

suchsweisem, aber doch schon fabrikatorischem Betriebe in Villers-sur-Hermes (Oise) ausgeführt wird, wo ich es selbst sehen durfte. Dasselbe hat für die Schweiz besonderes Interesse, da die Erfinder nach längerem Suchen gerade in der Schweiz, zu Vallorbes, eine passende Localität zur Durchführung ihres Verfahrens im grossen Massstabe gefunden haben.

Überhaupt bietet sich in der weiteren Entwicklung der elektrochemischen Verfahren für die Schweiz die Möglichkeit dar, solche chemische Processe mit Vortheil einführen zu können, welche bisher an die kohlenreichen Länder gebunden waren. So braucht z. B. die Fabrikation von chlorsaurem Kali auf gewöhnlichem Wege im günstigsten Falle bisher etwa das 25 fache Gewicht an Kohle; dagegen kann auf elektrolytischem Wege 1 k desselben durch 20 Pferdekraft-Stunden erzeugt werden, was freilich nicht bei Dampfkraft, sondern nur bei billiger Wasserkraft einen erheblichen Vortheil bieten kann.

Über die Fabrikation von chlorsauren Salzen seien noch folgende Notizen gegeben. Chlorsaures Natron wird nach dem bekannten Verfahren von Péchiney auch in der Fabrik von Gamble zu St. Helens fabricirt. Das auf Anwendung von Magnesia statt Kalk beruhende Verfahren von Muspratt und Eschellmann wird in der Muspratt'schen Fabrik zu Widnes, wie ich selbst sehen konnte, mit vollstem Erfolge im regelmässigen Grossbetrieb ausgeführt. Ebenso werden die Verfahren von Bolton, Wyld und Auer zur gemeinschaftlichen Erzeugung von Kaliumchlorat und Kaliumpermanganat (Engl. P. 8217 von 1887 u. 10193 von 1888) und von Hammill, Wyld und Auer zur Gewinnung einer erheblichen Menge von Kaliumchlorat aus den Mutterlaugen (J. Soc. Ind. 1889 S. 168) in den Werken der Widnes Alkali Company im Grossen ausgeführt.

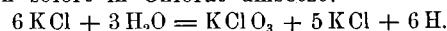
Chlorsaurer Baryt wird bei Péchiney durch Zersetzung von Calciumchlorat mit Chlorbaryum und Aussoggen gemacht (ein vom Berichterstatter schon seit längerer Zeit ebenfalls gefundenes Verfahren). Die Mutterlaugen finden zweckmässige Verwendung zur Reinigung des Natriumchlorats von schwefelsaurem Salz.

#### Nachschrift.

Über das Verfahren von Gall und Montlaur gehen mir soeben von denselben noch folgende Notizen zu, deren knappe Fassung in dem jetzigen Stadium der Sache leicht verständlich sein wird.

Die Zersetzung der Chloralkalimetalle durch den elektrischen Strom geht bei solcher

Temperatur vor sich, dass das Hypochlorit sich sofort in Chlorat umsetzt:



Die Reaction geht in mit Diaphragmen versehenen Apparaten vor sich, deren Construction (welche natürlich nicht veröffentlicht werden kann) grosse Schwierigkeiten geboten hat. Das Kaliumchlorat krystallisiert heraus, so wie es sich bildet und setzt sich in dem Bade ab, aus dem man es mit emaillirten Gusseisenlöffeln aussoggt. Der angewendete elektrische Strom hat eine Stromstärke von 1000 Ampère und eine Spannung von 25 Volt, und zwar so, dass die elektromotorische Kraft in jedem Bade ungefähr 5 Volt beträgt (Theorie = 4,36). In der Praxis braucht man eine Pferdestärke in 24 Stunden, um 1 k Kaliumchlorat zu erzeugen. Dies lässt sich mit Hilfe von grossen Wasserkräften auf billigem Wege machen, wäre aber durch Dampfmaschinen durchaus nicht billig genug zu erreichen. Unter den erstenen Umständen sollten aber die Gestehungskosten erheblich niedriger als bisher kommen, da die Herren Gall und Graf Montlaur ausser dem Chlorkalium, wie es alle anderen Fabriken bedürfen, nur noch die Erzeugung der Elektricität aufzuwenden haben, welche mit Hilfe der grossen Wasserkraft zu Vallorbes sehr billig sein wird.

### Die „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung.

Von

O. Reitmair.

#### I.

Kaum eine andere analytische Frage hat eine so umfangreiche Litteratur hervorgerufen, als die der Phosphorsäurebestimmung. Und interessant ist es, dass man in dieser Litteratur dem Grundgedanken der „Citratmethode“ durch ein halbes Jahrhundert immer wieder begegnet. Erst war es allerdings die Weinsäure, die dazu ausserkoren wurde, bei der Fällung der Phosphorsäure mit Magnesia in ammoniakalischer Lösung eine Mitfällung von Eisenoxyd und Thonerde zu verhindern. Diese von Otto in den dreissiger Jahren ermittelte Bestimmungsweise scheint sich lange Zeit der mangelhaften Methode der Fällung als Eisenoxydphosphat gegenüber behauptet zu haben.

Als Fehlerquelle der „Tartratmethode“ wurde jedoch von W. Mayer<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass hierbei leicht „basisch weinsaure Talkerde mit der phosphorsauren Ammoniaktalkerde niederfällt“, und er sucht dies durch bestimmte Verdünnung und Gehalt der Lösung an Ammoniaksalzen zu corrigiren. W. Mayer führt aus, das Tartratdoppelsalz von 1 Äq. MgO und 1 Äq. Alkali würde der Schwerlöslichkeit des basischen Magnesiatartrats wegen leicht zerlegt, und nur ein sehr grosser Überschuss von Ammoniaksalzen verhindere die Abscheidung.

