

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 125—128

Aufsatztell

25. Juni 1918

Zur Kenntnis des Kiefernharzes.¹⁾

Von CARL G. SCHWALBE und WALTER SCHULZ, Eberswalde.

(Eingeg. 15.5. 1918.)

In einem Aufsatz²⁾ über den Fettgehalt des Kiefernharzes wurde, bereits hervorgehoben, daß sich in der Literatur weit voneinander abweichende Angaben über den Gesamtharzgehalt des Kiefernägelmehls vorfinden. Es hat sich feststellen lassen, daß nicht nur Art, Alter und Harzreichtum der Bäume, sondern auch das Alter und der Trockengrad der Sägemehlproben diese Zahlenunterschiede verursachen. Das Harz im Sägemehl wird nämlich beim Lagern ver-

gang der Ätherzahlen unbedeutend, im dritten Monat der Lagerzeit aber scheinen, wie die Zahlen für deutsches Sägemehl zeigen, die Veränderungen die zum Unlöslichwerden führen, einzusetzen. Ein Beharrungszustand wird schon in diesem dritten Monat erreicht, denn auch bei längerem, 4 Monate oder gar 18 Monate langem, Lagern geht die Ätherzahl bei russischem Sägemehl und bei deutschem Floßholzsägemehl nicht unter 2,5% herunter. Auch bei einem 2 Jahre alten, vom Licht rotgefärbten, teilweise stockig gewordenen Sägemehl fand sich ein Wert von 2,9% Ätherextrakt.

Nicht nur die Menge der löslichen Rohharzbestandteile, auch der Fettgehalt des Harzes unterliegt erheblichen Verände-

Übersicht 1.

Zustand	Material	Anzahl der Tage zwischen Zerkleinerung u. Untersuchung	Lagerdauer		Wassergehalt in % bei der Untersuchung des Materials	Extrakte in %	
			Monate	Tage		Äther	Chloroform
Sägemehl	Russisches aus Plocieczno	60	—	—	43,6	5,0	3,7
	" " "	—	18	—	—	2,9	2,7
	" " Bialowics	30	—	—	48,2	4,3	5,3
	" " "	—	2	—	—	4,3	5,0
	Deutsches aus Eberswalde	4	—	—	50,0	3,9	4,6
	" " "	—	—	17	42,8	5,9	4,0
	" " "	—	3	12	—	16,6	2,5
	Floßholz . . .	2	—	—	47,2	5,2	7,9
	" . . .	—	2	23	50,0	7,6	6,9
	" . . .	—	4	6	54,0	5,6	2,5
Hackspäne	" . . .	6	—	—	50,7	8,3	6,3
	Gemisch von deutschem Kernholz aus Stammmitteln und Basis	1	—	—	—	8,6	6,4
	" " "	—	—	14	—	8,6	6,9
	Benzolextrakte in %: 1) 7, 3; 2) 2, 5; 3) 7, 1.	—	—	—	31,9	13,6	5,9
		—	—	16	18,9	6,6	2,6
		—	2	—	—	6,9	2,5
							3,9

hältnismäßig rasch in organischen Lösungsmitteln unlöslich, wie Übersicht 1 zeigt, in der die Tage der Untersuchungen und die bei Verwendung von Äther, Benzol und Chloroform gefundenen Extraktgehalte eingetragen sind.

Zur Erläuterung der Übersicht sei erwähnt, daß die 1. Spalte die zwischen dem Tage der Zerkleinerung und dem ersten Untersuchungstage verflossene Zeit in Tagen angibt. In der 2. Spalte ist als „Lagerdauer“ die Zeitspanne zwischen den einzelnen Untersuchungen eingetragen. Die 3. Spalte enthält die Wassergehalte am Tage der Untersuchung. Die Extraktion des ungetrockneten Materials war jedoch untrüglich, da — zum mindesten mit wasserhaltigem Äther — zu hohe Zahlen gefunden werden können, weil auch ein Wasserextrakt entsteht. Die feuchten Sägemehlproben wurden deshalb über einem Heizkörper auf einem netzartigen, luftdurchlässigen Gewebe bei etwa 30° langsam getrocknet, wozu durchschnittlich 5—10 Stunden erforderlich waren. Die Extraktzahlen der Spalte 4 endlich beziehen sich auf völlig trockenes, wasserfrei gedachtes Material. Die Sägemehlproben stammen sämtlich von schlagreifen, etwa 100—120jährigen Stämmen.

