	—	"	4,15	4,05	
8	Hafer-Pel.-Gemenge	1,23	0,51	0,14	—	0,04	"	4,17	4,25	
9	Klee	0,99	0,73	0,11	—	—	"	4,18	4,00	
10	Stoppelklee . . .	0,53	0,25	0,05	—	—	"	4,18	4,15	
11	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	1,21	0,42	0,08	—	—	"	4,19	4,10	
12	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	1,43	0,52	0,14	—	—	"	4,19	4,25	
13	Klee	0,53	0,81	0,19	—	0,13	"	4,20	4,20	
14	Rübenblätter . . .	0,90	0,29	0,05	—	—	"	4,25	4,10	
15	"	0,66	0,42	0,04	—	—	"	4,28	3,80	
16	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	1,36	0,51	0,10	0,21	0,02	zieml. gut	4,28	4,15	
17	Rübenblätter . . .	0,79	0,29	0,04	—	—	gut	4,29	4,00	
18	"	0,75	0,31	0,02	0,02	0,03	"	4,31	3,60	
19	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	1,02	0,66	0,19	0,10	—	zieml. gut	4,31	4,26	
20	Klee	0,57	0,56	0,11	—	—	gut	4,33	4,10	
21	Rübenblätter . . .	0,67	0,38	0,07	0,09	0,09	zieml. gut	4,49	4,10	
22	Seradella . . .	0,95	0,29	0,16	—	0,02	gut	4,53	4,60	
23	Mais	0,39	0,56	0,35	0,05	0,09	mittel	4,56	4,60	
24	Grummel	0,33	0,71	0,41	0,06	0,06	"	4,56	4,60	
25	Wicken-Senf	0,48	0,54	0,33	—	0,10	"	4,61	4,60	
26	Klee	0,34	0,67	0,51	—	0,06	"	4,75	4,70	
27	Grummel	0,66	0,35	—	0,23	0,37	schlecht	4,81	4,95	
28	Wicken	0,25	0,24	0,67	0,52	1,02	"	4,82	5,30	
29	Klee-Mais	0,27	0,40	0,43	0,24	0,84	"	4,85	4,85	
30	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	0,25	0,41	0,41	0,43	0,33	"	4,85	4,80	
31	Klee	0,19	0,30	0,49	0,35	0,54	"	5,00	5,05	
32	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	0,23	0,44	0,54	0,10	0,44	"	5,10	5,00	
33	Klee	0,22	0,16	0,48	0,69	1,50	sehr schlecht	5,20	5,30	
34	"	0,13	0,11	0,47	0,68	1,53	"	5,21	5,45	
35	Grummel	0,26	0,13	0,47	0,33	0,87	"	5,24	5,40	
36	Roggen-Sera-della	0,30	0,22	0,38	0,34	1,32	"	5,28	5,15	
37	Rotklee ungehäckstelt	0,38	0,20	0,76	0,10	0,56	"	5,32	5,40	
38	Wicken	0,23	0,18	0,39	0,05	1,47	"	5,38	5,15	
39	Hafer-Erbsen-Gemenge . . .	0,09	0,26	1,09	0,29	1,19	"	5,41	5,40	

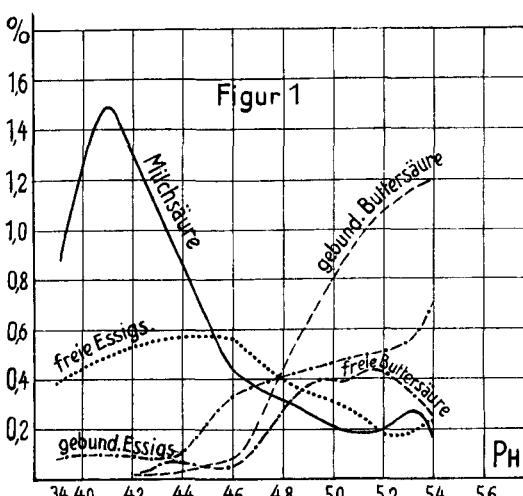
wird. Der p_H -Wert muß also von der Zusammensetzung der Proben abhängig sein, und umgekehrt müßte uns die Bestimmung des p_H einen gewissen Rückschluß auf die Zusammensetzung der Proben gestatten.

Um dies nachzuprüfen, wurde eine Reihe von Silageproben nach dem Wiegner'schen Verfahren untersucht und gleichzeitig der p_H -Wert des Extraktes bestimmt³⁾; außerdem wurde gleichzeitig der p_H -Wert nach der in der obenerwähnten Arbeit von Behrens angegebenen Methode aus dem Gehalt an freier und gebundener Essigsäure berechnet. Über die Ergebnisse geben die Tabellen 2 und 3 Aufschluß.

