

nommen. Bezüglich des Calciumoxalates gelten folgende Zahlen:

Gewicht des $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Magnesiumammoniumphosphat					
	0,50 g	0,40 g	0,30 g	0,20 g	0,10 g	0,05 g
	mg	mg	mg	mg	mg	mg
0,40 g	— 4,0	— 3,7	— 3,4	— 3,2	— 3,0	— 2,8
0,35 „	— 3,6	— 3,3	— 3,0	— 2,8	— 2,6	— 2,4
0,30 „	— 3,2	— 2,9	— 2,6	— 2,4	— 2,2	— 2,1
0,25 „	— 2,7	— 2,4	— 2,2	— 2,0	— 1,8	— 1,7
0,20 „	— 2,2	— 1,9	— 1,7	— 1,5	— 1,4	— 1,3
0,15 „	— 1,6	— 1,4	— 1,2	— 1,1	— 1,0	— 0,9
0,10 „	— 1,0	— 0,8	— 0,6	— 0,5	— 0,5	— 0,5
0,05 „	— 0,2	— 0,1	— 0,1	± 0,0	± 0,0	± 0,0
0,01 „	+ 0,6	+ 0,6	+ 0,6	+ 0,5	+ 0,5	+ 0,5

Das Gewicht des Magnesiumammoniumphosphates wird durch folgende Zahlen verbessert:

Gewicht des $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Calciumoxalat					
	0,40 g	0,30 g	0,20 g	0,10 g	0,05 g	0,01 g
	mg	mg	mg	mg	mg	mg
0,50 g	+ 1,3	+ 1,2	+ 1,1	+ 0,9	+ 0,5	— 0,9
0,45 „	+ 1,2	+ 1,1	+ 1,0	+ 0,8	+ 0,4	— 0,8
0,40 „	+ 1,1	+ 1,0	+ 0,9	+ 0,7	+ 0,3	— 0,8
0,35 „	+ 1,0	+ 0,8	+ 0,7	+ 0,6	+ 0,2	— 0,7
0,30 „	+ 0,8	+ 0,7	+ 0,6	+ 0,5	+ 0,2	— 0,6
0,25 „	+ 0,7	+ 0,6	+ 0,5	+ 0,4	+ 0,1	— 0,5
0,20 „	+ 0,6	+ 0,5	+ 0,3	+ 0,2	+ 0,1	— 0,5
0,15 „	+ 0,5	+ 0,4	+ 0,2	+ 0,1	± 0,0	— 0,4
0,10 „	+ 0,4	+ 0,3	+ 0,1	± 0,0	± 0,0	— 0,3
0,05 „	+ 0,3	+ 0,2	± 0,0	— 0,1	— 0,1	— 0,2

Zieht man es vor, das Magnesium als Pyrophosphat zu bestimmen, so kommen bei der Benutzung des beschriebenen Verfahrens keine Verbesserungswerte zur Anwendung.

Ist neben viel Calcium Magnesium nur in sehr geringer Menge zugegen, so kann folgendes Verfahren befolgt werden, mit welchem neben 100 Gt. Calcium noch 1 Gt. Magnesium bestimmt werden kann:

Man verdünnt die Untersuchungslösung so weit, daß 100 ccm nicht mehr wie 0,1 g Calcium enthalten. Das Calcium wird dann aus der 100 ccm betragenden Lösung in Gegenwart von entsprechenden Mengen Ammoniumchlorid und Essigsäure in beschriebener Weise gefällt. Am anderen Tage wird die abgeseihte magnesiumhaltige Lösung mit dem Waschwasser (50 ccm) vereint in einer Platinschale auf dem Dampfbade eingetrocknet, um die Essigsäure zu verjagen. Man gibt nun in die Schale 25 ccm dest. Wasser und erwärmt auf dem Dampfbade bis sich das allenfalls abgeschiedene Magnesiumoxalat gelöst hat. Die Flüssigkeit wird durch einen kleinen Wattebausch gesiebt, um die zur Ausscheidung gelangten Calciumoxalatspuren zurückzuhalten. Nach dem Auswaschen mit 25 ccm Wasser, wird das Magnesium aus der etwa 50 ccm betragenden bis zum Sieden erhitzten und mit 5 ccm Ammoniak versetzten Flüssigkeit durch 5 ccm Natriumphosphatlösung gefällt. Am anderen Tage wird der Niederschlag in einem ganz kleinen „Kehltrichter“ auf Watte gesammelt, mit 25 ccm 1% iger Ammoniak ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

Bei den Versuchen wurden 50 ccm von der Calciumchloridlösung mit 1,0, 2,5 und 5,0 ccm Magnesiumsulfatlösung versetzt und nach dem Verdünnen auf 100 ccm das Calcium in beschriebener Weise abgeschieden; der Niederschlag wurde nicht gewogen<sup>3)</sup>. Das Gewicht des Calciumoxalates, welches nach dem

<sup>3)</sup> Wird auch das Calcium bestimmt, so benutzt man als Verbesserungswerte die für reine Calciumsalzlösungen gültigen Zahlen.

