

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft mit Hilfe von pH-Messungen¹⁾.

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

(Eingeg. 11. Dezember 1933.)

Der Verfasser hat in einem Aufsatze²⁾ 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 (pH) der

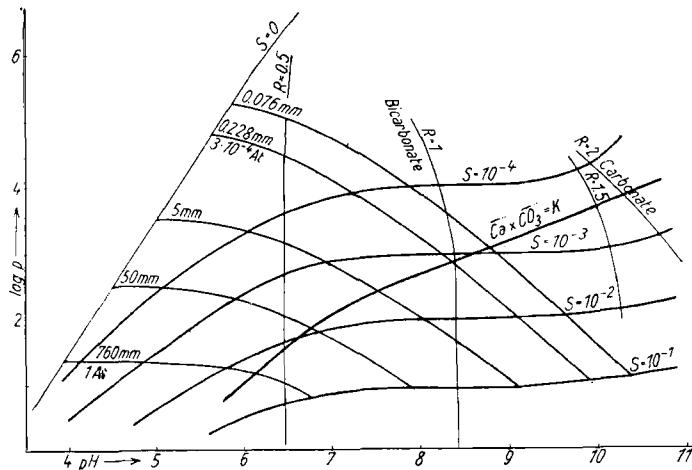


Abb. 1.

Lösung aufgetragen; für verschiedene Basizitäten (s) der Lösung wie für verschiedene CO₂-Drücke (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 CO₂-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 pH-Wert des Systems. Und umgekehrt, wenn wir eine Lösung von konstanter Basizität, z. B. s = 10⁻³ anwenden, so gehört zu jedem pH-Wert des Systems ein ganz bestimmter Druck der gasförmigen Kohlensäure.

Auf einem bestimmten pH-Gebiete verlaufen die s-Kurven für z. B. s = 10⁻³ der pH-Achse beinahe parallel, so daß der CO₂-Gehalt (p) des Systems bei verschiedenem CO₂-Druck beinahe unverändert bleibt. Daraus folgt, daß, wenn eine Luft-CO₂-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 cm³ Bicarbonatlösung

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

²⁾ 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 cm³ zu erreichen ist.

Die Genauigkeit dieser CO₂-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:

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

$K_s = \frac{H^+ \cdot HCO_3^-}{CO_2}$ (Die erste scheinbare Dissoziationskonstante der Kohlensäure),

$K_o = \frac{CO_2_g}{CO_2_L}$ (Die Konstante des Gleichgewichtes zwischen dem gasförmigen (g) und gelösten (L) CO₂),

$K_3 = \frac{H^+ \cdot CO_3^{2-}}{HCO_3^-}$ (Die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure),

worin $r = H^+$, $s = Na^+$ (Basizität), $a_1 = H^+ - OH^-$, $P = CO_2_g$ (Druck der Kohlensäure) bedeuten. Die Bezeichnungen H^+ , 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 $H^+ > 10^{-8}$ 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 werden³⁾:

$$K_o = f_o \cdot k_o$$

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

$$CO_2_L = f_o \cdot CO_2_L$$

$$H^+ = f_1 \cdot H^+$$

$$HCO_3^- = f_3 \cdot HCO_3^-$$

wenn CO_2_L , 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:

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

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

$$pH = -\log H^+ = \log k_o - \log k_s + \log f_3 + \log (s + a_1) - \log P \quad \text{und}$$

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

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

³⁾ Yrjö Kauko, Das Berechnen des pH der gesättigten Calciumcarbonatlösungen, Maataloustieteellinen Aikakauslehti (Zeitschrift der Agrikulturwissenschaftlichen Gesellschaft in Finnland), Heft 4 [1933].

die erstgenannte Größe der Größenordnung 10^{-6} 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 $\Delta \text{pH} = \pm 0,01^4$ 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: $(-\log k_0)$

Temp.	$\log k_0$ ⁵⁾	$\log c_0$ 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:

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

Diese Gleichungen stellen zwei parallele Linien dar, die die pH-Achse mit einem Abstande 0,046 voneinander schneiden. —

Die Anwendung der *Debye-Hückel*schen 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 $\log \overline{H}^*$ 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 Bicarbonatlösungen⁸⁾ von der Konzentration $s = 10^{-3}$ Mol/l zur Anwendung. Die Lösung wurde

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

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:

$$\log P = \log \overline{H}^* + \text{konst.}$$

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

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

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

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

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

⁷⁾ *W. Mansfield Clark*, The determination of hydrogen ions 1928, 500.

⁸⁾ 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 haben, solche NaHCO_3 -Lösungen, die bestimmte Basitäten, 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.

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 ausgewogen⁹⁾.

