

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

vorgenommen, chemische Vorgänge klarzulegen. Dann ist Zeit, Apparatur und Geld Nebensache, und der Hauptwerth ist auf die Genauigkeit der Methode zu legen. In beiden Fällen aber — so selbstverständlich es auch ist, darf es hier doch nicht unerwähnt bleiben — müssen die vermittels der Untersuchung erhaltenen Formeln oder Zahlen in irgend einer Weise factisch einen Rückschluss entweder auf die Güte der Waare oder auf die Art des zu ergründenden chemischen Vorgangs ermöglichen; andernfalls ist die Untersuchung überflüssig und man hat, wie der Volksmund sagt, leeres Stroh gedroschen.

Ein Untersuchungsverfahren muss also entweder technischen oder wissenschaftlichen Werth haben.

Das Kissling'sche Verfahren hat aber weder technischen noch wissenschaftlichen Werth, und zwar hauptsächlich deshalb, weil Kissling nicht angibt, welche Schlüsse man aus den damit erhaltenen Zahlen ziehen soll und kann. Es ist auch nicht der Reiz der Neuheit oder Originalität vorhanden, der für diese Mängel entschädigen könnte, denn hätte Herr Dr. Kissling seine Blicke in die Vergangenheit schweifen lassen, so würde er die Entdeckung haben machen können, dass Cloëz bereits 26 Jahre früher auf dieselbe Idee kam, dass aber auch schon 24 Jahre vor der Wiedergeburt des Verfahrens dasselbe unter ausführlicher Angabe der Gründe verworfen wurde, und zwar von Mulder (Chemie der austrocknenden Öle S. 127 und 128), einer Autorität, die freilich Kissling begreiflicher Weise in diesem Falle anzuerkennen nicht geneigt ist.

Da sich nun die letzte Abhandlung Kissling's nicht an Mulder's, sondern an meine Adresse wendet, sehe ich mich genöthigt, das eben gefällte absprechende Urtheil etwas näher zu begründen.

Fragen wir zunächst: hat man es bei der Kissling'schen Ermittlung der Sauerstoffaufnahme trocknender Öle mit einer technischen Untersuchung behufs Werthbestimmung oder mit einer wissenschaftlichen Forschung zu thun? Nach Chemzg. 1896, 34 und dieser Z. f. angew. Chemie 1898, 361 beabsichtigt der Urheber ohne Zweifel das erstere.

Kissling schlägt also vor, die „Oxydations- bez. Verharzungsfähigkeit“ trocknender Öle dadurch zu bestimmen, dass man dieselben in dicker Schicht unter gleichen Bedingungen der Einwirkung der Luft aussetzt und dann die Gewichtszunahme ermittelt. Zu welchem Zeitpunkt aber die Sauerstoffaufnahme bestimmt werden soll, bez. wie oft, das wird dem Belieben des Einzelnen überlassen. Was

man ferner mit den auf diese Weise mühsam erhaltenen Zahlen anfangen soll und kann, in welcher Weise sie einen Maassstab für den Gebrauchswert eines trocknenden Öles abgeben sollen und können, das erfahren wir ebenso wenig wie eine Definition dessen, was Kissling eigentlich unter „Oxydationsfähigkeit“ verstanden wissen will. Soll dies Wort ein Ausdruck für die Grösse oder für die Schnelligkeit der Sauerstoffaufnahme sein? Ist ein Öl „oxydationsfähiger“ als das andere, wenn es in einer bestimmten Zeit mehr Sauerstoff aufnimmt oder im Ganzen mehr aufnimmt, oder wenn es ein bestimmtes Quantum schneller aufnimmt? Das ist, wie wir später sehen werden, ein sehr wesentlicher Punkt. Wofür soll der unklare Ausdruck „Oxydationsfähigkeit“ ein Maassstab sein, für schnelles Trocknen, für hartes Trocknen, für Dauerhaftigkeit des Anstrichs? Nehmen wir das Nächstliegende an: für Schnelligkeit des Trocknens im Allgemeinen, und lassen wir es vor der Hand dahingestellt, ob die „Oxydationsfähigkeit“ direct oder umgekehrt proportional der Trockendauer ist.