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Fruchtart	Milch-säure %	Essig-säure frei %	geb. %	Butter-säure frei %	geb. %	Außere Beurteilung	p_H	gef. %	ber. %
1	Klee	1,05	0,47	0,08	—	—	gut	4,18	4,05	
2	"	0,96	0,47	0,09	—	—	"	4,30	4,10	
3	"	0,53	0,55	0,19	—	—	"	4,44	4,35	
4	"	0,43	0,60	0,32	—	0,07	"	4,56	4,55	
5	"	0,39	0,51	0,37	—	—	"	4,58	4,70	
6	"	0,37	0,57	0,23	—	—	"	4,64	4,60	
7	"	0,58	0,50	0,33	—	—	"	4,68	4,65	
8	"	0,35	0,48	0,38	0,16	0,02	zieml. gut	4,75	4,75	
9	"	0,32	0,52	0,58	0,02	0,07	"	4,81	4,90	
10	"	0,18	0,25	0,55	0,50	0,85	schlecht	4,96	5,15	
11	"	0,16	0,30	0,71	0,39	0,53	"	4,97	5,20	
12	"	0,31	0,33	0,40	0,35	0,45	"	5,04	4,90	
13	"	0,06	0,13	0,29	0,46	0,75	"	5,19	5,20	
14	"	0,17	0,27	0,70	0,25	0,51	"	5,20	5,20	

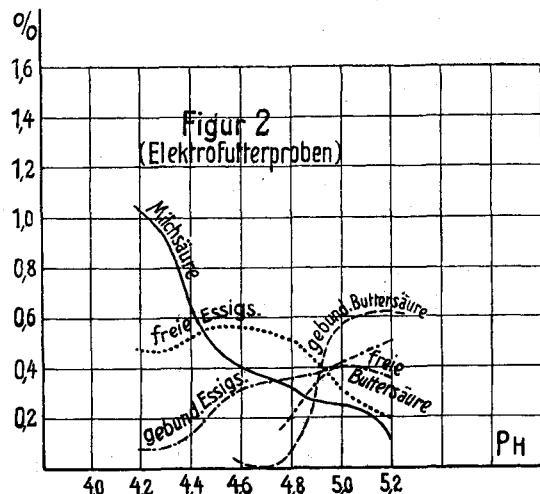
Tabelle 2 zeigt eine Anzahl von Proben von Sauerfuttern, die nach dem Kaltsäuerungsverfahren von Völtz hergestellt worden sind, Tabelle 2 von Silagen, die nach dem Elektroverfahren eingesäuert wurden. Proben vom Warmsäuerungsverfahren standen uns leider nicht zur Verfügung. Um den Einfluß der verschiedenen Säuren besser zeigen zu können, wurden die erhaltenen Zahlen (resp. Mittelwerte aus diesen) graphisch in Kurven in die folgenden Figuren 1 und 2 eingetragen.



Aus den Tabellen und den Kurven, welch letztere uns gleichzeitig ein anschauliches Bild von dem Verlauf der Gärungsvorgänge bei guten und schlechten Sauerfuttern liefern, ergibt sich eine eindeutige Beziehung zwischen p_H und der Güte resp. der Zusammensetzung der Proben. Mit dem Zurückgehen der Milchsäure geht im allgemeinen, wie auch theoretisch zu erwarten, die

³⁾ Die Bestimmung des p_H wurde mittels der Chinhydrontypenmethode vorgenommen.

Wasserstoffionenkonzentration zurück, ebenso dann mit dem Zunehmen der gebundenen Säuren. — Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten von p_H ist eine gute in Anbetracht der wohl nur zum Teil richtigen Annahme, daß die gebundenen Säuren als Salze vorkommen und daher völlig dissoziert sind.



Die Kaltsilageproben mit einem p_H unter 4,25 sind fast immer gänzlich frei von Buttersäure, bei einem p_H bis zu 4,75 sind auch nur geringe Mengen Buttersäure vorhanden, die praktisch wenig von Bedeutung sind; jedoch ist hier schon der Gehalt an Essigsäure, an freier wie vor allem auch an gebundener, angestiegen. Ist das p_H über 4,80 gestiegen, so treten größere Mengen Buttersäure auf, die bei steigendem p_H immer mehr zunehmen. Diese Proben sind alle als schlecht resp. ver-

dorben zu bezeichnen. Es liegt hier also eine ziemlich scharfe Trennung zwischen den guten und den schlechten Proben. Ähnlich liegen die Beziehungen beim Elektrofutter, nur daß hier die Grenzen etwas verschoben sind.

