

Nirgends habe ich nur mit einem Worte auch nur angedeutet, daß ich in meinen Düngern die anderen Pflanzennährstoffe höher bewertet wissen will, als in anderen; aber ebenso wenig fällt es mir ein, sie, wie nun Herr Dr. Aumann verlangt, erheblich billiger zu liefern; dazu liegt nicht der geringste Anlaß vor.

Was den Gehalt an Kalk anlangt, so wiederhole ich, daß ich nur den in dem 2. Dünger mit bewertet habe, der in den Ablaugen in Lösung sich befindet und so natürlich leichter den Pflanzen zu gute kommen muß, und auch nur zu dem geringen Satze von M — 32 per 100 kg, nicht von 32 M, wie in meiner Entgegnung in Nr. 47 steht; sofort nach Empfang dieser Nummer habe ich diesen Druckfehler be richtigt.

Den Satz von M — 32 per 100 kg und zwar für den ganzen Kalkgehalt, hat mir — wie schon gesagt — Herr Geheimrat Prof. Dr. Maercker selbst angegeben, weil der ganze Kalk hier leichter aufnehmbar geworden ist durch das Aufschließen mit den Sulfitablaugen.

Bezüglich der angeblichen Gehaltsgarantie bemerke ich noch, daß es wohl keinem Fabrikanten einfallen wird, ein Superphosphat von 12—16% wasserlöslicher Phosphorsäure herzustellen und verkaufen zu wollen; das hat man doch in engen Grenzen vollständig in der Hand, und zudem wird jeder Posten besonders genau beim Versandt untersucht; wenn mir beispielsweise nur 12% bezahlt werden sollen, werde ich nicht so töricht sein, 16%, also ein volles Drittel, umsonst mehr zu liefern.

Daß die von Herrn Dr. Aumann zugrunde gelegten Marktpreise hinsichtlich der eitratsäure löslichen P_2O_5 nicht richtig sind, habe ich ihm ja schon in Nr. 47 ausführlich nachgewiesen; ob die anderen „ebenso richtig“ sind, weiß ich nicht. Ich kann aber nur allen Verbrauchern, besonders von Thomasmehl, entschieden anraten, dies von Herrn Dr. Aumann sich zu den von ihm angegebenen Sätzen liefern zu lassen; die Differenzen kann er dann ja aus seiner Tasche zu zahlen; und da wird es sich um recht schöne Summen handeln, vielleicht wird er dann etwas vorsichtiger mit seiner Taxe werden. Für M 5.— per 100 kg muß er dann ein Thomasmehl von mindestens 20% citratlöslicher P_2O_5 schon liefern, was dann einen Gesamtgehalt von 27% etwa entsprechen dürfte; daraus würde man ein Knöselmehl von 13,5% citratlöslicher P_2O_5 herstellen können; es ist nur fraglich, ob sich von so hochprozentiger Ware nur irgendwo etwas finden lassen wird.

Lange, nachdem ich meine erste Abwehr der Redaktion eingesandt hatte, wurde ich erst von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht, daß schon im Jahre 1902 Prof. Dr. Stutzer, Königsberg, in Nr. 63 der D. Landw. Presse sich ebenfalls eine Kritik meiner beiden patentierten Verfahren geleistet hatte, die ganz zu der Art und Weise des Herrn Dr. Aumann paßt. Diesem habe ich in Nr. 4 d. Jahrg. derselben Zeitschrift ausführlich geantwortet und muß seiner weiteren

Richtigstellung eine zweite Abfertigung zuteil werden lassen, da er vieles bestreitet, was ich überhaupt gar nicht gesagt habe; es ist eine Art und Weise der Kritik, für welche mir jeder parlamentarische Ausdruck fehlt.

Wie oberflächlich mitunter gearbeitet wird, zeigt recht deutlich die eine Untersuchung von Knöselmehl durch eine Station mit einem furchtbaren langen Namen, zu welchem die Leistungen im umgekehrten Verhältnis stehen. Dort fand man nur 2,25% P_2O_5 , während alle anderen 9—10% feststellten. Auf meine Frage, ob dies nur etwa wasser-, eitratlösliche oder gesamte P_2O_5 sein sollte, antwortete man mir, daß man dies nicht mehr ermitteln könnte.