Was aber hat es denn für einen Zweck, Leinöl, „gekochtes Leinöl“ oder Firniss zur Prüfung auf Trockenzeit 10 Tage oder gar 25 Tage lang täglich zu wiegen, oder auch nur 10 Tage zu warten und einmal zu wiegen? Und das soll ein einfaches Mittel sein! Sollte es, vielleicht mit Ausnahme eines gewissen norddeutschen Untersuchungsamtes, irgendwo ein Institut geben, welches Leinöle oder Leinölfirnisse in dieser Weise auf Trockenfähigkeit prüft? Ausser dem eben erwähnten norddeutschen Untersuchungsamt dürfte schwerlich jemand auf die Idee verfallen, dem Autor die ungestörte Benutzung dieser Methode streitig zu machen, denn der gewöhnliche Durchschnittsmensch, der mit Firniss zu thun hat, wird denselben entweder mit dem Finger oder mit dem Pinsel auf Glas-, Porzellan- oder Metallplatten in dünner Schicht, der Praxis entsprechend, aufstreichen und sich im Laufe des Tages durch mehrmaliges Aufdrücken des Fingers überzeugen, wann und wie derselbe trocknet. Ist er in 20 Stunden nicht trocken, so wird er in den meisten Fällen zu beanstanden sein, jedenfalls hat man nach weiteren 10 Stunden ein sicheres Urtheil. Für gewöhnlich kommen weit kürzere Zeiten in Betracht. Nur bei rohen Leinölen hat man mit einer Trockendauer von etwa 5 Tagen zu rechnen, wenn man nicht vorzieht, durch genau normirten Siccativzusatz dieselbe zu verringern.

In dieser Weise führt der Firniss- und Lackfabrikant und der Maler die Unter-

suchung aus. Nur nennt er es nicht „Ermittlung der Oxydations- bez. Verharzungsfähigkeit“, sondern „Trockenprobe“.

Doch man kann die Sauerstoffaufnahme auch noch von einer anderen Seite betrachten, die freilich schon mehr zu Punkt 2, zur wissenschaftlichen Untersuchung gehört, die aber doch auch für den Praktiker von Interesse sein könnte.

Früher stellte man Firniss („gekochtes Öl“) ausschliesslich auf die Weise dar, dass man dem Leinöl auf mehr oder minder zweckmässige Art ein Trockenmittel, meist Glätte oder Braunstein, bei sehr hoher Temperatur incorporirte. Man hatte ganz unklare Vorstellungen über den Vorgang der Firnissbildung, glaubte, dass in erster Linie das „Kochen“ d. h. das hohe Erhitzen der Schwerpunkt der Manipulation sei, und legte der stetigen Erneuerung der Oberfläche, also dem Luftzutritt, nur geringe Bedeutung bei. In neuerer Zeit bereitet man Firniss vielfach, wenn auch nicht ausschliesslich, auf die Weise, dass man vor dem Siccativzusatz die Luft energisch einwirken lässt, indem man sie durch das Öl presst.

Man bezweckt einestheils damit, das Öl zu bleichen, andererseits will man dasselbe zum schnelleren Trocknen prädisponiren, indem man einen Theil der Sauerstoffzufuhr, die das Öl beim Trocknen erleiden muss, schon vorher von Statuten gehen lässt.

Auch siccativfreies geblasenes Leinöl kommt (freilich nicht unter dieser Bezeichnung) im Handel vor.

Weiss man nun, dass rohes Leinöl beim Trocknen sagen wir  $x$  Procent Sauerstoff aufnimmt, „gekochtes Öl“  $y$  Procent, und findet man bei einem Handelsfirniss oder -Öl eine um so und soviel Procent geringere Aufnahme, so würde man vielleicht hieraus einen Schluss auf die Herstellungsart des Firnisses bez. die mit dem Öle vorgenommenen Manipulationen ziehen können, insofern, als ein solcher Firniss bez. Öl schon mit Sauerstoff behandelt war, also einen geblasenen Firniss, ein geblasenes Öl vorstellt, welches infolge dieser Darstellung bez. Behandlung bei der praktischen Verwendung z. B. in der Lackfabrikation voraussichtlich die und die guten oder schlechten Eigenschaften zeigen wird. Es könnte freilich in Bezug auf die Menge des noch aufzunehmenden Sauerstoffs die Gegenwart eines nicht trocknenden Öles denselben Effect haben, wie die von geblasenem Öl; deshalb muss gleichzeitig die Trockendauer bestimmt werden. Man würde aber, wenn man unter „Oxydationsfähigkeit“ die Quantität des aufzunehmenden Sauerstoffs verstehen will, unter Umständen zu dem

Resultat gelangen, dass Oxydationsfähigkeit und Trockenzeit bei reinen Producten umgekehrt proportional sind.

