

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft mit Hilfe von $p_H$ -Messungen<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr.-Ing. YRJÖ KAUKO, Propädeut.  
Chemisches Institut der Universität Helsingfors, Finnland.

(Eingeg. 11. Dezember 1933.)

Der Verfasser hat in einem Aufsatz<sup>2)</sup> das System Base-Kohlensäure-Wasser mathematisch und graphisch behandelt und u. a. das Verhalten dieses Systems in Abb. 1 wiedergegeben.

Auf die eine Achse ist die Gesamtkohlensäure ( $p$ ) der Lösung in Molen per Liter und auf die andere Achse der negative Logarithmus der H-Ionenaktivität ( $p_H$ ) der

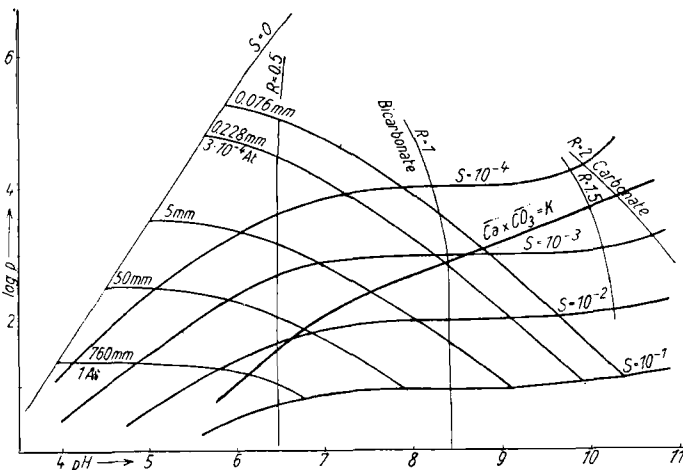


Abb. 1.

Lösung aufgetragen; für verschiedene Basizitäten ( $s$ ) der Lösung wie für verschiedene  $\text{CO}_2$ -Drucke ( $P$ ) des Systems sind Linien gezogen, außerdem Linien für die konstanten Verhältnisse:

$$R = \frac{s}{p} = 2 \quad \text{und} \quad R = \frac{s}{p} = 1,$$

die also den Carbonat- bzw. Bicarbonatlösungen entsprechen.

Wenn wir jetzt durch eine Natriumbicarbonatlösung  $\text{CO}_2$ -haltige Luft durchleiten, so bewegt sich der Zustandspunkt des Systems längs einer bestimmten  $s$ -Kurve bis zum Schnittpunkte mit der entsprechenden  $P$ -Kurve. Zu jedem Punkt gehört ein ganz bestimmter  $p_H$ -Wert des Systems. Und umgekehrt, wenn wir eine Lösung von konstanter Basizität, z. B.  $s = 10^{-3}$  anwenden, so gehört zu jedem  $p_H$ -Wert des Systems ein ganz bestimmter Druck der gasförmigen Kohlensäure.

Auf einem bestimmten  $p_H$ -Gebiete verlaufen die  $s$ -Kurven für z. B.  $s = 10^{-3}$  der  $p_H$ -Achse beinahe parallel, so daß der  $\text{CO}_2$ -Gehalt ( $p$ ) des Systems bei verschiedenem  $\text{CO}_2$ -Druck beinahe unverändert bleibt. Daraus folgt, daß, wenn eine Luft- $\text{CO}_2$ -Mischung durch die Lösung geleitet wird, zur Herstellung des Gleichgewichtes zwischen gasförmiger und flüssiger Phase sehr wenig Kohlensäure aus der gasförmigen in die flüssige Phase übergeht. Es folgt daraus ferner, daß die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen sehr schnell erfolgen wird und daß kleine Gasmengen zur Herstellung des Gleichgewichtes genügen.

Es hat sich dann auch experimentell feststellen lassen, daß bei Verwendung von etwa 10 cm<sup>3</sup> Bicarbonatlösung

<sup>1)</sup> Yrjö Kauko, Das Bestimmen der Kohlensäure in der Luft. (Vorläufige Mitteilung.) Act. chem. Fennica B. V, 1932.

<sup>2)</sup> Yrjö Kauko, Mathematische und graphische Behandlung des Gleichgewichtes Base-Kohlensäure-Wasser in verdünnten Lösungen, Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. 39, Nr. 1 [1934].

das Gleichgewicht in 3–5 min mit einer Gasmenge von etwa 200 cm<sup>3</sup> zu erreichen ist.

Die Genauigkeit dieser  $\text{CO}_2$ -Bestimmung in Luft läßt sich an Hand der theoretisch abgeleiteten Gleichungen prüfen.