Wer nun von uns beiden — Herr Dr. Aumann oder ich — recht hat, wird nach dem Gesagten jedem geschätzten Leser leicht zu entscheiden sein.

Nachschrift.

Dem Wunsche des Herrn Knösel, daß der Leser selbst entscheiden möge, ob die von mir aufgestellte Preisberechnung der Knösel'schen Düngemittel zutreffend ist oder nicht, kann ich mich nur anschließen. Der Gehalt an Nährstoffen in den betreffenden Düngemitteln ist bekannt, und über die Höhe der Marktpreise der Pflanzennährstoffe im Januar 1904 wird jede Verkaufsgenossenschaft oder jeder Düngemittelhändler Auskunft geben können.

Auf die weiteren Ausführungen des Herrn Knösel einzugehen, liegt für mich kein Anlaß vor.

Ich verweise auf meinen Artikel in Heft 3, Seite 96 dieser Zeitschrift.

Hildesheim, den 10. Februar 1905.

Dr. Aumann.

Über eine direkte Methode zur Glycerinbestimmung.

(Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Fabriken A. M. Shukoff in St. Petersburg.)

Von Dr. A. A. SHUKOFF u. Dr. P. J. SCHESTAKOFF.
(Eingeg. d. 21. 1. 1905.)

Alle bis jetzt in der analytischen Praxis gebräuchlichen Glycerinbestimmungsmethoden bestimmen das Glycerin auf indirektem Wege, entweder aus seinen Oxydationsprodukten (Benedikt u. Zsigmondy, Hehler) oder aus den Abspaltungsprodukten seiner Verbindungen (Acetinmethode). Die Übelstände dieser Methoden sind so bekannt, so daß es hier kaum nötig erscheint, auf sie ausführlich zurückzukommen¹).

Eine direkte Methode zur Glycerinbestimmung nach Art des in der organischen Chemie so verbreiteten Ausschüttelns der wässerigen Lösungen mit irgend einem organischen Lösungsmittel finde ihre Schwierigkeiten teilweise in der beschränkten Löslichkeit des Glycerins in organischen Lösungs-

¹) Vgl. Lewkowitsch, Analyst 1903, 104.

mitteln, teilweise in der großen Avidität, mit der es vom Wasser zurückgehalten wird.

Durch Kombination passender Entwässerungs- und Lösungsmittel, ist es uns gelungen, diese Schwierigkeiten zu umgehen und eine sehr brauchbare und praktische Methode zur direkten Bestimmung des Glycerins auszuarbeiten.

Vermischt man nämlich das Glycerin, oder das glycerinhaltige Analysenmaterial mit pulverförmigem, durch Ausglühen entwässertem Natriumsulfat, so erhält man eine Masse, welche beim Extrahieren im Soxhletischen Apparat mit trockennem Aceton das ganze Glycerin dem Aceton abgibt. Das Aceton läßt sich leicht vom Glycerin abdestillieren, und es bleibt nur noch das durch direkte Wägung zu bestimmende Glycerin übrig.

Unsere Arbeitsweise ist die folgende:

Ist die zu analysierende Lösung alkalisch, so wird sie mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht

von etwaigem Niederschlag, resp. Trübung abfiltriert und mit Pottasche bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt. Saure Flüssigkeiten werden ebenso vorher mit Pottasche schwach alkalisch gemacht.

Die so erhaltene Lösung wird bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur, also z. B. auf einem Wasserbade, das aber nicht bis zum Kochen erhitzt werden darf, bis zu Sirupdicke eingedampft; bei Lösungen, welche dabei Salze ausscheiden (Seifenunterlaugen), dampft man bis zu breiiger Konsistenz ein; es ist besonders darauf acht zu geben, daß dieses Eindampfen bei nicht zu hoher Temperatur, resp. nicht zu lange geschieht, denn es können bei nicht ganz vorsichtigem Arbeiten beträchtliche Glycerinverluste eintreten.