R. Fresenius (Z. anal. 1864 S. 148) empfiehlt, die basisch weinsaure Magnesia durch doppelte Fällung zu entfernen.

R. Warington<sup>2)</sup> schlägt statt der Weinsäure Citronensäure vor, weil man dann der Mitfällung eines Magnesiasalzes sicher entgehe — und empfiehlt diese Methode besonders bei Bodenanalysen.

R. Fresenius (a. a. O.) spricht sich gegen letzteres aus, weil die grosse Menge der Ammonsalze, die man bei Bodenanalysen stets in Lösung hat, und die geringe Menge der Phosphorsäure eine genaue Bestimmung der letzteren auf diesem Wege unmöglich mache.

F. Knapp (Z. anal. 1865 S. 152) macht die Bemerkung, dass bei Gegenwart von viel Thonerde die Tartratmethode nicht angewendet werden kann; dass bei Überschuss von Thonerde gegen Phosphorsäure die Fällung gänzlich ausbleibt.

Brassier<sup>3)</sup> modifiziert das Warington'sche Verfahren. Die Lösungen müssen möglichst frei von Schwefelsäure sein, weil sonst  $\text{Ca SO}_4$  mitfällt. Er versetzt die salzaure Lösung mit überschüssigem Ammon und tropft so lange Citronensäurelösung zu, bis die Phosphate von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk gelöst sind und fällt dann mit Chlormagnesium. Einen Überschuss von Citronensäure wünscht er vermieden, weil die phosphorsaure Ammonmagnesia in citronensaurem Ammon nicht ganz unlöslich sei und die Bildung dieses Salzes daher möglichst beschränkt werden müsse. Beleganalysen geben befriedigende Resultate, nur ergab sich ein kleiner Verlust, wenn der Kalk nicht vorher abgeschieden wurde.

<sup>1)</sup> Über die Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyde und der Thonerde. Chem. Centr. 1857. S. 747. — Aus Ann. Chem. u. Pharm.

<sup>2)</sup> J. Chem. Soc. 1863. 2. Ser. Vol. I. S. 304. R. Warington schreibt übrigens Dr. Völcker die Tartratmethode zu, welcher sie nach englischen Mittheilungen in seinem grossem Londoner Laboratorium auch als Citratmethode weiter entwickelt haben soll.

<sup>3)</sup> Ann. de chim. phys. VII. 355.

Anschliessend an beide vorige Arbeiten hielte es R. Fresenius für wünschenswerth, dass der Einfluss grösserer Thonerdegehalte bei der Citratmethode besonders studirt würde (Z. anal. 1866 S. 207).

Diesem Stand der Entwicklung entsprechend, findet sich auch in dem Gutachten von Fresenius, Neubauer und Luck (Z. anal. 1871 S. 137) über die besten Methoden der Analyse künstlicher Dünger angeführt, dass die directen Fällungen der Phosphorsäure bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronensäure leider nicht befriedigende Resultate geben, und zwar eintheils wegen der Mitfällung basischer Magnesiasalze, anderentheils wegen der Löslichkeit des Ammonmagnesiaphosphats in weinsaurem und citronensaurem Ammoniak.

Ville (Z. anal. 1872 S. 437) wollte festgestellt haben, dass die phosphorsaure Ammonmagnesia in citronensaurem Kalk bedeutend löslicher sei, als in citronensaurem Ammon. Durch einen grossen Überschuss von Chlormagnesium werde das Auflösungsvermögen beider für Phosphorsäure verringert.

Aus den Veröffentlichungen von Andrew A. Blair (Z. anal. 1879 S. 122), sowie von Teschemacher und Denham Smith war nur zu entnehmen, dass die Citratmethode vielfach (besonders in den Vereinigten Staaten von Nordamerika) allgemein üblich war und mit grosser Weit herzigkeit geübt wurde.

Mit der Einführung der Begriffe „zurückgegangene Phosphorsäure“ und „bodenlösliche oder assimilirbare Phosphorsäure“ gewann auch die Frage der Citratfällung neues Interesse.

Denn die lösende Wirkung der Citrate und zunächst des Ammoniumcitrats auf gewisse wasserunlösliche Phosphate wurde bald gegenüber derjenigen von Tartraten und Oxalaten als bedeutender und eher eine quantitative Trennung der Phosphate ermöglicht erkannt.

Auch dass diese lösende Wirkung auf einer Doppelsalzbildung beruhte, konnte angenommen werden. Man versuchte aber nicht die verschiedenen Doppelsalze darzustellen, um deren Löslichkeit zu bestimmen, sondern ging von der praktischen Seite aus und versuchte die schon aufgeschlossene, aber zurückgegangene Phosphorsäure durch geeignet concentrirte Citratlösung wieder in Lösung zu bringen; man suchte die Concentration der Citratlösung auf empirischem Wege auch für die Lösung des Calciumbiphosphats der Präcipitate. Deshalb blieb auch die Frage der eigentlichen

„Citratfällung“ zunächst unberührt, zumal der Begriff „assimilirbare Phosphorsäure“ noch keineswegs klar zu formuliren war.

Seit der Versammlung der Agricultur-Chemiker in Halle 1869 hatte sich besonders Fresenius bemüht, eine — möglichst übereinstimmende und vergleichbare Zahlen liefernde — Methode der Bestimmung auszuarbeiten und schlug deshalb auch vor, bei directer wie indirekter Bestimmung der von Citratlösung gelösten Phosphorsäure die Molybdänmethode anzuwenden und vor der Molybdänsäuerung die Citronensäure zu zerstören<sup>4)</sup>.

