

eine mir in den Mund zu legende Absurdität. Gewiss streiche ich z. B. bei Analysen von Sodaproducten, sagen wir, bei einer ausgerechneten Zahl 86,243 die letzte, ja unter Umständen auch die zweite Decimale, da eben unsere Methoden in diesem Falle schon die zweite Decimale nicht als genau verbürgen können. Aber ebenso sicher werde ich und wird jeder andere Sachverständige bei Abwässern den durch unsere Methoden sehr gut nachzuweisenden Betrag von 0,004 g Ammoniak im Liter, der sich bei den ungeheuren täglich fortfließenden Wassermassen zu ganz namhaften Mengen summiert, nicht gleich Null setzen. Weiss denn Jurisch, der ja Specialist in Abwässern ist, nicht, dass man kleine Mengen von Ammoniak bis auf Tausendstel von Milligrammen im Liter bestimmen kann, und dass man bei Trinkwasseranalysen jedenfalls schon auf Unterschiede von 0,01 mg im Liter, also von 0,000001 Proc. Gewicht legt? Und doch steht es fest, dass man da, wo es sich um grosse Ammoniakmengen handelt, z. B. in Düngemitteln, die Procente nicht über $\pm 0,01$ mit Sicherheit bestimmen kann. Da diese Zeitschrift für Chemiker bestimmt ist, so glaube ich meine Verwahrung gegen die mir untergeschobene Absurdität wirklich nicht weiter begründen zu sollen.

Zürich, Anfang Mai 1898.

Über den in Wagner'scher Lösung citratunlöslichen Rest des Thomasmehles.

Von

M. Passon.

Das für diese Untersuchung bestimmte Ausgangsmaterial wurde erhalten, indem ich alle die Thomasmehlreste, welche nach der Extraction mit Wagner'scher Lösung auf dem Filter verblieben, nach Durchbohrung des Filters mit Wasser in ein grosses Glasgefäss spülte und darin sammelte. Es sind die Reste von 400 bis 500 Thomasmehlen in dieser Weise gesammelt worden, so dass wohl eine gute Durchschnittsprobe aus allen in letzter Zeit in den Handel gekommenen Thomasmehlen erhalten wurde. Nachdem genügend Vorrath vorhanden war, wurde das Restmehl wiederholtlich mit Wasser durch Decantiren ausgewaschen, bis das Waschwasser eine deutliche alkalische Reaction gab, rothes Lackmuspapier also blau färbte. Diese alkalische Reaction kann meiner Ansicht nach nur daran liegen, dass die Wagner-

sche Lösung den Ätzkalk des Thomasmehles nicht vollständig löst, der alsdann in das Waschwasser übergeht.

Alsdann wurde der Rest ebenfalls durch Decantiren mit Alkohol gewaschen, um das Wasser zu entfernen. Dabei schied sich über dem Thomasmehl ein schmutziges gelblichweisses Gerinnsel ab; dasselbe wurde gesondert aufs Filter gebracht und getrocknet, es bestand vorwiegend aus Kalk, etwas kohlensaurem Kalk und Eisen; Phosphorsäure enthielt es nicht.

Schliesslich wurde der Rest zweimal mit Äther aufgerührt zur Entfernung des Alkohols, alsdann abgesaugt und auf Filtrirpapier ausgebreitet und erst an der Luft und weiter auf Wärmplatten bei etwa 40° getrocknet, bis er staubig trocken wurde und sich bequem mischen liess.

Auf diese Weise wurden etwa 800 g eines schweren etwas helleren Pulvers erhalten, als das gewöhnliche Thomasmehl zu sein pflegt.

Die ganze Probe wurde noch recht sorgfältig gemischt, um ein möglichst gleichmässiges Material für die Analysen zu erhalten.

Das Präparat enthielt:	Wasser	1,00 Proc.
	Gesamt-P ₂ O ₅	9,22
in Wagner's Lösung citratl.	P ₂ O ₅	4,40 ¹⁾
	CaO	33,75
	SiO ₂	2,83
	Feinmehl	72,76

Da beabsichtigt wird, mit diesem extrahirten Thomasmehl Vegetationsversuche anzustellen, so hielt ich es für geeignet zu ermitteln, wie der Gehalt an Phosphorsäure sich auf das Grob- und Feinmehl vertheilt.

Es enthielt das Grobmehl	Gesamt-P ₂ O ₅	12,46 Proc.
	citratl. P ₂ O ₅	7,48
im fein zermahl. Grobmehl	citratl. P ₂ O ₅	7,58
es enthielt das Feinmehl	Gesamt-P ₂ O ₅	7,93
	citratl. P ₂ O ₅	3,46

Diese Zahlen geben eine so wünschenswerthe Übereinstimmung, dass sich der Gehalt der gesammten wie der citratlöslichen Phosphorsäure des ganzen Thomasmehlrestes aus dem Gehalte des Feinmehles und des Grobmehles an Phosphorsäure beider Modificationen und des Feinmehlgehalts selbst berechnen lassen.

Auf den ersten Blick stutzig machte nur die Thatsache, dass sowohl die Gesamtphosphorsäure, als auch die citratlösliche

¹⁾ Dass das einmal extrahirte Thomasmehl noch citratlösliche Phosphorsäure im Wagner'schen Sinne enthalten musste, ging aus früheren Arbeiten von Gerlach und mir (Chemzg. 1896, No. 11 u. diese Zeitschrift 1897, Heft 8 u. 9) hervor, wo eine zweite Extraction desselben Thomasmehlrestes wiederum citratlösliche Phosphorsäure ergab.

im Feinmehl in geringerer Menge vorhanden war als im Grobmehl, während man zunächst das Umgekehrte vermuthen musste.