Wir nehmen so viel vom Ausgangsmaterial, daß die resultierende Menge reinen Glycerins 1 g nicht übersteigt; bei solcher Quantität genügt es, die abgedampfte Flüssigkeit mit 20 g geglühtem und gepulvertem Natriumsulfat zu vermischen, um eine fast trockene pulverförmige Masse zu erhalten, die sich leicht in die Papierdüte des Soxhletischen Extraktionsapparats einfüllen läßt. Wir gebrauchen einen Apparat, in den eine Düte von 2×10 cm paßt (siehe die beigelegte Skizze). Der Apparat, sowie die Kölbchen müssen geschliffene Glass töpsele haben, da Gummi- und Korkstöpsele vom Aceton stark angegriffen werden. Die Extraktion geschieht mit trockenem Aceton, welches vorher mit gebrühter Pottasche gut getrocknet und überdestilliert wurde; sie dauert etwa 4 Stunden. Sollte nach der Abdestillation des Acetons das Glycerin auf der Oberfläche Fettropfchen usw. zeigen, so sind sie leicht durch Abspülen mit leicht siedendem Petroläther zu entfernen. Das Glycerin wird jetzt in dem Extraktionskölbchen in einem Luftbade bei $75-80^{\circ}$ bis zum annähernd konstanten Gewicht getrocknet, was in etwa 4-5 Stunden erreicht wird; es ist dabei besonders acht zu geben, daß

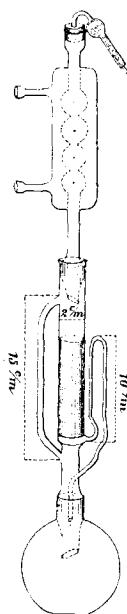
die Temperatur der Kölbchen wirklich diese Grenzen nicht übersteigt; deshalb ist genau zu beobachten, daß die Thermometerkugel dicht bei dem Boden des Kölbchens angebracht sei. Das Glycerin wird nun gewogen, wobei zu beobachten ist, daß das Kölbchen mit einem eingeschliffenen Glasstöpsele verschlossen werden muß.

Das so erhaltene Glycerin ist bei exaktem und vorsichtigem Arbeiten vollkommen aschefrei, und lieferte bei mehreren Proben nach H e h n e r über 99% reines Glycerin.

Es ist nun noch zu bemerken, daß bei Lösungen welche mehr als 40% Glycerin enthalten, ein vorheriges Eindampfen nicht notwendig ist. Die Lösung kann dann direkt mit Natriumsulfat vermischt werden.

Die oben beschriebene Methode haben wir mit Erfolg zu Glycerinbestimmungen in Handelsglycerinen, Seifenunterlaugen, Fetten und Ölen usw. angewandt. Zum Schlusse führen wir einige von uns ausgeführte vergleichende Glycerinbestimmungen an:

Glycerinbestimmungen:



	Extrakt	Spez. Gew.	Gew. lach	Hehner
Glycerinlösung d_{20} 1,1225 aus chem. reinem Glycerin	47,55	47,91		
do. . . .	47,56			
do. . . .	47,45			
do. . . .	47,72			
Desgl. d_{20} 1,2520	96,06	96,1		
do. 1,2276	85,83	86,9		
do. 1,2610	98,80	99,5	98,70	
do. . . .	99,50	99,5	98,17	
Dynamitglycerin verdünnt d_{20} 1,1572	60,22	60,81	59,13	
Unterlaengglycerin	60,11		59,18	
do. . . .	86,87		86,73	
Seifenunterlauge	12,26		12,19	
Hammeltalg, Glyceringehalt berechnet nach Verseifungs- und Säurezahl	gefunden 10,48% berechnet 10,80%			
do. . . .	gefunden 10,23% berechnet 10,61%			
Knochentalg	gefunden 5,80% berechnet 5,87%			

St. Petersburg, Januar 1905.

Die Kartellfrage.

Von F R I T Z K R U L L, Ingenieur-Chemiker, Paris.

Eine der jüngsten Zeit eigentümliche, für die Industrie und die gesamte Volkswirtschaft äußerst wichtige Erscheinung sind die Kartelle, das heißt die Verbindung bestimmter Interessenkreise zur Erreichung günstiger Kaufs- oder Verkaufsverhältnisse für ihre Produkte.

Bei dem hohen Interesse, das alle mit der Gewinnung und Verteilung der Güter Beschäftigten an diesem Gegenstande haben, dürften die folgenden Zeilen über die Bedingungen, das Wesen, den Zweck, den Erfolg, den Nutzen und den Scha-