Aus den Zahlen der Tabelle ergibt sich, daß mehr als die Hälfte, fast $\frac{2}{3}$, der ursprünglichen Rohharzmenge beim längeren Lagern unlöslich geworden ist; sei es durch Oxydation oder durch Kondensation oder durch beide Arten von Vorgängen, vermutlich unter Mitwirkung des anfänglich vorhandenen Terpentins. Das Unlöslichwerden tritt, wie die Übersicht erkennen läßt, verhältnismäßig spät auf. Während der ersten beiden Monate Lagerdauer ist der Rück-

¹⁾ Mitteilung aus der Chem.-technolog. Abteilung der Hauptstation forstlichen Versuchswesens; Versuchsstation für Zellstoff- und Holzchemie in Eberswalde.

²⁾ Schwalbe und Schulz, Chem.-Ztg. 42, 228 [1918].

rungen beim Lagern. Mit zunehmendem Alter der Sägemehlproben nimmt der Fettgehalt ganz erheblich ab, wie nachfolgende kleine Übersicht zeigt.

Übersicht 2.

Floßholzsägemehl.

Tage zwischen Zerkleinerung u. Untersuchung	Extraktart	Harz	Fett
85	Äther 6,9	67,2	32,8
127	" 2,5	87,9	12,1
85	Benzol 7,3	75,8	24,2
127	" 2,5	92,5	7,5

Die Fettgehalte, nach der Twitchellmethode in der Ausführungsform von Wolff und Scholze³⁾ bestimmt, gehen um fast $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen Wertes zurück. Die mutmaßlichen Oxydationen und Kondensationen betreffen also vorzugsweise den Fettgehalt des ursprünglichen Ätherextraktes⁴⁾.

Will man also über den wahren Fettgehalt des Kiefernholzharzes Aufschluß haben, so muß das Holzmaterial in möglichst frischem Zustande Verwendung finden. Vergleichbar sind nur Zahlen für annähernd gleichaltrige Holzproben.

Nicht nur die Zerkleinerung an sich, auch der Grad der Zerkleinerung und das Zerkleinerungswerkzeug ist von Einfluß auf das Unlöslichwerden des Kiefernharzes. Man sollte annehmen, daß, falls es sich um eine Oxydation handelt, mit abnehmender Teilchen-

³⁾ Chem.-Ztg. 38, 369, 382 [1914].

⁴⁾ Nähere Untersuchung der Fettsäuren ist in Angriff genommen.



gröÙe die Geschwindigkeit der Umwandlung wachsen müsse. Diese Annahme erweist sich jedoch als falsch, gerade in größerem Holzmaterial, nämlich in Hackspänen, geht, wie der zweite Abschnitt der Tabelle 1 zeigt, die Löslichkeit des Harzes schon in 14 Tagen auf den niedrigsten beobachteten Wert zurück. Das verwendete Kiefernholz, etwa 80 jährig, war im November 1917 geschlagen. Ende Januar 1918 wurde der Stamm zerkleinert, am 30. Januar gelangten Hackspäne, ein Gemisch von Kernholz aus der Stammbasis und Stammitte, zur erstmaligen Untersuchung. Am 15. Februar wurde die Untersuchung wiederholt. In dem kurzen Zeitraum von 15 Tagen ist also der Ätherextrakt von 5,9 auf 2,6 zurückgegangen. Auffällig ist nur, daß beim Ausziehen mit Chloroform ein unlöslichwerden von Harz bei diesen Hackspänen innerhalb des gleichen Zeitraumes von 14 Tagen nicht beobachtet werden konnte. Im Gegenteil, nach 14 Tagen war die durch Chloroform ausziehbare Extraktmenge erheblich gewachsen, nämlich von 3,7 auf 5%. Die Menge des Chloroformauszuges ging übrigens bei längerem Lagern — nach 2 Monaten — auch noch weiter zurück, ohne jedoch den beim Äther schon nach 14 Tagen gefundenen niedrigen Wert zu erreichen. Eine Erklärung für diese auffällige Abweichung zwischen Äther- und Chloroformextrakt kann vorerst nicht gegeben werden.