Verfasser hat in der zitierten Arbeit unter Annahme vollständiger Dissoziation der Bicarbonate und Carbonate und mit Hilfe der bekannten Gleichgewichtsgleichungen der Kohlensäure folgende Formel abgeleitet:

$$1. \quad \frac{K_s}{K_o} = \frac{r^2 (s + a_1)}{P (2K_3 + r)},$$

$$K_s = \frac{\bar{H} \cdot \bar{\text{HCO}}_3'}{\bar{\text{CO}}_2} \quad (\text{Die erste scheinbare Dissoziationskonstante der Kohlensäure}),$$

$$K_o = \frac{\bar{\text{CO}}_{2g}}{\bar{\text{CO}}_{2L}} \quad (\text{Die Konstante des Gleichgewichtes zwischen dem gasförmigen (g) und gelösten (L)  $\text{CO}_2$ }),$$

$$K_3 = \frac{\bar{H} \cdot \bar{\text{CO}}_3''}{\bar{\text{HCO}}_3'} \quad (\text{Die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure}),$$

worin  $r = \bar{H}'$ ,  $s = \bar{\text{Na}}'$  (Basizität),  $a_1 = \bar{H}' - \bar{\text{OH}}'$ ,  $P = \bar{\text{CO}}_{2g}$  (Druck der Kohlensäure) bedeuten. Die Bezeichnungen  $\bar{H}'$ ,  $\bar{\text{HCO}}_3'$  usw. bedeuten die Konzentrationen der entsprechenden chemischen Individuen. Die Konstanten  $K_o$ ,  $K_s$  und  $K_3$  beziehen sich also auf Konzentrationen, nur  $K_o$  enthält den Druck der Kohlensäure.

Da nun  $K_3$  der Größenordnung nach  $10^{-11}$  ist, und wenn wir uns nur auf solche Fälle beschränken, in denen  $\bar{H}' > 10^{-8}$  ist, so können wir schreiben:

$$2. \quad \frac{K_s}{K_o} = \frac{r (s + a_1)}{P}$$

$K_s$  und  $K_o$ , die sich auf die molaren Konzentrationen beziehen, können durch die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $k_s$  und  $k_o$  auf Grund der folgenden Gleichungen ausgedrückt werden<sup>3)</sup>:

$$K_o = f_o \cdot k_o$$

$$K_s = \frac{f_o}{f_1 \cdot f_3} \cdot \frac{p'}{p_o'} \cdot k_s$$

$$\bar{\text{CO}}_{2L} = f_o \cdot \bar{\text{CO}}_{2L}$$

$$\bar{H}' = f_1 \cdot \bar{H}'$$

$$\bar{\text{HCO}}_3' = f_3 \cdot \bar{\text{HCO}}_3',$$

wenn  $\bar{\text{CO}}_{2L}$ ,  $\bar{H}'$  usw. die Aktivitäten und  $f_o$ ,  $f_1$  usw. die Aktivitätskoeffizienten bedeuten. Da weiter  $p'$  und  $p_o'$  die Dampfdrücke der Lösung und des reinen Wassers bedeuten, so sind sie in verdünnten Lösungen gleich groß, und wir erhalten durch Einsetzen der obigen Ausdrücke in die Gleichung 2:

$$3. \quad \frac{K_s}{K_o} = \frac{s + a_1}{P} \cdot f_3 \cdot \bar{H}' \quad \text{oder:}$$

$$\frac{K_s}{K_o} = \frac{\bar{\text{Na}}' + \bar{H}' - \bar{\text{OH}}'}{P} \cdot f_3 \cdot \bar{H}' \quad \text{oder auch:}$$

$$p_H = -\log \bar{H}' = \log k_o - \log k_s + \log f_3 + \log (s + a_1) - \log P$$

und

$$4. \quad \log P = \log \bar{H}' + [\log f_3 + \log (s + a_1)] + (\log k_o - \log k_s).$$

Die Gleichung 4 läßt sich graphisch als eine gerade Linie darstellen, wenn auf die eine Achse ( $-\log \bar{H}'$ ) und auf die andere ( $-\log P$ ) aufgetragen wird. Bei großen  $P$ -Werten (1 at) kann allerdings  $a_1$  neben  $s$  nicht vernachlässigt werden, weil

<sup>3)</sup> Yrjö Kauko, Das Berechnen des  $p_H$  der gesättigten Calciumcarbonatlösungen, Maataloustieteellinen Aikakauslehti (Zeitschrift der Agrikulturwissenschaftlichen Gesellschaft in Finnland), Heft 4 [1933].

die erstgenannte Größe der Größenordnung  $10^{-5}$  ist, aber der Logarithmus von  $P$  wird doch nur um 0,006 größer, so daß dieser Betrag innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Da die Meßgenauigkeit ohne ganz besondere Maßnahmen nicht über  $\Delta p_H = \pm 0,014$  geht, so haben wir in der graphischen Darstellung die Skala für die Logarithmen so gewählt, daß 1 mm = 0,01 entspricht.