J. König (Z. anal. 1871 S. 305) fand durch directe Versuche, dass die Gegenwart von Oxalaten und Citraten die Molybdänsäuerung beeinflusste, eventuell sogar verhinderte.

Die Praxis der Düngercontrole wünschte und suchte einen kürzeren Weg zur Ermittlung des Gehalts an „citratlöslicher“ Phosphorsäure, und deshalb fand der Petermann'sche Vorschlag (vgl. Z. anal. 1880 S. 374), die in ammoniakalischer Citratlösung gelöste Phosphorsäure direct mit Magnesiamixtur zu fällen, namentlich ausserhalb Deutschlands viel Anklang und ausgedehnte Bearbeitung.

Dass aber diese vielfach angewendete Methode an einem empfindlichen Mangel litt, zeigte unter anderem die Thatsache, dass Brunner<sup>5)</sup> in einer Reihe von Koprolithen-Superphosphaten nach dieser Methode durchgängig mehr „citratlösliche“ Phosphorsäure fand, als überhaupt Phosphorsäure vorhanden war. Dabei ist zu bemerken, dass die Menge der verwendeten Magnesiamischung, die in der Brunner'schen Arbeit als hinreichend bezeichnet wird, jedenfalls sehr gross war; sie wurde später von Petermann (Z. anal. 1880 S. 374) auf 60 cc von üblicher Concentration normirt. Wahrscheinlich deswegen, weil man bei Anwendung von grösserem Magnesiaüberschuss ein rascheres Ausfallen des Niederschlags bemerkte und höhere Resultate bekam.

Erst durch die eingehenderen Arbeiten von Grupe-Tollens<sup>6)</sup>, sowie von Herzfeld-Feuerlein (Z. anal. 1881 S. 191) wurden die Vorgänge, die bei der Lösung von Phosphaten des Kalks, Eisens, Aluminiums u. s. w. durch ammoniakalische Citratlösung stattfanden, einigermassen geklärt, sowie die Bedingungen festgestellt, unter

denen aus dieser ammoniakalischen Citratlösung die Phosphorsäure annähernd quantitativ durch directe Zugabe von Magnesiamixtur gefällt werden konnte.

Das Hauptergebniss der Arbeiten von Grupe-Tollens war, soweit es für vorliegende Zusammenstellung in Betracht kommt, folgendes: „Beim directen Ausfallen der Phosphorsäure aus Ammoniumcitratlösung mittels eines grossen Überschusses von Magnesiamixtur bleibt stets Phosphorsäure gelöst und stets fallen Calcium und überschüssiges Magnesium mit dem Tripelphosphat aus; die Methode der directen Fällung bei der Analyse zum Zweck der Werthbestimmung von Phosphaten ist deshalb nicht hinreichend genau; nur zufällig können durch Compensation die richtigen Zahlen für Phosphorsäure erhalten werden.“

Grupe-Tollens entwickeln die Ansicht, dass die Einwirkung von Ammoniumcitrat auf die Phosphate des Kalks in der Weise erfolgt, indem sich phosphorsaures Ammon bildet und citronensaurer Kalk, welch letzterer von dem Überschuss des Lösungsmittels aufgenommen werde.

Demgegenüber sind Herzfeld-Feuerlein der Meinung, dass die lösende Wirkung des citronensauren Ammoniums auf phosphorsauren Kalk darauf beruhe, dass diese beiden Salze miteinander direct ein Doppelsalz bilden.

Grupe-Tollens betrachten die Verunreinigung des Niederschlags als überschüssigen Kalk und Magnesia, welche beim Glühen bewirkt, dass sich Orthophosphat bildet.

Herzfeld-Feuerlein dagegen nehmen an, die Verunreinigung des Niederschlags durch Kalk röhre von einem Mitfallen der Verbindung  $\text{Ca NH}_4 \cdot \text{PO}_4$  her, welche beim Glühen in Calciumpyrophosphat übergehe.

Herzfeld-Feuerlein finden bei ihren Versuchen, dass Kohlensäure aus einer ammoniakalischen Lösung von Calciumcitrat den Kalk ausfällt, aus der Lösung des Doppelsalzes aber nicht. Sie führen aus, dass die (wenn auch künstlich möglichst erhöhte) Verunreinigung des Magnesiumammonphosphates durch Kalk nicht von citronensaurem oder kohlensaurem Kalk herühren könne, sondern Calciumammonphosphat sein müsse, weil sie durch Fällung mit Ammoniaküberschuss aus der mit Citrat vermischten Lösung des Kalkphosphats eine Verbindung erhalten, welche nach ihrer Analyse  $\text{Ca NH}_4 \text{PO}_4 + x \text{H}_2\text{O}$  ist und durch Glühen in die Verbindung  $\text{Ca}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$  übergehe. Sie folgern also, dass beim Lösen der Kalkphosphate in Ammoniumcitrat die Bildung eines Doppelsalzes von citronensaurem Ammon

<sup>4)</sup> (Vergl. obenerwähntes Gutachten.)

<sup>5)</sup> Z. anal. 1880. S. 144. — Die Gesammt-Phosphorsäure wurde nach der Molybdänmethode bestimmt.

