

dann Vollkugeln von 60 mm Durchmesser und ich bin sicher, dass die Thurmdimensionen dann mindestens auf die halbe Höhe reducirt werden können. Hat man aber wirklich nach Jahren einen solchen Thurm neu zu füllen, dann können die Kugeln leicht wieder aus dem Conglomerat genommen werden und sind intact, Ringe aber nicht. Die Zeit wird mir jedenfalls Recht geben.

Der freie Raum bei Kugeln ist sehr gross, kleiner aber als bei Ringen, jedoch mehr als genug, um den Zug nicht zu hindern. Käme es nur auf freien Raum und nicht auf Contactfläche an, so wäre ja keine Füllung am besten.

### Ueber die Citronensäurelöslichkeit der Knochenmehlphosphorsäure.

Von Dr. Th. Methner.

(Vorläufige Mittheilung.)

Nachdem in letzter Zeit zahlreiche Felddüngungsversuche<sup>1)</sup> die hohe Wirksamkeit der Knochenmehl-Phosphorsäure für die mannigfachsten Düngezwecke im Vergleich zur Thomasmehl-Phosphorsäure festgestellt hatten und zugleich die Ursache dafür gefunden war, warum frühere Untersuchungen ein falsches Ergebniss gezeitigt hatten<sup>2)</sup>, musste es in hohem Grade befremdlich erscheinen, dass nicht auch in der chemischen Analyse dieser Wirkungswerth zum Ausdruck zu bringen war.

Analysirt man ein entleimtes Knochenmehl nach Wagner's Vorschrift für Thomasmehl (5 g mit 500 ccm 2-proc. Citronensäurelösung  $\frac{1}{2}$  Stunde rotiren lassen), so erhält man nur 84,1 Proc. der Gesamt-Phosphorsäure in Lösung, und selbst nach 24-stündigem Stehen nur 84,9 Proc., obgleich man annehmen müsste, dass phosphorsaurer Kalk in der Form des entleimten Knochenmehls, der durch Entfernen der zwischengelagerten Fett- und Leimsubstanz sich in feinst vertheiltem Zustande befindet, sich leichter und schneller lösen müsste als solcher, der in feuerflüssigem Zustande von schwer löslichen Körpern inkrustirt wurde, wie im Thomasmehl.

Der Grund zu diesem Verhalten liegt, wie die hier angestellten Versuche beweisen,

<sup>1)</sup> Meissl, Österreichisches landwirthschaftliches Wochenblatt 1897, No. 34.

Dafert und Reitmair, Felddüngungsversuche über die Wirkung der Phosphorsäure in verschiedenen Formen. Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich 1900, Heft 6.

<sup>2)</sup> Kellner und Böttcher, Untersuchungen über die Düngewirkung der Knochenmehl-Phosphorsäure. Sächsische landw. Zeitschr. 1900, No. 26.

darin, dass zur Lösung einer gewissen Menge Phosphorsäure eine bestimmte Menge Citronensäure erforderlich ist, analog wie man zum Ausfällen der gelösten Phosphorsäure eine bestimmte Menge Magnesiumchlorid benötigt. Man kann nicht 30-proc. entleimtes Knochenmehl nach einer Vorschrift untersuchen, die lediglich für die Eigenthümlichkeiten des ungefähr 16 Proc. Phosphorsäure enthaltenden Thomasmehls aufgestellt ist.

Wie man, um einen dem Wirkungswerth des Thomasmehls entsprechenden Analysenausdruck zu gewinnen, von der Verwendung des citronensauren Ammons übergang zur 2-proc. Citronensäure, so musste auch eine Modification zu finden sein, um die Wirkung der Knochenmehl-Phosphorsäure schon durch die Analyse zu erkennen.