Die in der Gleichung 4 vorkommenden Konstanten haben folgende Werte:

Temp.	$\log k_s^6)$	$(-\log k_0)$ $\log c_0^6)$	$\log f_3^7)$	$\log s$
25°	-6,463	-1,467	-0,016	-3
18°	-6,505	-1,379	-0,016	-3

Hierin bedeutet  $c_0$  die Löslichkeit von  $CO_2$  in Wasser bei dem Drucke von 1 at.  $f_3$  wird mit Hilfe der Theorie von *Debye-Hückel* berechnet.

Wenn diese Werte in die Gleichung 4 eingesetzt werden, so wird erhalten:

$$\begin{aligned} \text{bei } 25^\circ & \log P = 4,914 + \log \bar{H} \text{ und} \\ \text{bei } 18^\circ & \log P = 4,868 + \log \bar{H}. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen stellen zwei parallele Linien dar, die die  $p_H$ -Achse mit einem Abstände 0,046 voneinander schneiden. —

Die Anwendung der *Debye-Hückelschen* Theorie auf Lösungen, die konzentrierter sind als  $10^{-3}$  Mol/l, ist nicht ohne weiteres erlaubt. Wir haben deswegen in solchen Fällen von dem Berechnen der Gleichung für die Abhängigkeit des  $\log p$  von  $\log \bar{H}$  Abstand genommen und wollen uns nur mit den experimentellen Werten begnügen. —

Wenn die Luft z. B. 10% Kohlensäure enthält, so wird  $CO_2$  mit der Genauigkeit:  $\pm 0,23\%$  (vgl. Ableit. Fußnote), bezogen auf die  $CO_2$ -haltige Luft, bestimmt. Wenn die Luft aber nur 0,03%  $CO_2$  enthält, so ist die Genauigkeit:  $\pm 0,0007\%$ , bezogen auf die  $CO_2$ -haltige Luft.

Da die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft bei geringem  $CO_2$ -Gehalte umständlich und unsicher ist, so kann diese Methode gerade in diesem Falle vorteilhaft angewandt werden.

Es kamen Bicarbonatlösungen<sup>8)</sup> von der Konzentration  $s = 10^{-3}$  Mol/l zur Anwendung. Die Lösung wurde

<sup>4)</sup> Aus der Abb. 1 läßt sich entnehmen, daß, wenn  $10^{-1}$  at  $> P \geq 3 \cdot 10^{-4}$  at ist, so ist  $6 < p_H < 8,3$ .

Wenn wir also eine Bicarbonatlösung von der Konzentration  $s = 10^{-3}$  Mol/l anwenden, so kann  $a_1$  auf diesem Gebiete neben  $s$  in dem Ausdrucke 4 vernachlässigt werden. Die Klammerausdrücke sind folglich konstant. Es kann geschrieben werden:

$$\log P = \log \bar{H} + \text{konst.}$$

Die Genauigkeit der  $P$ -Bestimmung hängt also von der Genauigkeit der  $p_H$ -Bestimmung ab:  $d \cdot \log P = d \cdot \log \bar{H}$ , oder auch:  $d \ln P = 2,3 \cdot d \cdot \log \bar{H}$  und folglich:

$$\frac{dP}{P} = 2,3 d \cdot \log \bar{H}.$$

Wenn die Aktivität der  $H$ -Ionen mit der Genauigkeit:  $\Delta p_H = \pm 0,01$  bestimmt werden kann, so wird der  $CO_2$ -Druck mit der Genauigkeit:  $\pm 2,3\%$  ermittelt.

<sup>5)</sup> *Yrjö Kauko*, Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstanten des Kohlensäuregleichgewichtes, Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. 39, Nr. 3 [1934].

<sup>6)</sup> *Chr. Bohr*, Ann. Physik Chem., Neue Folge, 68, 500 [1899].

<sup>7)</sup> *W. Mansfield Clark*, The determination of hydrogen ions 1928, 500.