Die pH-Bestimmungen wurden mit Hilfe von Chinydron und der *Veibelschen* Lösung ausgeführt. Es wurde also Luft, die O_2 enthielt, durch die Lösung geleitet; dabei konnte sich das Chinydron oxydieren und der Sauerstoff auf die Einstellung des Potentiales störend wirken. Deshalb ist das Gas zuerst ohne Chinydron durch die Lösung geleitet und erst nach Sättigung mit CO_2 Chinydron 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 pH noch potentiometrisch kontrolliert wurde, der pH-Wert der Bicarbonatlösungen auch colorimetrisch bestimmt wurde. Die potentiometrisch und colorimetrisch ermittelten pH-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 pH-Bestimmung wurden z. B. folgende Pufferlösungen verwandt:

	pH	pH gemessen
I. $\left[75 \text{ cm}^3 \frac{\text{KH}_2\text{PO}_4}{15} + 175 \text{ cm}^3 \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{15} \right]$	18°	25°
II. $\left[50 \text{ cm}^3 \frac{\text{KH}_2\text{PO}_4}{15} + 200 \text{ cm}^3 \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{15} \right]$	7,38	7,44

mit 0,3%iger Metanitrophenollösung als Indikator (5 cm³ auf 100 cm³ der Lösung) und

	pH	pH gemessen mit H_2 und <i>Veib.</i> Lös.
III. $\left. \begin{array}{l} 43 \text{ cm}^3 \text{ n/10 KH}_2\text{PO}_4 \\ 57 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Borax} \end{array} \right\}$	8,2	8,23

Für diese Pufferlösung wurde außerdem bestimmt, daß eine Differenz im pH von: $\Delta \text{pH} = 0,27$ 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 pH durch geradlinige Interpolation zwischen den pH-Werten der angrenzenden Pufferlösungen interpoliert und die Salzkorrektion nach *Kolthoff*¹⁰⁾ berücksichtigt.

trationen haben, solche NaHCO_3 -Lösungen, die bestimmte Basitäten, 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.

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

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

CO ₂ -Gehalt der Luft in %	10 ⁻³ mol. NaHCO ₃ -Lösung				
	Bicarb. EMK Millivolt		pH		
	25°	18°	25°	18°	
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 ⁻² mol. NaHCO ₃ -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

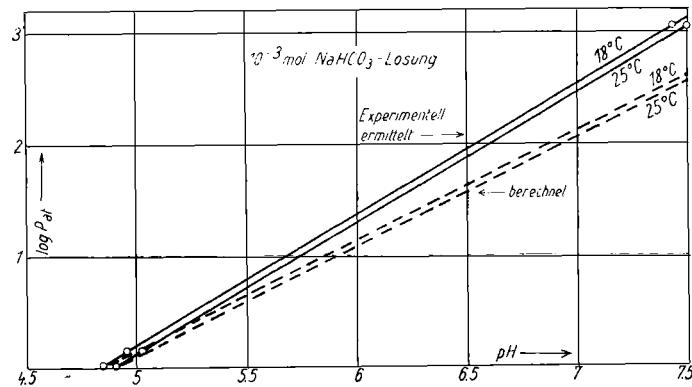


Abb. 2.

beinahe parallel verlaufen. Den Geraden entsprechen folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{bei } 25^\circ: 0,86 \log P = 4,89 + \log \bar{H}^\circ & \quad \text{für } 10^{-3} \text{ mol. NaHCO}_3\text{-Lösung} \\ \text{bei } 18^\circ: 0,86 \log P = 4,82 + \log \bar{H}^\circ & \quad \text{und} \\ \text{bei } 25^\circ: 0,83 \log P = 5,80 + \log \bar{H}^\circ & \quad \text{für } 10^{-2} \text{ mol. NaHCO}_3\text{-Lösung} \\ \text{bei } 18^\circ: 0,83 \log P = 5,74 + \log \bar{H}^\circ & \end{aligned}$$

Die experimentell von uns ermittelten Punkte ($\log P$, $\log \bar{H}^\circ$)¹¹⁾ 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 nebeneinander gestellt.

¹¹⁾ 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 CO₂-haltiger Luft im Gleichgewicht steht, potentiometrisch mit Hilfe einer Glaselektrode bestimmen. Der Zusammenhang zwischen $\log P$ und $\log \bar{H}^\circ$ 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:

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

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 $\log \bar{H}^\circ$ berechnen, und es wird die folgende Gleichung abgeleitet:

$$\text{Bei } 20-25^\circ: 0,80 \log P = 4,86 + \log \bar{H}^\circ$$

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

einander gestellt, 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:

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

lagen. Diese Messungen hatten wir aber nur mittels der Kalomelelektrode 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 CO₂-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. NaHCO₃ + 0,099 n KCl ($\mu = 10^{-1}$) hergestellt