Und diese Modification lag nahe. Wenn wie oben gesagt, die Mengen der lösenden Citronensäuren und der zu lösenden Phosphorsäure in einem bestimmten Verhältniss zu einander stehen müssen, das bei der Analyse von 16-proc. Thomasmehl = 100 : 8 ist, so muss dieses Verhältniss auch bei Knochenmehl innegehalten werden. Ein Versuch, statt 5 g Knochenmehl = 1,5 g Phosphorsäure 2,5 g Knochenmehl = 0,75 g Phosphorsäure zur Analyse zu verwenden, musste, wenn man sonst an der Analysenvorschrift nichts änderte, zu dem gewünschten und erwarteten Resultat führen. Es wurden 6 verschiedene Knochenmehle der Analyse unterworfen und sonst genau nach der Vorschrift für Thomasmehlanalyse gearbeitet.

Das Resultat war folgendes:

Knochenmehl	Gesamt-Phosphorsäure Proc.	Citronensäurelösliche Phosphorsäure Proc.	gelöst Proc.	Zur Analyse verwendet
I	29,81	28,90	96,9	2,5g Knochenmehl und 500ccm 2proc. Citronensäure.
II	30,71	29,58	96,3	
III	31,86	30,06	94,4	
IV	30,13	28,91	95,9	
V	28,66	28,01	98,0	
VI	30,19	28,27	93,6	

im Mittel 95,75 Proc.

in Citronensäure löslich.

Es ist also nachgewiesen, dass Knochenmehl-Phosphorsäure genau ebenso citronensäurelöslich ist wie Thomasmehl-Phosphorsäure und der Umstand, dass die höchste Löslichkeit mit der kleinsten Gesamtphosphorsäuremenge zusammenfällt, lässt annehmen, dass, wenn das Verhältniss von Citronensäure zu Phosphorsäure ein noch günstigeres ist als 100 : 7,5, die Löslichkeit eine noch bedeutendere wird. Versuche in dieser Richtung sowohl als auch darüber, ob ein moleculares Verhältniss dabei mitspielt, sind

bereits im Gange, und behalte ich mir weitere Veröffentlichungen vor.

Laboratorium der Chemischen Werke „Ceres“ zu Brzezie-Ratibor.

## Das Colophonium im Lichte der neueren Chemie.

Von Dr. W. Fahrion.

Auch mich zwingen die Auslassungen Dietrich's in Heft 3 d. Z., mir für das obige Thema ein letztes Mal das Wort zu erbitten. Ich kann mich indessen kurz fassen, da D. gegen den eigentlichen Inhalt meines letzten Artikels nichts einzuwenden wusste.

Gegenüber dem Vorwurf, ich habe bekannte Thatsachen wiederholt, bemerke ich, dass ich meinen Artikel ausdrücklich einen Rückblick genannt habe.

Selbstverständlich mache ich D. nicht daraus einen Vorwurf, dass er seine Ansichten über das Colophonium geändert hat, ich finde das im Gegentheil erfreulich. Nicht zu billigen ist aber die Unduldsamkeit, mit welcher er, trotz der vorhandenen Widersprüche, seine früheren irrigen Ansichten vorbrachte. Aus diesem Grunde hielt ich es für angezeigt, ihm an der Hand seiner eigenen Worte nochmals vor Augen zu führen, wie seine früheren Ausführungen mit seinen heutigen contrastiren. Hätte er die abwartende Stellung, die er heute empfiehlt, schon früher eingenommen, hätte er sich schon früher durch die humanen Grundsätze, die er heute entwickelt, leiten lassen, so wäre dem unerquicklichen Colophoniumstreit viel von seiner Schärfe genommen worden. Ich habe mich bei diesem Streit lediglich gegen die vom Zaun gebrochenen Angriffe D.'s vertheidigt und habe nie behauptet, dass meine Ausführungen seine Sinnesänderung bewirkt haben.