<sup>6)</sup> J. f. Landw. 1882 S. 1 — Ber. deutsch. G. 13 S. 1267 — Jahrestb. 1881 S. 310.

und  $\frac{2}{3}$  phosphorsaurem Kalk (wahrscheinlich phosphorsaurem Ammoniakkalk) stattfindet. Sie zeigen, dass dieses Salz, welches analog der phosphorsauren Ammonmagnesia zusammengesetzt ist, stets in grösserer oder geringerer Menge bei Fällung der phosphorsauren Ammonmagnesia aus einer Lösung von Calciumphosphat in Ammoncitrat im Niederschlag enthalten ist und das Gewicht desselben erhöht.

Die Löslichkeit der phosphorsauren Ammonmagnesia bei  $35^{\circ}$  ist nach Herzfeld-Feuerlein in neutraler Ammoncitratlösung von 1,105 sp. G. sehr bedeutend (etwa 1,0 g  $MgNH_4PO_4$  auf 20 g Citronensäure); nach Grupe-Tollens in schwach ammoniakalischer Petermann'scher Lösung (etwa 1,25 Proc. freies Ammoniak enthaltend) eine geringe.

Über die Löslichkeit der phosphorsauren Ammonmagnesia in stark ammoniakalischer Citratlösung bei Fällungstemperatur findet sich bei Herzfeld-Feuerlein keine Angabe, dagegen Ausführliches in der Arbeit von Grupe-Tollens. Die Grösse des Fehlers beträgt nach ihren Untersuchungen für je 100 cc Petermann'sche Citratlösung (entsprechend etwa 18 g Citronensäure) bei Abwesenheit von Kalk, Eisen u. s. w. bis 4 mg für eine einmalige Fällung. Die wirkliche Menge des erhaltenen Magnesia-pyrophosphats (wiederholte Fällung) ist jedoch um 6 mg zu niedrig bei Anwendung von 12 cc Mixtur (entspr. 0,6 g  $MgCl_2$ ), um 2 bis 3 mg zu niedrig bei Anwendung von 24 cc (1,2 g  $MgCl_2$ ), um 2 mg zu niedrig bei Anwendung von 60 cc (3,0 g  $MgCl_2$ ), um 2 mg zu niedrig bei Anwendung von 100 cc (5,0 g  $MgCl_2$ ). Die Mitsfällung von Magnesia betrug im ersten Falle 0,5 mg, im zweiten 1 bis 2 mg, im dritten 2 bis 3 mg; bei grösserem Überschuss von Magnesiamixtur ist also eine Compensation möglich. Annähernd dieselben Mengen Phosphorsäure entziehen sich nach ihren Versuchen der Fällung bei Gegenwart von Kalk, Eisenoxyd oder Thonerde, und die Mitsfällung dieser Metalloxyde kann bei Gegenwart grösserer Mengen derselben den Fehler compensiren.

Aus den bisher angeführten Arbeiten sind wohl als wichtigstes Ergebniss für die directe Fällung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Ammoncitrat die von Grupe-Tollens gefundenen Thatsachen zu betrachten:

1. stets bleibt ein Theil der Phosphorsäure gelöst,

2. durch einen grossen Überschuss von Magnesiamixtur wird mehr Magnesia gefällt, als der im Niederschlag enthaltenen Menge Phosphorsäure entspricht,
3. bei Gegenwart von Kalk, Eisen oder Thonerde ist der Niederschlag nicht frei von diesen Elementen.

Der Versuch, die verunreinigenden Metalloxyde durch wiederholte Fällung zu entfernen, gelang bei Kalk, gelang aber nicht bei Eisenoxyd.

Trotz der Klarheit und Eindringlichkeit der von Grupe-Tollens angeführten Argumente erschien bald darauf in demselben Journal (J. f. Landw. 1882 S. 181) eine Arbeit von L. Mayer und E. v. Schmid, in der es geradezu heisst, dass die Citratmethode ebenso genau wie die „Molybdänmethode mit doppelter Fällung“ ist, bei Anwesenheit von Kalk dieselbe an Genauigkeit noch übertrifft.

Hercher und Wagner (Landw. Vers. 1882 S. 1) stellten Versuche an, um die directe Fällung für die Phosphorsäurebestimmung in untitrirbaren eisenhaltigen Superphosphaten zu verwenden und finden bei 22 Proben gegen die Molybdänmethode eine Differenz von höchstens + 0,22 Proc. und — 0,30 Proc., wenn 25 cc (entsprechend 0,5 g Superphosphat) mit 20 cc Petermann'scher Ammoncitratlösung (enthaltend etwa 3,5 g Citronensäure) und 45 cc Ammoniak (von 5 Proc.  $NH_3$ ) vermischt und mit 15 cc Magnesiamixtur gefällt wurden.

Der Grund dieser Differenzen finden Hercher-Wagner darin, dass Lösungen von Calciumphosphat, auf gleiche Weise gefällt, einen Fehler von + 3 mg gegen Molybdänbestimmung gaben, Eisenphosphat + 0,3 mg, Ammonphosphat — 0,7 mg; sie vermuten, dass die bei Gegenwart von Kalk so starke Verunreinigung Calciumcitrat sei.

Die Versuche, für Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure die directe Fällung zu benutzen, schienen soweit abgeschlossen, dass man vorerst zu Mitteln griff, die Citronensäure der Lösung (beufs Fällung der Phosphorsäure mit Molybdän) wenigstens theilweise zu zerstören.