<sup>8)</sup> Der Zusammenhang zwischen dem  $CO_2$ -Druck und der  $H$ -Ionenkonzentration der verdünnten Bicarbonatlösungen ist bereits von *Haas* (Science [N. S.] 44, 105 [1916]), *Higgins* und *Marriot* (Journ. Amer. chem. Soc. 39, 68 [1917]) und *McClendon* (Journ. biol. Chemistry 30, 265 [1917]) studiert worden. Diese Untersuchungen haben den praktischen Zweck, den  $CO_2$ -Gehalt der Luft colorimetrisch zu bestimmen. *Higgins* und *Marriot* führen die Bestimmung derart aus, daß sie solche Pufferlösungen empirisch herstellen, die dieselben  $H$ -Ionenkonzentrationen

aus dem käuflichen Carbonat hergestellt und die Basizität derselben titrimetrisch kontrolliert bzw. auf  $10^{-3}$  Mol/l genau eingestellt.

Die Luft-Kohlensäure-Mischungen wurden in Stahlbomben komprimiert und gewichtsanalytisch bestimmt. Bei Mischungen mit sehr wenig  $CO_2$  wurde derart verfahren, daß die Gasmischungen durch in flüssige Luft eingetauchte, lange Glasrohrspiralen geleitet wurden, wobei sich  $CO_2$  quantitativ kondensierte. Danach wurden die Kühlbäder langsam entfernt und die dabei verdampfende Kohlensäure in Kalilauge absorbiert und ausgewogen<sup>9)</sup>.

Die  $p_H$ -Bestimmungen wurden mit Hilfe von Chinhydron und der *Veibelschen* Lösung ausgeführt. Es wurde also Luft, die  $O_2$  enthielt, durch die Lösung geleitet; dabei konnte sich das Chinhydron oxydieren und der Sauerstoff auf die Einstellung des Potentials störend wirken. Deshalb ist das Gas zuerst ohne Chinhydron durch die Lösung geleitet und erst nach Sättigung mit  $CO_2$  Chinhydron zugesetzt worden. Wegen der zweiten möglichen Fehlerquelle sind die Messungen erst 1–2 min nach Aufhören des Gasdurchleitens gemacht worden. Wir haben bei Wiederholung der Versuche genau gleiche Werte erhalten; trotzdem sind Kontrollversuche ausgeführt worden derart, daß mit Hilfe von Pufferlösungen, deren  $p_H$  noch potentiometrisch kontrolliert wurde, der  $p_H$ -Wert der Bicarbonatlösungen auch colorimetrisch bestimmt wurde. Die potentiometrisch und colorimetrisch ermittelten  $p_H$ -Werte stimmten ganz genau überein, so daß der Luftsauerstoff bei unserer Arbeitsweise keine Störungen verursachen kann.

Es wurden auf diese Weise folgende Messungen ausgeführt:

Bei der colorimetrischen  $p_H$ -Bestimmung wurden z. B. folgende Pufferlösungen verwandt:

	$p_H$	$p_H$ gemessen
I. $\left[ 75 \text{ cm}^3 \frac{KH_2PO_4}{15} + 175 \text{ cm}^3 \frac{Na_2HPO_4}{15} \right]$	18° 7,17	25° 7,22
II. $\left[ 50 \text{ cm}^3 \frac{KH_2PO_4}{15} + 200 \text{ cm}^3 \frac{Na_2HPO_4}{15} \right]$	7,38	7,44

mit 0,3%iger Metanitrophenollösung als Indikator (5 cm<sup>3</sup> auf 100 cm<sup>3</sup> der Lösung) und

	$p_H$	$p_H$ gemessen mit $H_2$ und Veib. Lös.
III. $\left. \begin{array}{l} 43 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} KH_2PO_4 \\ 57 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Borax} \end{array} \right\}$	8,2	8,23

Für diese Pufferlösung wurde außerdem bestimmt, daß eine Differenz im  $p_H$  von:  $\Delta p_H = 0,27$  im Colorimeter einer Säulendifferenz von 41 mm entspricht.

Die zu untersuchende Lösung wurde mit Hilfe des Colorimeters von *Dubosque* mit diesen Pufferlösungen verglichen und das  $p_H$  durch geradlinige Interpolation zwischen den  $p_H$ -Werten der angrenzenden Pufferlösungen interpoliert und die Salzkorrektion nach *Kolthoff*<sup>10)</sup> berücksichtigt.

trationen haben, solche  $NaHCO_3$ -Lösungen, die bestimmte Basizitäten, z. B.  $s = 10^{-3}$  oder  $10^{-2}$  haben und die mit verschiedenen  $CO_2$  + Luft-Mischungen im Gleichgewichte stehen. Die Arbeit von *McClendon* ist ähnlich, doch bezeichnet er selbst seine Versuche als Vorversuche.

Ohne Kenntnis dieser Arbeiten hatte Verfasser seine diesbezüglichen Versuche angestellt.

<sup>9)</sup> *Yrjö Kauko*, Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstanten des Kohlensäuregleichgewichtes, l. c.