Wie schon gesagt, ist auffällig, daß die etwaige Oxydation bei den verhältnismäßig grob zerkleinerten Hackspänen rascher verläuft als bei den viel größeren Oberflächen bietenden Sägemehlteilchen. Vermutlich erklärt sich jedoch diese Erscheinung durch die Verklebung der Sägemehloberflächen bei dem mit starker Erwärmung der Flächen verbundenen Sägeschnitt. Durch die eintretende Verschmierung mit flüssig gewordenem Harz wird vielleicht ein Teil des Harzinhaltes vom Luftsauerstoff unter Krustenbildung abgeschlossen und unterliegt weiterer Veränderung nur sehr langsam. Beim Hackholz dagegen, wo solche Erwärmung und Verschmierung überhaupt nicht in Frage kommen, kann die Luft ungehindert bis in das Innere der Hackspäne dringen, und die Oxydation demnach rascher fortschreiten. Eine bloße Kondensation, unabhängig vom Luftsauerstoff, sollte durch den Zerkleinerungsgrad nicht beeinflußt werden; die Luft muß also wohl bei dem unlöslichwerden des Rohharzes von Einfluß sein.

Nicht nur die Lagerdauer, auch der Trockengrad des untersuchten Materials ist von wesentlichem Einfluß auf die Extraktzahlen. Es ist schon oben erwähnt worden, daß es Unterschiede verursacht, ob bei der Extraktbestimmung von waldfeuchtem oder lufttrockenem Material ausgegangen wird. Derartige Unterschiede sind schon früher⁸⁾ mitgeteilt worden. Nachstehende neu gefundene Zahlen bestätigen den damaligen Befund.

Übersicht 3.

Material	Wasser- gehalt %	Extrakt	
		Äther %	Chloroform %
Russisches Sägemehl aus Plocicno, feucht	45,0	6,9	—
dsgl., getrocknet	6,5	4,7	—
Floßholzsägemehl, deutsches, feucht	50,7	7,1	7,2
dsgl. getrocknet	8,3	6,3	7,0
Hackspäne, Mischung von Kernholz aus Stammitte und -basis, feucht	31,9	6,3	4,0
dsgl. getrocknet	13,6	5,9	3,7

Es war nun auch schon früher die Vermutung ausgesprochen worden, daß beim schärferen Trocknen des feuchten Holzmaterials Veränderungen des Harzes sich abspielen könnten. Es hat sich nun feststellen lassen, daß tatsächlich diese Veränderungen sehr erheblich sind, wenn man, wie es fast allgemein bei der Bestimmung von Harz und Fett in Pflanzenstoffen, insbesondere bei landwirtschaftlichen Analysen üblich ist, vor der Fettbestimmung bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Nachstehende Übersicht 4 läßt diesen Einfluß deutlich erkennen und zeigt, daß die übliche landwirtschaftliche Untersuchungsmethode, auf Kiefernholz angewendet, zu völlig falschen Extraktzahlen führt. Der Harzgehalt ist in Wirklichkeit weit größer als die Analyse erkennen läßt, weil die Harze teilweise unlöslich geworden sind.

⁸⁾ Schwalbe und Schulz, Chem.-Ztg. 42, 229 [1918].

Übersicht 4.

Material: Sägemehl	Wassergehalt in % bei der Unter- suchung		Trockendauer in Stunden	Temp. °C	Äther- extrakt in %
	des Materials				
Russisches Wipfelholz aus Plocicno	50,0	7,5	12	30	4,4
dsgl.	50,0	5,0	4	105	2,1
Russisches a. Plocicno	45,0	6,5	10	30	4,7
dsgl.	45,0	6,0	1/4	110	4,0
Deutsches Floßholz	50,7	8,3	3	45	6,3
dsgl.	50,7	0,8	1/2	105	5,7
dsgl.	50,7	0,5	24	105	4,2
Russisches a. Bialowics	48,2	4,3	3	45	5,0
dsgl.	48,2	0,7	3	105	4,4
dsgl.	48,2	2,1*	24	105	3,6

* Lag etwas an der Luft vor der Wägung.

Bei der Bestimmung des wahren Harzgehaltes im Kiefernholz ist also jedenfalls eine Trocknung bei 100° ganz unzulässig.