Auch war die Molybdänmethode in Deutschland besonders durch die Arbeiten von Abesser-Jani-Märcker (Z. anal. 1873 S. 239), sowie Peitzsch-Rohn-Wagner (Z. anal. 1880 S. 444) in ihren Fehlerquellen so genau bekannt und in ihrer Ausführung so gekürzt worden, dass sie bei vorzüglicher Genauigkeit der Resultate auch weitgehende Anforderungen an Raschheit der

Ausführung befriedigen konnte. Ausserdem fand die Urantiritation, trotz ihrer beschränkten Anwendbarkeit und im Allgemeinen geringen Zuverlässigkeit, an manchen Stellen ausgedehnte Anwendung.

Die Handelschemiker Englands, Frankreichs und Amerikas scheinen jedoch Jahrzehnte lang und bis heute hauptsächlich nach der Citratmethode gearbeitet zu haben. Die Methode war gut, weil sie conventionell geworden war. Nach einer genauer sein sollenden Modification, die besonders in England geübt wird, erfolgt erst die Abscheidung des Kalks als Oxalat, wahrscheinlich, weil die unbedingte Verunreinigung des Niederschlags durch Kalk zu allgemein bekannt geworden war.

Diesem letzteren Übelstande sollte auch eine Methode abhelfen, welche C. Glaser in Baltimore (Z. anal. 1885 S. 178) mittheilt. Zunächst dadurch, dass die Ausfällung bei Gegenwart von viel Schwefelsäure (d. h. Sulfaten) erfolgt. Näheres über die Wirkung der Schwefelsäure gibt Glaser nicht an. Die Löslichkeit des Gypses in Ammoniak ist zwar ziemlich bedeutend, und es mag wohl die Bildung von Sulfatdoppelsalzen auch leicht erfolgen; es ist aber von vornherein anzunehmen, dass durch die Gegenwart von Sulfaten eine Verunreinigung des Niederschlags durch Kalk und andere Metalloxyde nicht vollständig verhindert werden kann.

Eisenoxyd bleibt, wenn mitgefällt, auch bei wiederholter Fällung (vergl. Grupe-Tollens' Versuche) im Niederschlag. Glaser führt zwar an, dass der Niederschlag (immer doppelte Fällung vorausgesetzt) bei richtigem Arbeiten nach dem Glühen stets blüthenweiss erscheint und sich nach häufigen Prüfungen im dortigen Laboratorium als vollkommen rein erwies. Diese Prüfungen müssen dann aber nicht sonderlich genau gewesen sein. Glaser gibt an, das durch die Masse fortschreitende Eglühen, was ja auch ein Zeichen der Reinheit ist, sei besonders schön bemerkbar. Da Glaser aber mit durchlochtem Tiegel arbeitete, erklärt sich auch dieser Irrthum, und hätte er einmal einen Niederschlag gründlich geprüft, so würde er gefunden haben, dass auch alle möglichen Verunreinigungen bei Anwendung des durchlochten Tiegels diese Erscheinung nicht ganz verhindern können, wenn sich die Umwandlung in Pyrophosphat plötzlich vollzieht, was ja bei der hier gewöhnlichen raschen Temperatursteigerung und dem äusserst kurzen Vortrocknen, sowie dem krystallinischen Niederschlag immerstattfindet.

Von Belegen führt Glaser drei Doppel-

bestimmungen in Guanoproben an, die  $\pm 0,1$  Proc. übereinstimmen und sagt u. A.: „Die Vorzüge der Methode sind absolute Genauigkeit, wie diese Beleganalysen beweisen“. Ausserdem sagt Glaser: „Die mühsame Abscheidung der Kieselsäure wird vollständig umgangen“. (Warum? Ist Kiesel säure in Ammoncitrat löslich?)

Glaser setzt die Citronensäure nach dem Vorgange von Brassier (vergl. Anmerk. 3) in möglichst geringem Überschusse zu; er tröpfelt von der Citronensäurelösung abwechselnd mit Ammoniak eben so viel in die Phosphatlösung ein, bis durch Ammoniak überschuss keine Fällung mehr erfolgt. Dies schien (nach der Feststellung der Löslichkeit der phosphorsauren Ammonmagnesia in Ammoncitrat von anderer Seite) in Verbindung mit dem Vorschlag der doppelten Ausfällung das Vertrauenerweckende an der Glaser'schen Arbeit, denn seine Methode ist auch in verschiedene Handbücher übergegangen (vergl. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. 2, S. 694).

Abgesehen jedoch von der Vergrösserung der Fehlerquellen durch den Schwefelsäurezusatz, besonders bei doppelter Fällung (vergl. spätere Ausführungen), welche bei einer Prüfung der Methode sich bemerkbar machen mussten, war die doppelte Fällung eine Complication der Methode, welche ihre Verbreitung hindern musste. Die späteren Vorschläge zur „Citratfällung“ verzichteten deshalb auch auf diese Reinigung des Niederschlags und versuchten eine Lösung der Frage auf Grund der von Grupe-Tollens zuerst festgestellten Thatsache, dass bei Einhaltung gewisser Bedingungen eine Compensation der Fehler möglich ist.

Laubheimer<sup>7)</sup> empfiehlt, zu der für die Fällung abgemessenen Phosphatlösung (enthaltend 0,1 bis 0,2 g  $P_2O_5$ ) eine stets gleichbleibende Menge Citratlösung (10 cc, enthaltend 5 g Citronensäure) und hierauf starken Ammoniaküberschuss und Magnesiamixtur zuzusetzen. Bei stark eisenhaltigen Phosphaten, wie z. B. Thomasschlacke, sei die doppelte Menge Citratlösung (20 cc, enthaltend 10 g Citronensäure) zuzusetzen, und in diesem Falle erfolge auch die Ausfällung langsamer; es sei dann ein starkes Rühren der Flüssigkeit erforderlich.