<sup>10)</sup> *J. K. Kolthoff*, Base-Säure-Indikatoren, 1932, S. 252 und 262.

CO <sub>2</sub> -Gehalt der Luft in %	10 <sup>-3</sup> mol. NaHCO <sub>3</sub> -Lösung			
	Bicarb. EMK Millivolt 25°	18°	pH	
100	161,5	153,5	4,91	4,84
71,7	167	159,5	5,01	4,95
0,09	314	303,5	7,50	7,44
0,09				7,42 a)
10 <sup>-2</sup> mol. NaHCO <sub>3</sub> -Lösung				
100	220	212	5,81	5,76
71,7	227	218	5,92	5,86
0,09	359	357,5	8,16	8,28
0,09				8,37 a)

a) Colorimetrisch bestimmt.

Die beiden Versuchsserien geben in der graphischen Darstellung (Abb. 2 u. 3) gerade Linien, die miteinander

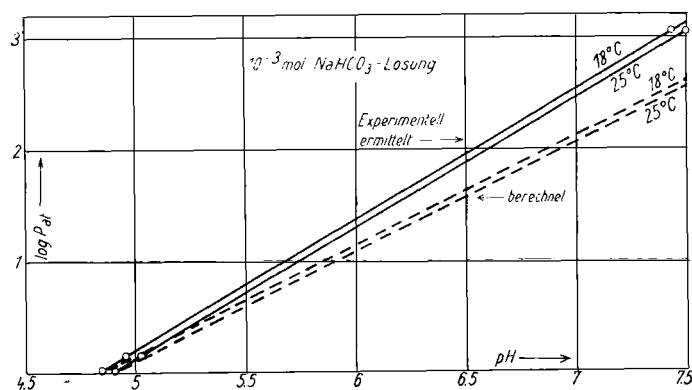


Abb. 2.

beinahe parallel verlaufen. Den Geraden entsprechen folgende Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei } 25^\circ \quad 0,86 \log P = 4,89 + \log \bar{H}^- \\ \text{bei } 18^\circ \quad 0,86 \log P = 4,82 + \log \bar{H}^- \end{array} \right\} \text{ für } 10^{-3} \text{ mol. NaHCO}_3\text{-Lösung}$$

und

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei } 25^\circ \quad 0,83 \log P = 5,80 + \log \bar{H}^- \\ \text{bei } 18^\circ \quad 0,83 \log P = 5,74 + \log \bar{H}^- \end{array} \right\} \text{ für } 10^{-2} \text{ mol. NaHCO}_3\text{-Lösung}$$

Die experimentell von uns ermittelten Punkte ( $\log P$ ,  $\log \bar{H}^-$ )<sup>11)</sup> je einer Versuchsserie liegen wohl auf einer Geraden, aber diese Gerade fällt nicht mit der Hilfe der Gleichgewichtskonstanten der Kohlensäure berechneten Geraden zusammen, verläuft auch nicht parallel zu ihr.

In der Abb. 2 haben wir die verschiedenen experimentell ermittelten und die theoretischen Geraden neben-

<sup>11)</sup> Nachdem diese unsere Untersuchung bereits beendet war, erschien eine Arbeit von *Wilson, Orcutt und Peterson* (Determination of carbon dioxide in gas mixtures. A potentiometric method., Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. 4, 357 [1932]), in der die Verfasser die H-Ionenaktivität einer Bicarbonatlösung ( $s = 10^{-3}$ ), die mit CO<sub>2</sub>-haltiger Luft im Gleichgewicht steht, potentiometrisch mit Hilfe einer Glaselektrode bestimmen. Der Zusammenhang zwischen  $\log P$  und  $\log \bar{H}^-$  wird auch jetzt graphisch durch eine Gerade dargestellt, die durch die folgende Gleichung definiert wird:

Bei 25°:  $\text{pH} = 7,67 - \log P$ , in der  $P$  in mm Hg angegeben wird. Wir haben die Gleichung derart umgeformt, daß  $P$  in Atmosphären gemessen wird, und man erhält:

$$\text{Bei } 25^\circ: \log P = 4,79 + \log \bar{H}^-$$

Diese Verfasser haben auch die bereits erwähnte Arbeit von *Higgins und Marriot* weiterbearbeitet, indem sie aus deren experimentellen Angaben die Abhängigkeit zwischen  $\log P$  und  $\log \bar{H}^-$  berechnen, und es wird die folgende Gleichung abgeleitet:

$$\text{Bei } 20\text{--}25^\circ: 0,89 \log P = 4,86 + \log \bar{H}^-$$

Und auch aus den Vorversuchen von *McClendon*, l. c., leiten sie ab, daß  $\log P$  einen Faktor von etwa 0,8 haben muß.