Vor allem ist aber zunächst nachzuweisen, wie sich die verschiedenen Leinölsorten in Bezug auf Sauerstoffabsorption verhalten, welchen Einfluss also die geringe Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung ausübt, ferner, welchen Einfluss das Erhitzen unter verschiedenen Bedingungen und der Zusatz von Siccativ hat. Es ist, und hiermit kommen wir zur rein wissenschaftlichen Forschung, weiter nachzuweisen, ob die Sauerstoffabsorption, die beim Einblasen stattfindet, in genau derselben Richtung verläuft, wie die Aufnahme beim Eintrocknen in dünner Schicht. Wenn also beim Trocknen in dünner Schicht ein rohes Leinöl oder ein Firniss z. B. 15 Proc. Sauerstoff absorbiert, wird dann ein Öl oder Firniss, dem zuvor 5 Proc. Sauerstoff durch Einblasen incorporirt sind, beim Trocknen nur noch 10 Proc. oder auch 15 Proc. oder eine dazwischenliegende Menge aufnehmen? Wie weit ist die Sauerstoffaufnahme eine Addition an der doppelten Bindung, und wo fängt die eigentliche Oxydation an? Welches ist der Zusammenhang zwischen Jodzahl und Sauerstoffaufnahme? Ist die Entstehung von Nebenproducten abhängig von der Art der Sauerstoffeinwirkung? u. s. w.

Könnte über diese Verhältnisse das Kissling'sche Verfahren Aufschluss geben, so hätte es, auch wenn jeder Versuch 14 Tage dauerte, für wissenschaftliche Forschung Interesse, und sogar der Technik wäre für gewisse Fälle, z. B. zur Erkennung geblasener Öle und Firnisse, gedient.

Das Kissling'sche Verfahren kann es keineswegs; wohl aber wird das von mir empfohlene oder das im Princip ähnliche von Livache sicherlich über einige, vielleicht über alle jene Verhältnisse Aufklärung verschaffen können.

Das Kissling'sche Verfahren ist nicht einmal für diese Zwecke, bei denen Zeitdauer der Untersuchung keine Rolle spielt, verwerthbar, weil die Einwirkung des Sauerstoffs unter den obwaltenden Versuchsbedingungen in absehbarer Zeit nicht zu Ende geführt wird. Die entstehende Haut schliesst die darunterliegenden Schichten mehr oder weniger von der weiteren Reaction ab, und zwar geschieht dies bei verschiedenen Firnissen bez. Ölen nach verschieden langer Zeit. Man hat es also zu thun mit vollständig umgeändertem, fest gewordenem Öle oben, weniger, aber vom diffundirenden Sauerstoff doch etwas angegriffenem Öle darunter und mit vielleicht ganz unverändertem Öle am

Boden des Uhrglases. Soll man Schlüsse ziehen aus Untersuchungen, bei denen nur ein Theil der Substanz, dessen Grösse überdies unbekannt ist, in das Endproduct übergeführt wird, während der andere mehr oder weniger im Anfangsstadium bleibt?

Aber man kann wenigstens vergleichende Versuche ausführen, erwidert Kissling! Auch das nicht oder nur in ganz beschränktem Maasse, da die Versuchsbedingungen nur kurze Zeit gleichbleiben. Denn sowie sich das Häutchen über dem einen der zu vergleichenden Öle zu bilden anfängt, wird bei fortwährend sich verringernder Oberfläche die Sauerstoffzufuhr nach und nach völlig abgeschnitten, während sie bei dem anderen noch weiter geht. Man müsste also die Gewichtsbestimmungen vornehmen, ehe sich das Häutchen bildet. Dies lässt sich aber wieder nicht in allen Fällen durchführen, da schnell trocknende Firnisse bei der Kissling'schen Versuchsanstellung in weniger als 2 Tagen Haut bilden können, Holzölfirnisse schon in wenigen Stunden. Hierzu kommt, dass die Sauerstoffaufnahme, wie Mulder schon nachgewiesen hat, nicht proportional der Zeit ist, sondern wächst. Ein langsam trocknendes Öl wird also nicht eine verhältnissmässig, sondern unverhältnissmässig geringere Menge Sauerstoff aufgenommen haben, als ein nach derselben Anzahl von Tagen vor Eintritt der Hautbildung gewogenes, schneller trocknendes Öl.