Fassbender (Z. anal. 1886 S. 416) erhielt auf diese Weise mit den Bestimmungen nach der Molybdänmethode übereinstimmende Resultate.

Aubin<sup>8)</sup> behandelt 1 g des Düngephos-

<sup>7)</sup> Chemzg. 9 S. 1870. Z. anal. 1886 S. 416.

<sup>8)</sup> Mon. scient. 15 S. 849 — Z. anal. 1886 S. 593.

phats mit 10 cc siedender Salzsäure, setzt Natriumacetat zu, 2 bis 3 g Ammonoxalat, lässt abkühlen, setzt zu der vom Kalk filtrirten Flüssigkeit nach Auswaschen des Rückstandes Ammoncitrat und Magnesiamixtur.

K. Müller's (Landw. Vers. 1887 S. 467) Vorschrift gilt zunächst nur für Thomas-schlacken, welche untereinander eine gewisse Ähnlichkeit der Zusammensetzung besitzen. 50 cc der Phosphatlösung (entsprechend 1 g Substanz) werden, bei Gegenwart von 10 g Citronensäure, in etwa 2,5 Proc. freies Ammoniak enthaltender Lösung mit 25 cc Magnesiamixtur (gewöhnlicher, also wohl 1,25 g  $MgCl_2$ , enthaltend) gefällt.

Nachdem besonders der letzte Vorschlag allgemeiner Anklang fand und von vielen Seiten angestellte Versuche erwiesen hatten, dass die Bestimmungen der Phosphorsäure in Thomasschlacken nach dieser Methode auch bei Anwendung verschiedener Aufschliessungsverfahren mit den nach der Molybdänmethode erhaltenen übereinstimmende Resultate ergaben (Landw. Vers. 1888 S. 439), war zu vermuten, dass ein Fehlerausgleich bei Einhaltung dieser Vorschrift wirklich immer fast vollständig eintritt, dass also ein Wechseln des Gehalts der untersuchten Lösung an verschiedenen Säuren und Basen bis zu gewissen Grenzen möglich ist, ohne das Fällungsresultat wesentlich zu erhöhen oder zu erniedrigen.

Reis (Z. 1888 S. 360) findet nach diesem Verfahren bei einer Versuchsreihe in Thomas-schlacken, welche durch halbstündiges Erhitzen mit Salzsäure von 1,12 sp. G. aufgeschlossen wurden, das Resultat der Citratfällung um 0,2 bis 0,8 Proc. zu hoch und den Niederschlag einer Fällung im Durchschnitt von 10 Bestimmungen mit 1,8 mg  $SiO_2$ , 3,4 mg CaO und 7,0 mg  $Fe_2O_3$  verunreinigt. Er schlägt eine Abänderung des Müller'schen Verfahrens vor (vergl. die betreffende Abhandlung).

Das Müller'sche Verfahren wurde in der Versammlung des „Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche“ am 15. September 1888 in Bonn (Landw. Vers. 1888 S. 439) für die Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken ver-einbart und folgende Vorschrift angegeben:

10 g Substanz werden mit 50 cc concentrirter Schwefelsäure erhitzt, die Flüssigkeit wird ohne Berücksichtigung des unlöslichen Rückstandes auf 500 cc gebracht; zu 50 cc der filtrirten Lösung, entsprechend 1 g Substanz, werden 20 cc Citronensäurelösung (= 10 g Citronensäure) zugefügt, nahezu mit Ammoniak neutralisiert, abgekühlt, mit 25 cc der bekannten Chlormagnesium-Mischung versetzt, und durch Ammoniakzusatz die Flüssigkeit auf

einen Gehalt von etwa  $2\frac{1}{2}$  Proc. freiem Ammoniak gebracht.

Statt des aufeinander folgenden Zusatzes von Citronensäurelösung und Ammoniak empfiehlt Märcker (das.) der Kürze wegen eine Lösung zu verwenden, die 10 Proc. Citronensäure, an Ammoniak gebunden, und etwa 2,5 Proc. freies Ammoniak enthält; davon wären im obigen Falle also 100 cc (= 10 g Citronensäure) zu verwenden.

Stutzer (das.) empfiehlt die Anwendung einer Rührmaschine zur Beschleunigung der Ausfällung, Märcker (das.) eine Schüttelmaschine.

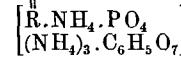
Emmerling (das.) sagt, dass er nach der Molybdänmethode durchweg einige Zehntelprocente Phosphorsäure weniger erhalten habe als bei der Citratfällung und kündigt weitere Versuche zur Aufklärung dieser Differenzen an.

## II.

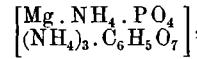
Die Ergebnisse vieler oben angeführter Versuche benützend — und gestützt auf eigene Beobachtungen, habe ich versucht, mir ein Bild der Vorgänge bei der Citratfällung zu machen, das eine ungezwungene Erklärung derselben zulässt. Ich schliesse dieselbe hier an und füge als Belege die Resultate verschiedener Versuche bei.

A. Lösung der Phosphate in citronensaurem Ammon. Die Salze der Orthophosphorsäure, in denen 2 At. Wasserstoff

durch Metall ersetzt sind ( $R.HPO_4$ ), oder noch wahrscheinlicher die daraus entstehenden Metallammonphosphate ( $R.NH_4PO_4$ ), welche sämmtlich unlöslich in verdünntem Ammoniak sind, lösen sich in einer ammoniakalischen Lösung von citronensaurem Ammon. Es bilden sich unmittelbar Doppelsalze von Ammoncitrat und zwei Drittel Metallphosphat, bez. Metallammonphosphat



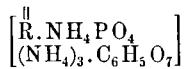
ohne Umsetzung (vergl. Herzfeld-Feuerlein). Eine Ausnahme hiervon macht das Magnesiadoppelsalz



welches nicht durch Vermischen der Componenten entsteht, und, wenn es in Lösung vorkommt, verhältnismässig leicht (aber nie ganz vollständig) unter Abscheidung von unlöslicher  $MgNH_4PO_4$  zerlegt wird.