Zu starke Trocknung oder zu lange Lagerung der Sägemehlproben ist wohl die Ursache der auffallend niedrigen Zahlen für Harzgehalt von Kiefernholzsägemehl, die Austerweil und Roth angegeben haben. Nach diesen Autoren⁸⁾ ist 3% Harz ein Höchstwert für den Harzgehalt von Sägemehl. Wie die Übersicht 1 zeigt, sind aber die Werte für frisches und gelinde getrocknetes Sägemehl ganz erheblich größer, sie betragen 4,6 bis 7,8% Ätherextrakt. Wenn nun Austerweil und Roth aus dem von ihnen gefundenen Durchschnittswert von 3% Harz folgern, daß die Extraktion von Sägemehl unwirtschaftlich sein müsse, so trifft diese Schlußfolgerung nicht immer zu. Wird das Sägemehl genügend frisch verarbeitet, so kann unter Umständen sehr wohl auch noch die Extraktion dieses Materials lohnend sein.

Die Beobachtungen über das unlöslichwerden von Harz-Fettgehalt des Kiefernholzes beziehen sich, wie die gegebenen beiden Übersichten 1 und 4 ausweisen, meist auf Äther- oder Chloroformextrakte. Es war nun sehr wohl möglich, daß ein unlöslichwerden bei Wahl anderer Lösungsmittel nicht eintritt, daß man also bei Anwendung geeigneter Lösungsmittel auch in lange gelagerten und heiß getrockneten Holzproben den anfänglichen Harzgehalt der frischen Holzproben würde nachweisen können. Es wurden daher frische und gelagerte Sägemehlproben mit einer ganzen Reihe — bis zu 5 — verschiedenen Lösungsmitteln hintereinander je 6 Stunden lang extrahiert. Aus den Übersichten 5 und 6 ist die Art und die Reihenfolge der Lösungsmittel erkennbar.

Übersicht 5.

Material: Floßholzsägemehl, 6 Tage nach der Zerkleinerung.

Extrakte	%	Extrakte	%	Extrakte	%
Äther	6,3	Chloroform	7,0	Benzol	7,1
Petroläther	0,2	Äther	0,3	Äthylalkohol	0,8
Aceton	0,8	Aceton	0,3	Schwefelkohlenstoff	0,2
Essigäther	0,2	Essigäther	0,1		
Schwefelkohlenstoff	0,3	Schwefelkohlenstoff	0,2		
Summe	7,8	Summe	7,9	Summe	8,1

Übersicht 6.

Material: Floßholzsägemehl, 4 Monate 6 Tage nach der Zerkleinerung.

Extrakte	%	Extrakte	%	Extrakte	%
Äther	2,1	Äther	2,3	Benzol	2,5
Petroläther	1,1	Chloroform	0,6	Äthylalkohol	1,5
Aceton	0,9	Aceton	1,1	Schwefelkohlenstoff	0,1
Essigäther	0,6	Essigäther	0,1		
Schwefelkohlenstoff	0,4	Schwefelkohlenstoff	0,3		
Summe	5,6	Summe	4,4	Summe	4,1

⁸⁾ Austerweil und Roth, Gewinnung und Verarbeitung von Harzprodukten, München 1917, Oldenbourg.

Es ergibt sich, daß bei frischen Holzproben der Gesamtextract — die Summe aller Extraktionen — ziemlich genau den gleichen Wert 7,8—8,1% ergibt. Benzol und Chloroform erweisen sich im Vergleich zum Äther als die besser geeigneten Lösungsmittel. Während Äther in einer Extraktion nur 6,3% herauslösen kann, bringen es Chloroform und Benzol auf 7 und 7,1%. Von den nachträglich angewandten Lösungsmitteln verdienen Aceton und Alkohol im Hinblick auf ihre Lösekraft besondere Beachtung. Die Kombination Benzol-Äthylalkohol scheint die wirksamste zu sein.

Wendet man die gleichen Lösungsmittel in verschiedener Reihenfolge auf gelagertes Sägemehl an, so bleibt die Zahl für den Gesamtextract wesentlich hinter dem Wert beim frischen Sägemehl zurück. Wie bei diesem erweisen sich Aceton und Äthylalkohol als gute Lösungsmittel. Der Petroläther, der beim frischen Sägemehl nur wenig (0,2%) auslöst, vermag dem gelagerten Sägemehl wesentlich mehr (1,1%) zu entziehen. Eine einigermaßen leidliche Übereinstimmung der Gesamtextractzahl besteht beim gelagerten Sägemehl nicht.