Jedoch erklärt sich diese scheinbar absurde Thatsache sehr leicht und plausibel in der Weise, dass die Wagner'sche Lösung aus den feinen Bestandtheilen des Thomasmehles, ohne sie ganz zu lösen, zunächst eben mehr Phosphorsäure herauslöst als aus den groben, und dass dieses Residuum der groben Theile, nachdem sie durch die erste Extraction mürbe geworden, erst bei der zweiten energisch von der Lösung in Angriff genommen werden, und zwar so vollkommen, dass selbst aus dem fein zerstoßenen Grobmehl nun keine nennenswerthe Menge Phosphorsäure mehr gelöst wird als aus dem unzerkleinerten Grobmehl.

Der Gehalt des zermahlenden Grobmehles mit 7,58 Proc. citratlöslicher Phosphorsäure scheint mir besonders gut für Vegetationsversuche geeignet. Was aber dabei auch herauskommen mag, so glaube ich doch nicht, dass es die Wagner'sche Theorie irgendwie beeinflussen kann. Folgende Überlegung führt mich dazu. Nehmen wir an, diese Phosphorsäure ist absolut wirkungslos, dann würde die Wirkung der Thomasmehle mit dem ersten Extract definitiv begrenzt sein. Wirkt dagegen das extrahierte Thomasmehl nach Maassgabe der nun wieder citratlöslichen Phosphorsäure, dann hätten wir in der Wagner'schen Lösung erst recht wieder ein Reagens, um auch die Nachwirkung des Thomasmehles analytisch festzulegen.

Und nur der Fall, dass das extrahierte Thomasmehl sehr gut, etwa nach Maassgabe seiner Gesamtposphorsäure vegetativ in Wirksamkeit träte, gäbe zu denken.

Andererseits kann man wohl auf diesen rein analytischen Studien basierend annehmen, dass eine nennenswerthe Nachwirkung noch über das zweite Jahr hinaus selbst bei gänzlicher Entziehung einer Phosphorsäuredüngung wohl kaum noch zu erhoffen ist.

Gelegentlich dieser Arbeit untersuchte ich auch drei andere von einander verschiedene Thomasmehle auf ihren Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure im Grob- und Feinmehl.

Thomas No. 1 enthielt 86,56 Proc. Feinmehl.	
im ganzen Thomas war citratl. P_2O_5	5,58 Proc.
- Feinmehl	5,94
- Grobmehl	4,44

Thomas No. 2 enthielt 80,74 Proc. Feinmehl.	
im ganzen Thomas war citratl. P_2O_5	13,15 Proc.
- Feinmehl	14,17
- Grobmehl	10,37
- feingem. Grobmehl	13,40

Thomas No. 3 enthielt 81,78 Proc. Feinmehl.	
im ganzen Thomas war citratl. P_2O_5	16,32 Proc.
- Feinmehl	17,37
- Grobmehl	11,35
- feingem. Grobmehl	15,94

Aus diesen Zahlen geht, was ja eigentlich selbstverständlich ist, hervor, dass die Wagner'sche Lösung aus dem Feinmehl mehr Phosphorsäure aufnimmt, wie aus dem Grobmehl, andererseits aber auch, wie No. 2 und 3 zeigen, dass das Grobmehl, wenn es fein gemahlen wird, ebenso viel und mehr Phosphorsäure an die Wagner'sche Lösung abgibt, als das ganze Mehl, und dass es der Fabrikanten eigenstes Interesse ist, möglichst fein zu mahlen, denn bei Thomasmehlen, wie sie häufiger in den Handel kommen mit nur 60 bis 70 Proc. Feinmehl und darunter, dürfte das schon ins Gewicht fallen.

Über die Sauerstoffaufnahme trocknender Öle.

Von

Dr. Max Weger.

Gelegentlich einer kritischen Besprechung einiger bei der Untersuchung von Firnissen üblichen bez. vorgeschlagenen Methoden habe ich auch der Bestimmung der Sauerstoffaufnahme ein paar Worte gewidmet (Chem. Rev. 1897, 315) und die Gründe angedeutet, aus denen ein von Dr. R. Kissling vorgeschlagenes Verfahren keine Aussicht haben kann, für Praxis oder Theorie verwertbare Resultate zu geben.

Kissling versucht nun in No. 16 dieser Zeitschrift, sein Verfahren zu rechtfertigen und versucht gleichzeitig hiermit eine Verurtheilung derjenigen Methode zu verbinden, welche ich, da sie wenigstens im Princip einwandfrei ist, als am zweckmässigsten empfohlen hatte, für den Fall, dass man überhaupt in dieser Richtung auf dem Gebiete der Firnischemie quantitativ arbeiten will.

Besagtes Vorgehen Kissling's zwingt mich zu einigen Worten der Entgegnung.

Einer chemischen Untersuchung können zweierlei Motive zu Grunde liegen. Entweder die Untersuchung wird unternommen, um den Gebrauchswert einer Waare zu bestimmen. Dann muss die benutzte Methode möglichst geringe Anforderungen an Geschicklichkeit, Kosten und besonders an Zeit stellen, sie soll ein möglichst genaues, braucht aber meist kein absolut genaues Resultat zu geben. Oder die Untersuchung ist eine rein wissenschaftliche und wird