Ist ursprünglich der Ammoncitratlösung unlösliches Triphosphat geboten, so geht dieses allmählich vorerst in Metallammonphosphat über (von Grupe-Tollens für  $MgNH_4PO_4$  aus  $Mg_3(PO_4)_2$  nachgewiesen)

und dieses Metallammonphosphat  $R.NH_4PO_4$  wird dann, wenn das Metall nicht Magnesia ist, als Doppelsalz leicht gelöst. Es ist also auch für diesen Fall Metallammonphosphat schliesslich als Doppelsalz

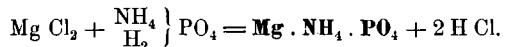


in Lösung.

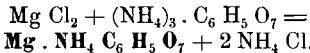
B. Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiamischung bei Abwesenheit anderer Basen als  $NH_4$ . Die dreibasische Phosphorsäure verhält sich wie die dreibasische Citronensäure und können die Säurereste bez. die Basen — ganz oder theilweise — in den Salzen ausgetauscht werden.

Beim Vermischen von Magnesiamischung mit einer Flüssigkeit, welche Phosphorsäure und Citronensäure nebeneinander in ammoniakalischer Lösung enthält, vollziehen sich drei Prozesse gleichzeitig und nebeneinander, welche durch beifolgende Gleichungen veranschaulicht werden können. (Die Gleichungen sind möglichst vereinfacht und die Anwesenheit von freiem  $NH_3$  als immer selbstverständlich vorausgesetzt.)

1. Die Magnesia fällt aus dem Ammonphosphat Magnesiumammonphosphat.

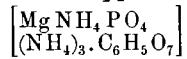


2. Ammoncitrat bindet Magnesia zu Citratdoppelsalz.



3. Es bildet sich in geringer Menge das Doppelsalz  $\left[ Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 \right]_{(NH_4)_3 \cdot C_6H_5O_7}$  oder vielleicht  $\left[ Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 \right]_{Mg \cdot NH_4 \cdot C_6H_5O_7}$  welches aber durch active Magnesia (solche, die nicht als Doppelsalz gebunden) wieder zerlegt werden kann.

Geht die Umsetzung nach der Gleichung 2 rascher vor sich, als diejenige der Gleichung 1 und ist der Magnesiaüberschuss sehr gering, so kann die zweite Gleichung vor der ersten erfüllt sein und die Ausfällung der Phosphorsäure erfolgt sehr unvollständig, weil keine active Magnesia zur Zersetzung des Doppelsalzes 3 mehr vorhanden ist. Ist im Gegensatze hierzu Magnesia in bedeutendem Überschuss, so erfolgt die Fällung so vollständig als möglich, d. h. es bleibt immer noch eine geringe Menge des Doppelsalzes

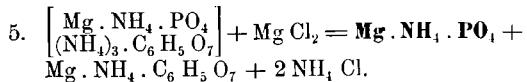
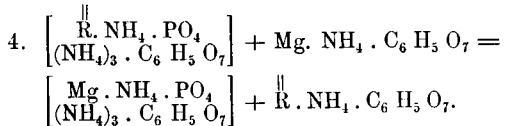


in Lösung, welche durch die active Magnesia nicht mehr zerlegt wird. Diese Menge ist in allen Fällen ziemlich constant und entspricht der Löslichkeit der phosphorsauren Ammonmagnesia in citronensaurem Ammon bei Gegenwart von überschüssiger Magnesia.

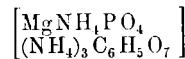
Gleichviel, nach welcher Vorschrift und unter welchen Umständen die Citratfällung vorgenommen wird, es bleibt immer in den günstigsten Fällen diese constante Menge in Lösung.

Für den obenerwähnten Fall — der bei ungenügendem Überschuss von Magnesiamischung erhaltenen unvollständigen Fällung — erfolgt im Filtrate durch Zugabe neuer Mengen Magnesia-Mischung weitere Fällung bis zu dieser Grenze. Die constante Menge gelöst bleibender Phosphorsäure kann in jedem Filtrate einer Citratfällung nachgewiesen werden.

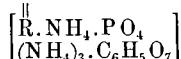
C. Fällung bei Anwesenheit weiterer Basen ( $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ). Die Basen sind, wie oben erwähnt, als Doppelsalze gelöst, und bei Zusatz von Magnesiamischung erfolgen ausser den obigen noch weitere Umsetzungen, welche durch die Gleichungen 4 und 5 ausgedrückt sind. (Für  $Fe_2O_3$  und  $Al_2O_3$  sind die Formeln entsprechend zu verändern.)



Bei ungenügendem Überschuss von  $MgO$  oder  $MgCl_2$ , also bei ungenügendem Zusatz von Magnesiamischung, wird auch hier das Doppelsalz

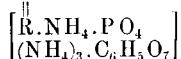


nicht vollständig zerlegt. Ausserdem wird immer eine geringe Menge des Doppelsalzes



in gleicher Weise wie das Magnesiadoppelsalz der Gleichung 5 durch überschüssige active Magnesia zerlegt und Metallammonphosphat bei der Fällung mit niedergesunken.