Man muß aus dem mitgeteilten Zahlenmaterial schließen, daß der wahre Harzwert in lange gelagertem Sägemehl auch bei Anwendung mehrerer Lösungsmittel nacheinander nicht ermittelt werden kann. Es ist demnach die Untersuchung einigermaßen frischer und vorsichtig bei niedriger Temperatur getrockneter Proben mindestens binnen 2 Monaten nach Herstellung notwendig. Bei Hackspänen muß das Material innerhalb 14 Tage nach der Zerkleinerung untersucht werden. Das Aufbewahren von Kontrollproben hat keinen Zweck, da die Harzwerte der frischen Proben nicht wiedergefunden werden können. [A. 68.]

Über die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse der Gasanstalten und die Untersuchung dieses Materials.

Zu den auf S. 45—46 und 78—80 dieser Zeitschrift unter diesem Titel veröffentlichten Mitteilungen ist noch eine Reihe von Ausführungen eingegangen, die wir hier folgen lassen:

Von Dr. VALENTIN HOTTENROTH.
(Eingeg. 22./4. 1918.)

Die Wirtschaftliche Vereinigung Deutscher Gaswerke und die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt geben in ihrer Entgegnung¹⁾ zu, daß bei der von ihnen veröffentlichten Methode „andere Extraktivstoffe als Schwefel mitgewogen werden“. Sie sagen, das sei allen Beteiligten klar. Wen sie unter den „Beteiligten“ verstehen, weiß ich nicht. Jedenfalls ist dieser Mangel der veröffentlichten Methode keineswegs allen Interessenten ohne weiteres klar, und wenn die Verfasser diese Methode ohne Hinweis auf die Mängel in einer Fachzeitschrift ersten Ranges veröffentlichen, so wird mancher Interessent, der mit der Materie im einzelnen weniger vertraut ist, die Methode im guten Glauben als einwandfrei hinnehmen und seinen Käufen oder Verkäufen zugrunde legen, zu seinem oder seiner Abnehmer Schaden.

Für solche Interessenten ist auch der am Schluß der Entgegnung gebrachte Hinweis, daß die Schwefelbestimmung an sich niedriger als der absolute Schwefelgehalt ausfalle, durchaus irreführend. Denn der „absolute“ Schwefelgehalt, d. h. der unter Einbeziehung des in wertloser Form (Gips usw.) vorliegenden Schwefels bestimmte, kann und darf für die Bewertung einer Gasmasse gar nicht in Betracht kommen. Die von den Verfassern veröffentlichte Methode gibt den Schwefelgehalt stets höher an, als wie es dem Gesamtgehalt an verwertbarem Schwefel entspricht.

Daß man auch auf Seiten der Produzenten, vor allem also der städtischen Gaswerke, nicht überall der fraglichen Veröffentlichung zustimmt, geht aus der mit erfreulicher Objektivität geschriebenen Abhandlung von Dr. Wentzel,²⁾ dem Chemiker der Städtischen Gaswerke, Charlottenburg, hervor, der jene Methode der Rohschwefelbestimmung „wegen ihrer großen Ungenauigkeit und Verschwendungen an Schwefelkohlenstoff“ ebenfalls verwirft.

Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke A.-G.
Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler.
(Eingeg. 28./4. 1917.)

Die dankenswerte Kritik von Dr. Wentzel, Charlottenburg,²⁾ an unseren Ausführungen (Angew. Chem. 31, I, 45 [1918]) ver-

anlaßt uns, hinsichtlich einiger Mißverständnisse noch zu einem kurzen Eingehen hierauf.

Wenn wir in unserem ersten Absatz die von Dr. Wentzel als besonders tadelnswert genannten „billigen Ansprüche“ nicht näher gekennzeichnet haben, so würde das praktische Eingehen auf diese Frage ohne weiteres gezeigt haben, daß neben der Arbeitsweise an sich auch das Ergebnis so weit befriedigend ist, daß insbesondere die auch diesem Verfahren eigenen unvermeidlichen Fehlerquellen untereinander ausreichende Kompensationen erfahren, um das zahlenmäßige Ergebnis letzten Endes billigswert erscheinen zu lassen.

Es waltet zunächst ein Mißverständnis ob hinsichtlich der Beschaffenheit des Materials. Wenn der Verfasser das Material im Auge hat, wie es in den Kästen liegt, so hat dies selbstverständlich eine ganz andere Beschaffenheit als die Proben, die den Unterzeichnern des ersten Aufsatzes von den Erzeugern fertig vorzulegen sind. Daß zwischen der Beschaffenheit des ursprünglichen und des Probematerials Unterschiede bestehen, ergibt sich ohne weiteres aus den Ausführungen des Dr. Wentzel. Dies wird bestätigt u. a. auch durch den dankenswerten Hinweis auf die Gewinnung der Durchschnittsprobe, auf die der genannte Verfasser kurz zu sprechen kommt.