Lösen des Salzzückstandes in Wasser abgeseiht wurde, betrug rund 1 mg. Die berechneten Mengen  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sind 10,07, 25,17 und 50,34 mg, während die Versuche zu folgenden Zahlen führten:

9,8 mg	24,4 mg	49,9 mg
9,7 „	24,6 „	48,9 „
10,2 „	24,7 „	50,3 „

Der Mittelwert aller Versuche ist um 0,47 mg zu klein. Man wird also bei der Benutzung dieses Verfahrens das Gewicht des getrockneten Niederschlages durch + 0,5 mg verbessern.

Es möge bemerkt werden, daß dieses Verfahren nur dann zur Anwendung gelangen kann, wenn die Magnesiummenge sehr gering ist (in 100 ccm Lösung höchstens 5 mg), da sonst beim Behandeln des Salzzückstandes mit Wasser leicht etwas ungelöstes Magnesiumoxalat zurückbleibt. Es empfiehlt sich also, bei diesem Verfahren zur Sicherheit auch die Menge des beim Eindampfen der magnesiumhaltigen Lösung zur Ausscheidung gelangten Calciumoxalates (1 mg) zu bestimmen.

#### Zusammenfassung.

Es wurden die Versuchsbedingungen ermittelt, unter welchen Calcium und Magnesium nebeneinander möglichst genau bestimmt werden können. Die unvermeidlichen Versuchsfehler werden durch Anbringen entsprechender Verbesserungen ausgeglichen.

### Berichtigung zum Aufsatz von Heuser und Haug: Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh.

(Eingeg. 14./9. 1918.)

Zu dem in der Überschrift genannten Aufsatz bringt Heuser ein Nachwort (Seite 175—176 dieser Zeitschrift), in welchem er hervorhebt, daß die von mir in meiner Abhandlung „Zur Kenntnis der Holzzellstoffe“ (Angew. Chem. **31**, I, 50—56, 57 bis 60 [1918]) gezogenen Schlußfolgerungen erst nach der Veröffentlichung der Dissertation von Haug gezogen seien. Die Übertragung der Ergebnisse Haugs auf Holzzellstoffe sei so naheliegend, daß die Schlüsse von Schwalbe nur als eine Bestätigung der von Haug für Strohzeilstoff gezogenen anzusehen seien.

Wenn tatsächlich diese Schlußfolgerungen so naheliegend gewesen sind, ist es merkwürdig, daß sie in der Dissertation von Haug nicht gezogen wurden, denn über die Furolabspaltung und die Holzgunmiwerte von Sulfit- und Natronzeilstoffen ist in der Literatur, z. B. in meiner „Chemie der Cellulose“, Berlin 1911, S. 571, 573, einiges Material verzeichnet; weiteres war den Dissertationen meiner Schüler, Schulz (Darmstadt 1911) und Christiansen (Darmstadt 1913) zu entnehmen, so daß nichts im Wege stand, bezüglich des Verhaltens der Holzzellstoffe auf die vermutliche Analogie mit Strohzeilstoffen hinzuweisen. Ein solcher Hinweis ist meines Wissens in der Haugschen Dissertation jedoch nicht enthalten.

Der befremdliche Vorwurf der Entlehnung ist aber noch aus einem anderen Grunde völlig ungerechtfertigt. Den Schlußfolgerungen, die Heuser erwähnt, habe ich schon in der Dissertation von Johnson „Zur Charakteristik der Holzzellstoffe“ Ausdruck verleihen lassen. Diese Dissertation ist im Frühjahr 1914 von der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin angenommen worden. Das Jahr der Fertigstellung der Johnsonschen Dissertation findet sich auch in einer Fußnote meiner Abhandlung auf S. 51 verzeichnet.

Die Heuser'schen Prioritätsansprüche auf Schlußfolgerungen, die gar nicht einmal gezogen wurden, sondern nur hätten gezogen werden können, sind demnach in jeder Beziehung unhaltbar.

Carl G. Schwalbe.