Wenn D. es sich heute als Verdienst anrechnet, die erste Anregung zu dem Colophoniumstreit gegeben zu haben, andererseits aber wieder-

holt behauptet, dieser Streit habe um des Kaisers Bart stattgefunden, so scheint er sein Verdienst nicht allzuhoch einzuschätzen. Die letztere Behauptung wird übrigens durch ihre Wiederholung nicht richtiger. Wenn auch, wie D. meint, „neuere Forschungen die Existenz der jetzigen Bestandtheile des Colophoniums illusorisch erscheinen lassen“, so steht doch unumstößlich fest, dass diese Bestandtheile im Wesentlichen Säuren sind. Man braucht daher nicht erst weitere Forschungsergebnisse abzuwarten, um zu wissen, dass auch in Zukunft bei der Analyse des Colophoniums — wo eine solche überhaupt nöthig erscheint — zum Mindesten die Säurezahl, und zwar die von D. verworfene direct titrirte Säurezahl, eine Rolle spielen wird.

Dass mir D. in der Quantität seiner Harzanalysen bedeutend über ist, gebe ich gerne zu, wie ich überhaupt die Verdienste des Helfenberger Laboratoriums in dieser Hinsicht niemals bestritten habe. Welchen Nutzen haben aber die vielen, durch Jahre fortgesetzten Colophoniumanalysen D.'s der Wissenschaft gebracht? Die Antwort auf diese Frage giebt D. selbst, wenn er (S. 61 d. Z.) schreibt: Wir wissen über die Bestandtheile des Colophoniums heute noch weniger Sicheres als früher. Dass auch die Praxis den D.'schen Analysen keinen ungetheilten Beifall entgegenbrachte, beweisen die Artikel von Schick und Heupel.

Ich glaube mir meinerseits ein gewisses, wenn auch geringes Verdienst dadurch erworben zu haben, dass ich zuerst auf die oft in beträchtlicher Menge vorhandenen, in Petroläther unlöslichen Bestandtheile des Colophoniums hinwies. Dass dieser Umstand von Bedeutung ist, hat schon die Arbeit von Henriques ergeben, indessen hoffe ich auch noch selbst Herrn D. beweisen zu können, dass meine „Streifzüge ins Harzgebiet“ nicht ganz erfolglos waren.

Wenn Herr Dieterich zum Schluss mit der Miene der gekränkten Unschuld den Ton meines Artikels beanstandet, so möge er sich die Mühe nehmen, seine beiden früheren gegen mich gerichteten Artikel nochmals durchzulesen. Vielleicht fällt ihm dabei ein bekanntes Sprichwort ein.

## Referate.

### Technische Chemie.

**Fr. Toldt.** Ueber künstlichen Zug. (Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 48, 398, 412, 430, 443.) Unter Mitbenutzung eines in der Engineering Society of Columbia University in New York am 1. December 1898 gehaltenen Vortrags von Walter B. Snow.

Die Nachtheile des mit wenigen Ausnahmen bei Kesselfeuerungen und Öfen durch Essen erzeugten nöthigen Luftzuges führten dahin, den natürlichen Zug durch mechanische Zugmittel zu ersetzen. Die in der jüngsten Zeit gebrachten diesbezüglichen Mittheilungen bezogen sich alle nur auf die Verwendung mechanischer Zugmittel bei Kesselanlagen. Verf. hatte schon in seinem Buche über „Regene-

rativ-Gasöfen“ auf die Regulirungsunfähigkeit des Zuges bei Schornsteinen hingewiesen, hegt die Überzeugung, dass der künstliche Zug grosse Vortheile zu bringen vermag und vermuthet, dass in mehreren Jahren die Schwierigkeiten, die sich heute noch in den Weg stellen, beseitigt und die Schornsteine überflüssig sein werden.

Der einfachste der zur Erzeugung des künstlichen Zuges verwendeten Apparate ist der Ventilator. Bei diesem ist der Antrieb durch eine direct gekuppelte Maschine vorzuziehen, da hierdurch der Ventilator unabhängig von anderen Maschinen wird und hierdurch die Regulirungsfähigkeit der Feuerung steigt. Der künstliche Zug kann sowohl durch die Druck- als auch durch die Saugmethode erzielt werden. Bei der ersteren