Ob es zweckmäßig ist, eine so große Menge wie 100 g zur Bestimmung der Feuchtigkeit zu verwenden, muß dahingestellt bleiben; hinsichtlich der gewählten Temperatur von etwa 80° stimmen wir mit Dr. Wentzel überein. Nicht gutheißen können wir jedoch auf Grund unserer sehr zahlreichen Erfahrungen das Stehenlassen der Probe an der offenen Luft des Wägezimmers 2 Stunden vor der Wägung. Die Massen sind teilweise geneigt, sehr stark Wasser anzuziehen. Nach unserer Erfahrung ist es richtiger, einen geschützten Raum zu wählen, dessen Feuchtigkeit durch Einsatz einer Chlorcalciumschale od. dgl. möglichst niedrig gehalten wird.

Die Bestimmung des Rohschwefels wird von Dr. Wentzel wegen ihrer großen Ungenauigkeit und Verschwendungen an Schwefelkohlenstoff verworfen. Wie wir bereits eingangs andeuteten, enthält das Verfahren wie wohl sämtliche andere Schwefelbestimmungsverfahren Ungenauigkeiten. Diese Ungenauigkeiten finden indessen bei diesem Verfahren, wie wir oftmals feststellen konnten, einen Ausgleich in dem Teergehalt des Rohschwefels, auf den der Verfasser ebenfalls eingeht. Die von ihm angegebenen Werte von durchschnittlich 1,5%, die in einem Falle 2,6% erreichten, und die wir übrigens in einigen Fällen noch höher fanden, gleichen das etwaige geringere Ergebnis einer Bestimmung des Rohschwefelgehaltes aus. Das Auswaschen mit Äther erreicht den gesuchten Zweck nur sehr mangelhaft, zumal gerade Äther recht wenig geeignet erscheint. Es hat sich bei den recht zahlreichen Versuchen immer wieder gezeigt, daß sich die beiden Fehlerquellen gegeneinander aufheben, und daß somit nicht ohne weiteres ersichtlich ist, weshalb der Verfasser die Methode kurzer Hand verwirft. Auf die Methode Drehschmidt einzugehen, ist uns heute noch unmöglich, da hierüber vergleichende Versuche im Gange sind, auf die wir früher oder später noch zurückkommen werden. Worin die Verschwendungen des Schwefelkohlenstoffs beruhen soll, entzieht sich unserer Kenntnis. Wir können jedenfalls versichern, daß unser Verbrauch sich in sehr erträglichen Grenzen bewegt, und daß es keineswegs schwierig ist, bei sorgsamem Arbeiten die zur Extraktion verwendeten Mengen in recht hohem Prozentsatz wieder zu gewinnen. Ganz und gar nicht sind wir aber mit dem Verfasser der Meinung, die Untersuchung der Proben nur einmal anzusetzen. Ganz abgesehen davon, daß eine doppelte Untersuchung handelsüblich ist, müssen wir die eigene Kontrolle jeder Untersuchungsstelle für unbedingt erforderlich ansehen, und wir wissen, daß wir in dieser Auffassung einer Meinung sind mit einer ganzen Anzahl unserer Fachgenossen.

Das was endlich der Verfasser über die Vorzüge der Methode Feld gegenüber der Methode Knublauch anführt, ist zweifellos richtig. Die Methode Feld ist gewiß die elegantere, und es wäre wünschenswert, wenn sie allgemein eingeführt würde, als dies heute der Fall ist.

Die Unterschiede in den Ergebnissen nach Feld und Knublauch gehen übrigens nach unseren Beobachtungen in manchen Fällen weit über 0,3% hinaus. Unterschiede von 1,00% und mehr sind häufiger beobachtet worden, so daß es unseres Erachtens einstweilen unbedingt erforderlich ist, die Blaubestimmungsmethode bei der Anführung des Analysenergebnisses mit zu nennen. Wenn unsererseits die Knublauchsche Methode gewählt wurde, so

¹⁾ Angew. Chem. 31, I, 79 [1918].

²⁾ Angew. Chem. 31, I, 78 [1918].