einandergestellt, und wir müssen feststellen, daß die Meßergebnisse voneinander und von der Theorie abweichen. Wir haben außerdem eine Serie (5 verschiedene Gasmischungen) von Versuchen angestellt, in denen die ermittelten Punkte auf der Geraden:

$$\text{Bei } 25^\circ: 0,83 \log P = 4,81 + \log \bar{H}^-$$

lagen. Diese Messungen hatten wir aber nur mittels der Kalomelektrode ohne gleichzeitige Kontrolle der Vergleichslösungen angestellt. Die Messungen waren um eine bestimmte Millivoltzahl falsch und diesem entsprechend hatte sich die Gerade verschoben.

Da nun die Messungen mit kleinem CO<sub>2</sub>-Druck für den Verlauf der Geraden maßgebend sind, so haben wir eine Lösung von  $s = 10^{-3}$  Mol/l und eine andere von 0,001 mol. NaHCO<sub>3</sub> + 0,099 n KCl ( $\mu = 10^{-1}$ ) hergestellt

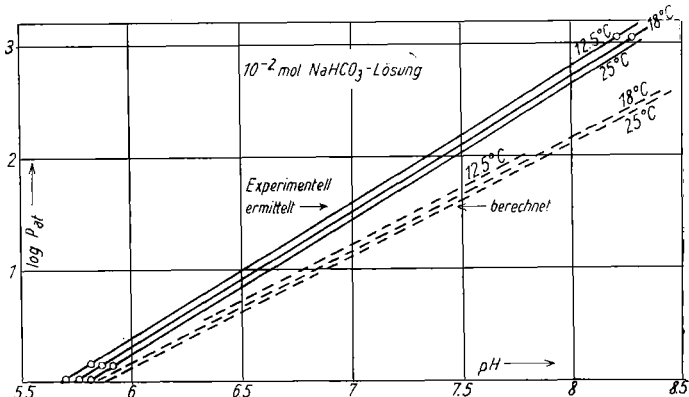


Abb. 3.

und das  $\text{pH}$  in beiden colorimetrisch und potentiometrisch bestimmt. Es hat sich dabei ergeben:

	10 <sup>-3</sup> mol. NaHCO <sub>3</sub> -Lösung $\mu = 10^{-3}$	10 <sup>-3</sup> mol. NaHCO <sub>3</sub> -Lösung + 0,099 n-KCl $\mu = 10^{-1}$	
pH	7,33	7,26	potentiometrisch
pH	7,37	7,26	colorimetrisch

Die potentiometrischen und colorimetrischen Messungen stimmen gut überein, so daß die potentiometrischen Messungen sich nicht durch den Luftsauerstoff haben beeinflussen lassen.

Die Versuchsergebnisse von *Higgins-Marriot*, von *McClendon* und von uns stimmen insofern überein, daß sie der  $\log P - \log \bar{H}^-$ -Geraden einen steileren Verlauf geben als der Theorie entspricht. Dieses müßte so gedeutet werden, daß die CO<sub>2</sub>-Absorption von einer NaHCO<sub>3</sub>-haltigen Lösung nach einem von dem *Henryschen* Gesetze abweichenden Gesetz geschieht. Diese Abweichung kommt allerdings erst bei sehr verdünnten CO<sub>2</sub>-Lösungen zum Vorschein. Damit stehen aber die Versuche von *Wilson, Orcutt und Peterson* im Widerspruch. Diese Tatsache wird von uns weiter studiert werden. Doch von dem Standpunkte der praktischen Ausführung der CO<sub>2</sub>-Bestimmung in der Luft dürften unsere übereinstimmenden colorimetrischen und potentiometrischen Messungen, die noch von den Versuchen von *McClendon* und von denjenigen von *Higgins* und *Marriot* unterstützt werden, so weit zuverlässig sein, daß sie den praktischen CO<sub>2</sub>-Bestimmungen in Luft als Grundlage dienen können. Die praktische CO<sub>2</sub>-Bestimmung in Luft kann also derart ausgeführt werden, daß durch eine NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, die genau 10<sup>-3</sup> Mol/l Na-Ionen enthält, die zu untersuchende Luft 5–10 min hindurchgeleitet und dann das  $\text{pH}$  der Lösung bestimmt wird. Der Kohlensäuregehalt berechnet sich dann aus den folgenden Gleichungen:

$$\text{bei } 25^\circ: 0,86 \log P = 4,89 + \log \bar{H}^-$$

$$\text{bei } 18^\circ: 0,86 \log P = 4,82 + \log \bar{H}^-$$

Die Meßgenauigkeit der  $p_H$ -Bestimmung kann bei den potentiometrischen und bei den genaueren colorimetrischen Methoden den Wert  $\pm 0,01$  erreichen. Dagegen ist der absolute Wert von  $p_H$  sehr schwer anzugeben, da schon der  $p_H$ -Wert der Bezugslösungen — ganz besonders bei verschiedenen Temperaturen — unsicher ist<sup>12)</sup>. Bei Verwendung von Pufferlösungen kommt noch die Unsicherheit hinzu, daß der  $p_H$ -Wert sich auf den Nullpunkt nach *Sørensen* oder auf den nach *Bjerrum* bezieht<sup>13)</sup>. Wir benutzen immer die Bezugswerte von *Bjerrum*, allerdings mit der Vereinfachung, daß wir für die *Veibelsche* Lösung für  $p_H$  den Wert: 2,08 bei allen in Frage kommenden Temperaturen einsetzen. Die oben ausgeführten Gleichungen sind auch nur unter diesen Voraussetzungen gültig.

Diese Unsicherheit des Nullpunktes des  $p_H$ -Wertes kann zu groben Fehlern in der  $CO_2$ -Bestimmung Veranlassung geben. Aber bei der colorimetrischen Bestimmung des  $p_H$  unter Anwendung von Pufferlösungen kommt der Salzfehler hinzu, der, auch wenn er berück-

<sup>12)</sup> *Yrkö Kauko* (1933): Eine Bemerkung zu der Aktivität der Wasserstoffionen der *Veibelschen* Lösung bei verschiedenen Temperaturen, *Maataloustieteellinen Aikakauslehti* (Zeitschrift der Agrikulturwissenschaftlichen Gesellschaft in Finnland), Heft 4 [1933].

<sup>13)</sup> *K. Buch, H. W. Harvey, H. Wattenberg u. S. Gripenberg*, Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser, *Rapports et procès-verbaux des réunions*, Vol. 79, 20 [1932].

sichtigt wird, große Fehler in der  $CO_2$ -Bestimmung verursachen kann.

In der graphischen Darstellung liegen die Punkte in der  $\log P - \log \bar{H}$ -Ebene unter allen Umständen auf einer Geraden, aber die Gerade erfährt eine parallele Verschiebung nach rechts oder links, je nach dem Nullpunkte des  $p_H$ -Wertes. Bei der praktischen  $CO_2$ -Bestimmung in der Luft soll so verfahren werden, daß zwei Punkte der Geraden ( $\log P - \log \bar{H}$ ) experimentell zuerst bestimmt werden und dann die Gerade gezogen wird. Wenn bei der  $CO_2$ -Bestimmung dieselbe Methode wie bei der Fixierung dieser Geraden angewandt wird, so kann nach Ermittlung des der  $CO_2$ -Mischung zugehörigen  $p_H$ -Wertes der  $CO_2$ -Gehalt mit Hilfe der experimentell ermittelten Geraden mit der erwähnten Genauigkeit angegeben werden.

Es ist bereits gezeigt worden, daß die Gerade ( $\log P - \log \bar{H}$ ) von der Temperatur sehr abhängig ist. Die  $CO_2$ -Bestimmungen müssen deswegen bei derselben Temperatur ausgeführt werden, bei der die Fixierungspunkte der Geraden ( $\log P - \log \bar{H}$ ) bestimmt wurden.

Diese Methode eignet sich also zur Ermittlung von sehr kleinen  $CO_2$ -Gehalten der Gasmischungen; sie kann folglich auch zur Bestimmung des  $CO_2$ -Teildrucks der Bicarbonatlösungen benutzt werden. Diese Frage wird zur Zeit von uns experimentell untersucht. [A. 13.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Wintertagung der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft.

Berlin, 30. Januar bis 3. Februar 1934.