Am wenigsten kann man aber aus den Resultaten der auf diese Weise angestellten Versuche ein Urtheil über die praktische Verwendbarkeit der betreffenden Öle deduciren, da auch lange vor Eintritt der Hautbildung die Sauerstoffaufnahme in dicker Schicht thatsächlich anders verläuft als in dünner, der Praxis entsprechender, insofern als bei gleicher Oberfläche die dicke Schicht nicht nur eine relativ, sondern sogar eine absolut geringere Gewichtszunahme zeigt als die dünne.

Wie es ganz naturgemäss und von jeher üblich ist, ein zu prüfendes Öl bez. Firniss dünn auf Tafeln zu streichen und die Trockenzeit dieses Aufstriches zu ermitteln, so musste es ebenso naheliegend erscheinen, auch die Gewichtszunahme durch diese der Praxis entsprechende Versuchsanstellung zu ermitteln.

Dies Verfahren ist, wie ich aus Privatmittheilungen weiss, mehrfach vor mir und nach mir benutzt worden, doch sind ausser den kurzen Angaben Spennrath's (Chemische und physikalische Untersuchung der gebräuchlichen Eisenanstriche) meines Wissens bisher keine Resultate in die Öffentlichkeit gelangt.

Der Firniss ist bei dieser Versuchsanstellung innerhalb 24 Stunden trocken, das Leinöl in 5 Tagen. Im Gewicht tritt ziemlich gleichzeitig mit dem Trocknen Constanz, wenigstens für einige Zeit ein. Sicherlich gehen auch währenddessen im Firnisshäutchen chemische Processe von Statten; sie offenbaren sich später durch eine Gewichtsabnahme und führen schliesslich, freilich erst nach Jahren, zu einer vollständigen Zerstörung des Anstriches.

Bei dieser Versuchsanstellung bildet das Häutchen kein Hemmniss für die Sauerstoffaufnahme des darunter befindlichen Öles, weil eben kein solches da ist, sondern alles aus Häutchen besteht. Man hat beim Versuch ein homogenes Endproduct, welches selbst, ebenso wie sein Entstehungsprocess, den Verhältnissen der Praxis vollständig entspricht. Der geringe Aufwand an Zeit, welchen die Ausführung des Verfahrens erfordert, würde sogar eine Verwerthung desselben für die Praxis ermöglichen, wenn nicht die noch einfachere Fingerprobe ein meist ebenso ausreichendes, jedoch noch bequemerem Verfahren wäre. Für Leute, die durchaus quantitativ arbeiten wollen und die Fingerprobe als subjectiv ansehen, was sie ja in gewissem Grade auch ist, ferner eventuell für den Nachweis der Herstellungsart wird aber dies Verfahren vielleicht ein willkommenes Hilfsmittel abgeben. Zum mindesten kann man damit erforschen, welches der Zusammenhang zwischen Antrocknen bez. Durchtrocknen, Harttrocknen und Sauerstoffaufnahme ist, d. h. wie weit der Parallelismus dieser geht, welche Beziehungen zwischen Jodzähl und Sauerstoffaufnahme bestehen, welchen Einfluss Wärme und Siccativ hat u. s. w.

Im Laboratorium der chemischen Fabrik Dr. F. Wilhelmi wurden bereits vor 12 Jahren viele Versuche nach diesem Verfahren angestellt. Ich bin seit einiger Zeit mit der Wiederholung und Erweiterung derselben beschäftigt und hoffe, bald wenigstens über einige der eben erwähnten Punkte Aufschluss geben zu können.

[Schluss folgt.]

### Brennstoffe, Feuerungen.

Acetylenentwickler. Nach F. Bernard, P. Decailleot und J. M. Thual (D.R.P. No. 96 771) wird die Wasserzufuhr zum Carbid durch ein Schöpfgrad geregelt, welches durch einen in die Gebrauchsleitung eingeschalteten Gasmesser in Bewegung gesetzt wird.