Die Bestimmung des p_H gibt uns also ein schnelles und einfaches Mittel an die Hand, die Güte eines Sauerfutters zu beurteilen und bis zu einem gewissen Grade auf die ungefähre Zusammensetzung zu schließen; sie gestattet uns, aus einer größeren Anzahl von Proben schnell die verdächtigen herauszufinden. Sauerfutterproben (vom Kaltsilageverfahren) mit einem p_H unter 4,5 sind also gut, mit einem p_H zwischen 4,5—4,7 als ziemlich gut bis mittel anzusprechen, während solche mit einem p_H über 4,8 als schlecht resp. verdorben anzusehen sind. Bei Elektrofutter erstreckt sich die Grenze der guten Proben bis etwa 4,7, während die schlechten bei zirka 4,9 anfangen. Die letzteren Zahlen bedürfen jedoch noch einer weiteren Bestätigung, da uns vom Elektrofutter nur eine beschränkte Anzahl von Proben zur Verfügung stand. Inwieweit diese Zahlen auch für Silagen gelten, die nach dem Warmsäuerungsverfahren hergestellt sind, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden, ebenso auch, ob die Art des ensilierten Futters von Einfluß hierauf ist, worauf bis zu einem gewissen Grade die erhaltenen Zahlen hindeuten scheinen.

Es sei hier ausdrücklich vermerkt, daß die in den Tabellen angegebenen Zahlen kein Kriterium für die Güte und die Brauchbarkeit der beiden angegebenen Verfahren bilden sollen, sondern es kam uns nur auf eine möglichst große Verschiedenheit der Proben an, um damit unsere Untersuchungen durchführen zu können.

[A. 47.]

Diffusion wasserlöslicher Stoffe in imprägnierten Hölzern.

Von Ing. R. Nowotny, Wien.

(Eingeg. am 13. Dezember 1926.)

Wenn Hölzer mit antiseptischen Flüssigkeiten getränkt werden, haben folgende Faktoren wesentlichen Einfluß auf den angestrebten Erfolg: Die Menge des zugeführten Pilzgiftes, bezogen auf die Raumeinheit des zu schützenden Holzes, die sich hieraus ergebende antiseptische Kraft und die Art der Verteilung des Imprägnierungsstoffs in demselben, die durch die Tiefe der Imprägnierung und ihre Gleichmäßigkeit bestimmt wird. Daraus ergibt sich für den Verbraucher von selbst die Forderung, die Ausbreitung des Imprägnierungsmittels bei der Erzeugung und Übernahme der Hölzer zu überprüfen. Das kann bei färbenden Tränkungsflüssigkeiten durch bloßen Augenschein und bei farblosen Lösungen durch Zuhilfenahme von passenden chemischen Reagenzien geschehen. Hier taucht nun die Frage auf, ob der Zeitpunkt, wann eine solche Prüfung nach der Tränkung ausgeführt wird, für das Prüfungsergebnis gleichgültig ist, ob man sonach dasselbe Tränkungsbild erhält, wenn die Untersuchung gleich nach der Imprägnierung oder erst später, nachdem die Hölzer etwa schon monatelang im Stapel gelagert hatten, vorgenommen wird.

Ich will hier nur auf die Verhältnisse bei Verwendung von wasserlöslichen Imprägnierungsstoffen eingehen. Wenn man von der nur noch selten angewendeten Imprägnierung nach der Saftverdrängungsmethode von Boucherie absieht, kommen hier zwei Verfahren in Betracht: Die Kessel- und die Trogtränkung. Die Frage lautet hier so: Sind die Tränkungsbilder, die man bald nach dem Herausnehmen von imprägnierten Hölzern aus dem Druckkessel oder aus dem Tränkungstroge fest-

stellen kann, schon endgültig, ist die Verteilung der Tränkflüssigkeit schon ganz abgeschlossen, wenn der Druck auf die dem Holze einzuverleibende Flüssigkeit aufgehoben wird, oder das eingelaugte Holz nicht mehr mit der Tränkungslösung im Troge in Berührung ist?

Die einschlägige Literatur liefert nur wenige Anhaltspunkte zur Beurteilung dieser Verhältnisse. Nach Bodmar¹⁾ ergab sich aus der Untersuchung von Eichenschwellen, die mit Zinkchlorid getränkt worden waren, daß nach mehreren Jahren im Kernholze deselben mehr vom Imprägnierungsmittel vorhanden war, als in den äußeren Holzschichten; seiner Meinung nach konnte ein Teil des Chlorzinks aus den letzteren infolge der Durchnäszung des Holzes tiefer in den Kern eingedrungen sein.

Eine Untersuchung zur Lösung dieser Frage ist vor längerer Zeit im staatlichen Forest Service der Vereinigten Staaten von Nordamerika durchgeführt worden²⁾. Im Zuge umfangreicher Versuche über die Imprägnierung von Bahnschwellen mit Zinkchlorid wurde die Verteilung dieses Mittels in Schwällen unmittelbar nach der Tränkung und dann nach Ablauf mehrerer Monate durch quantitative Analysen untersucht. Sherefsee zieht aus den gefundenen Analyseergebnissen den Schluß, daß im Holze keine

¹⁾ Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis. Von Dr. Bub-Bodmar u. Tilger, Berlin 1922, S. 640.

²⁾ W. F. Sherefsee. The seasoning and preservative treatment of hemlock and tamarack cross-ties. For. Serv. Circ. 132, [1908].