Dr. Dr. Schütte, Dichte (Mark): „Zweckmäßige Mast von Fetteschweinen.“

Heute muß die Richtschnur in der deutschen Landwirtschaft sein, mehr Fetteschweine zu mästen, denn wir erzeugen im Inland nicht genug Fett und sind mit unserem Bedarf mit der Hälfte auf die ausländische Einfuhr angewiesen. Durch Schaffung des sogen. Fettplans hat die Regierung *Adolf Hillers* dem Rechnung getragen. An unserer Fettversorgung sind Butter und Margarine zu 77%, Schmalz und Talg zu 23% beteiligt, aus der ersten Gruppen entfallen auf die Butter 37 und auf die Margarine 40%, auf Schmalz entfallen 18 und auf Talg 5%. Die Margarine steht also an der Spitze der Fettversorgung, sie wird fast ausschließlich aus ausländischen Rohstoffen hergestellt. Von Butter werden etwa 15% eingeführt. Bei der Durchführung des Fettplans handelt es sich um eine Einschränkung der Einfuhr von Speck und Schmalz und um eine Kontingentierung der Margarineerzeugung sowie um den Beimischungszwang von Neutral lard (10%) zur Margarine. Die deutsche Fettfrage muß in erster Linie durch die vermehrte Aufzucht von Fetteschweinen gelöst werden. Es handelt sich dabei vorwiegend um die Umwandlung der Kartoffel in Fett. Die günstigsten Vorbedingungen für die Fetteschweinemast sind dort gegeben, wo bei der Wirtschaftsmast für die Mastvorbereitungszeit in der Läuferperiode Grünlandweide mit billigem und verhältnismäßig eiweißreichem Grundfutter zur Verfügung steht und weitere Weidemöglichkeit auf den Stoppeln der Getreide- und Hackfruchtschläge vorhanden ist. —

Dr. Verheim, Harburg-Wilhelmsburg: „Die technische Verwertung von Fetteschweinen“ —.

Um die für die Margarineherstellung bisher eingeführten großen Mengen an pflanzlichen und tierischen Fetten zu verringern, muß auf die Verwendung deutscher Tierfette zurückgegriffen werden, denn es wird zunächst nicht möglich sein, den Anbau von deutschen Ölrüchlen so weit zu steigern, daß nennenswerte Mengen ausländischer Ölsaaten durch deutsche ersetzt werden können. Die Erzeugung von Rindertalg ist begrenzt, also bleibt als Margarinerohstoff nur das Schweinefett.

Eine rationelle Verwertung der Fetteile des Schweinekörpers verlangt einmal die restlose Entfettung und weiter als End-erzeugnis ein geruch- und geschmackloses Fett. Die Harburger Ölwerke Brinckmann & Mergell haben sich seit drei Jahren in Laboratoriumsversuchen, seit einem Jahr in Betriebsversuchen mit diesem Problem beschäftigt, und es ist schließlich gelungen, ein Verfahren unter Verwendung von organischen Fettlösungsmitteln so weit auszuarbeiten, daß die Großfabrikation von Schweinefett aufgenommen werden konnte. Das durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnene Rohfett enthält noch Schleim- und Eiweißstoffe, außerdem freie Fettsäuren, die durch ein Raffinationsverfahren entfernt werden müssen. Die Rückstände (Fleischmehl mit einem Proteingehalt von 90% und einem Fettgehalt von 1%) bei dieser neuen Art der Fettgewinnung sind ein wertvoller Rohstoff für die Tierfütterung. Die Fabrik in Harburg-Wilhelmsburg hat eine Kapazität zur täglichen Verarbeitung von 120 t Schweinefett. —

Dr. Lichte, Haus Vorlage: „Sünden am Ackerboden, ihre Gefahren und ihre Heilung.“

Wenn die Erträge gegen früher nachzulassen beginnen, so ist das darauf zurückzuführen, daß in den letzten Jahren die Erfahrungen von früher auf dem Gebiete der Ackerkultur nicht mehr in genügendem Maße beachtet worden sind. Die Lehren von *Thaer* und *Liebig* von der rationellen Landwirtschaft haben zu einer Vernachlässigung der biologischen Bedingtheiten des Bodens geführt. Wir wissen heute, daß es nicht allein auf die Ertragshöhe, sondern vor allem auf die Ertragsnachhaltigkeit ankommt. Dazu ist es notwendig, unserem Boden in vermehrtem Umfange Humus in Form von Stalldung und Gründüngung zuzuführen. Für die Gründüngung kommen nur Pflanzen in Frage, die den Stickstoff aus der Luft ansammeln können. Für Weidekultur ist Gründüngung mit Lupinen Voraussetzung für den Erfolg. Wichtig ist die Beschaffenheit des Bodens als Vorbereitung für die Bakterien. Die Anreicherung des Bodenumus genügt nicht, um den Boden gesund zu erhalten. Am Anfang jeder Bodenbewirtschaftung steht die Regelung des Wasserhaushaltes. Erst wenn genügend Humus und Kalk im Boden vorhanden ist, darf man zur Anwendung von Mineraldüngern als letztem Aufwand schreiten. —

Priv.-Doz. Dr. Nikolaisen, Halle: „Neue Aufgaben in der Gerstenzüchtung.“

Gegenüber der Futtergerste ist die Braugerstenzüchtung in den letzten Jahren zurückgestellt worden, heute werden zwei Drittel der Gerstenernten für Futterzwecke verwendet. Die