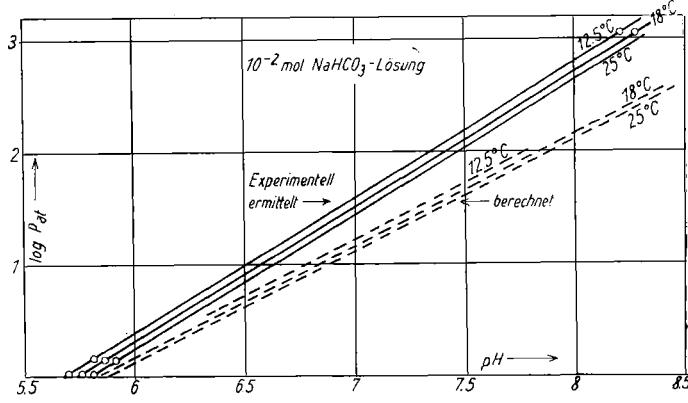


Abb. 3.

und das pH in beiden colorimetrisch und potentiometrisch bestimmt. Es hat sich dabei ergeben:

$$\begin{array}{ll} 10^{-3} \text{ mol. NaHCO}_3\text{-Lösung} & 10^{-3} \text{ mol. NaHCO}_3\text{-Lösung} + 0,099 \text{ n-KCl} \\ \mu = 10^{-3} & \mu = 10^{-1} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{pH} & 7,33 & 7,26 & \text{potentiometrisch} \\ \text{pH} & 7,37 & 7,26 & \text{colorimetrisch} \end{array}$$

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 *McClelland* und von uns stimmen insofern überein, daß sie der $\log P - \log \bar{H}^\circ$ -Geraden einen steileren Verlauf geben als der Theorie entspricht. Dieses müßte so ge deutet werden, daß die CO₂-Absorption von einer NaHCO₃-haltigen Lösung nach einem von dem *Henryschen* Gesetze abweichenden Gesetz geschieht. Diese Abweichung kommt allerdings erst bei sehr verdünnten CO₂-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 CO₂-Bestimmung in der Luft dürften unsere übereinstimmenden colorimetrischen und potentiometrischen Messungen, die noch von den Versuchen von *McClelland* und von denjenigen von *Higgins* und *Marriot* unterstützt werden, so weit zuverlässig sein, daß sie den praktischen CO₂-Bestimmungen in Luft als Grundlage dienen können. Die praktische CO₂-Bestimmung in Luft kann also derart ausgeführt werden, daß durch eine NaHCO₃-Lösung, die genau 10⁻³ Mol/l Na-Ionen enthält, die zu untersuchende Luft 5–10 min hindurchgeleitet und dann das pH der Lösung bestimmt wird. Der Kohlensäuregehalt berechnet sich dann aus den folgenden Gleichungen:

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

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

Die Meßgenauigkeit der pH -Bestimmung kann bei den potentiometrischen und bei den genaueren colorimetrischen Methoden den Wert $\pm 0,01$ erreichen. Dagegen ist der absolute Wert von pH sehr schwer anzugeben, da schon der pH -Wert der Bezugslösungen — ganz besonders bei verschiedenen Temperaturen — unsicher ist¹²⁾. Bei Verwendung von Pufferlösungen kommt noch die Unsicherheit hinzu, daß der pH -Wert sich auf den Nullpunkt nach *Sörensen* oder auf den nach *Bjerrum* bezieht¹³⁾. Wir benutzen immer die Bezugswerte von *Bjerrum*, allerdings mit der Vereinfachung, daß wir für die *Veibelsche* Lösung für pH 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 pH -Wertes kann zu groben Fehlern in der CO_2 -Bestimmung Veranlassung geben. Aber bei der colorimetrischen Bestimmung des pH unter Anwendung von Pufferlösungen kommt der Salzfehler hinzu, der, auch wenn er berück-

¹²⁾ *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].

¹³⁾ *K. Buch, H. W. Harvey, H. Wallenberg 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 Nullpunkt des pH -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 pH -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, Dicke (Mark): „Zweckmäßige Mast von Fetschweinen.“

Heute muß die Richtschnur in der deutschen Landwirtschaft sein, mehr Fetschweine 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 Hitler* 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 Beimischungzwang von Neutral lard (10%) zur Margarine. Die deutsche Fettfrage muß in erster Linie durch die vermehrte Aufzucht von Fetschweinen gelöst werden. Es handelt sich dabei vorwiegend um die Umwandlung der Kartoffel in Fett. Die günstigsten Vorbedingungen für die Fetschweinemast 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 Fetschweinen“ —.

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 Ölfrüchten 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 resslose Entfettung und weiter als Endprodukt 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 Fettlösungsmiteln 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. Lohcke, Haus Vortrage: „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 Stallung und Gründung zuzuführen. Für die Gründung kommen nur Pflanzen in Frage, die den Stickstoff aus der Luft ansammeln können. Für Weidekultur ist Gründung mit Lupinen Voraussetzung für den Erfolg. Wichtig ist die Beschaffenheit des Bodens als Vorbereitung für die Bakterien. Die Anreicherung des Bodenhumus 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 Mineraldünger 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