Ist bei Gegenwart dieser Basen von vornherein nur eine so knappe Menge Citronensäure zugesetzt, die eben zur Bildung von Doppelsalz genügt und dadurch keine wesentliche Menge von disponiblem Ammoncitrat mehr im Überschuss, so kann bei Zusatz von Magnesiamischung die Gleichung 2 sich nicht mehr vollziehen; dadurch wird auch die Gleichung 4 beeinflusst und zwar derart, dass das Doppelsalz



gegen die Einwirkung der zugesetzten Magnesiamischung maskirt erscheint, und keine Ausfällung erfolgt oder eine sehr langsame und unvollständige. Dies kann also bei dem Verfahren des Ammoncitratzusatzes vorkommen, welches Brassier und Glaser empfohlen haben.

Sind ursprünglich ausser Phosphaten auch die Basen  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in freiem Zustande vorhanden, so consumiren diese letzteren eine weitere Menge Ammoncitrat zur directen Bildung der in Gleichung 4 angeführten Doppelsalze  $\text{RNH}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Es wird dann bei Anwendung derselben Ammoncitratmenge eine geringere Menge von activer Magnesia zu Doppelsalz gebunden und der Magnesiaüberschuss brauchte dann um so geringer zu sein, oder es ist bei grösserem Überschuss von Magnesia vielleicht mehr Gelegenheit geboten zur Mitfällung von  $\text{RNH}_4\text{PO}_4$ .

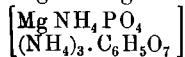
Nach der vollzogenen Fällung enthält die Flüssigkeit also nur die Doppelsalze von der Formel  $\text{RNH}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  als Endprodukte der Umsetzungen, wobei  $\text{R}$  die verschiedenen Metalle  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  bezeichnet.

D. Fällung bei Gegenwart weiterer Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Diese Säuren kommen bei der Citratfällung nur insoweit in Betracht, als sie ohne die Beihilfe der Citronensäure eine Doppelsalzbildung der Basen mit Ammon zu vermitteln im Stande sind. Ist dies der Fall, wie bei der Schwefelsäure, so bleibt dadurch aus der zugesetzten Menge von Ammoncitrat eine grössere Menge desselben disponibel (nicht zu Doppelsalz gebunden), und der Magnesiaüberschuss muss entsprechend höher genommen werden.

E. Fällung bei Gegenwart von Kieselsäure. Die Gegenwart von Kieselsäure ist bei der Citratfällung ebenso störend, wie bei der Fällung mit Magnesiamischung ohne Zusatz von Ammoncitrat

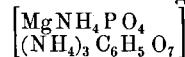
F. Das praktische Resultat dieser Betrachtungen ist kurz folgendes:

Die von vielen Seiten beobachtete Löslichkeit der phosphorsauren Ammonmagnesia beruht auf der Thatsache, dass selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses von Magnesiamischung das gebildete Doppelsalz



nie ganz vollständig zerlegt wird. Doch ist der hierdurch verursachte Minusfehler ziemlich constant und kann durch Anwendung einer grossen Substanzmenge auf das pro-

zentische Ergebniss weniger Einfluss haben. (Laubheimer verwendet 0,1 bis 0,2 g, K. Müller 1 g Substanz.) Der Zusatz von Ammoncitrat zur Lösung der Phosphate im Ammoniak kann beliebig erhöht werden, doch muss mit dieser Erhöhung die Zugabe von Magnesiamischung Schritt halten, widrigenfalls der Verlust an unzerlegtem



um so grösser ist, je geringer der Überschuss von Magnesiamischung, welche die Zerlegung bewirkt.

Wie weit der unvermeidliche Plusfehler das Resultat beeinflussen kann, der durch Mitfällen von  $\text{RNH}_4\text{PO}_4$  bewirkt wird, soll später dargelegt werden<sup>1)</sup>.

### Hüttenwesen.

Die angewandte Chemie in der Eisenhüttenkunde. (Schluss v. S. 678.) Scherer theilte zuerst den Hochofen in Zonen; jedoch nahm er keine feste Lage derselben an, sondern vermutete eine ziemlich bedeutende Verschiebung der einzelnen Zonen je nach den Umständen. Meine eigenen Beobachtungen haben mich dagegen zu Schlüssen geführt, die von denen Scherer's in vielen Punkten abweichen. Der Hauptgrund dieser Abweichungen scheint darin zu liegen, dass die zur Einleitung der Reduction nötige Temperatur verschieden angenommen wird. Scherer nimmt für die Reductionszone eine Temperatur von 1000 bis 1200° an; diese Temperatur wird aber je nach der Beschaffenheit des Erzes verschieden sein; denn Versuche mit einem Gasgemenge von 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Kohlenoxyd ergaben, dass Cleveland-Erz bei 410° nur 10 Proc. seines Sauerstoffes verlor, wogegen Eisenoxyd 37,8 Proc. verlor. Die Zusammensetzung der Gase in den verschiedenen Tiefen geben unzweifelhaft Auskunft über die Natur der Reaction an den betreffenden Stellen. Untenstehende Tabelle, zusammengestellt aus Versuchen an einem Ofen von 24,4 m Höhe gibt die Menge Sauerstoff an, die auf 1000 Th. Metall kommen; daneben ist das Gewicht des in den Gasen vorhandenen Kohlenstoffes angeführt. Obwohl die Ergebnisse etwas schwanken, kann man doch als Durchschnitt annehmen, dass nachdem die Erze 2,45 m gesunken sind, aller Sauer-

<sup>1)</sup> „Belege“ folgen im ersten Januarheft 1890; d. Red.