

3 bis 5 g werden in Salpetersäure (1,2 spec. G.) in bedeckter Porzellanschale gelöst, zur Syrupdicke eingedampft, mit Wasser aufgenommen und filtrirt. Der Rückstand

Legirungszwecken verwandte — hochprozentige Legirung (mit 16 Proc. Al), die gerade wegen ihres hohen Siliciumgehaltes als geeignet für die vorliegenden Versuche erschien:

Probe A.

	a. oxydirtes Si Proc. Si	b. nicht oxydirtes Si Proc. Si	c. Si in Lösung Proc. Si	d. Ges.-Silicium Proc. Si	e. roh Proc. Si	f. Eisen beim Rück- stand Proc. Fe
1.	—	—	—	1,18	—	—
2.	1,12	0,13	0,03	1,25	1,28	0,19
3.	1,18	—	—	1,18	1,20	0,03
4.	1,15	—	—	1,15	1,20	0,08
5.	1,18	—	—	1,18	1,24	0,08

Probe B.

1.	—	—	—	1,86	—	—
2.	1,95	0,06	0,0	2,01	2,23	0,40
3.	1,97	—	—	1,97	2,00	0,05
4.	1,81	0,06	—	1,87	2,01	0,27
5.	1,89	—	—	1,89	2,16	0,41

Probe C.

1.	—	—	—	2,90	—	—
2.	0,29	2,63	0,03	2,89	2,34	1,28
3.	0,98	1,83	—	2,81	2,24	0,61
4.	0,48	2,39	—	2,87	2,21	0,93
5.	1,05	1,41	—	2,46	2,32	1,03

Bemerkungen. 1. Si-Bestimmung wie 4.

2. Lösung mit Salpetersäure nicht ganz eingedampft. Rückstand mit Na_2CO_3 gereinigt.

3. Lösung mit HCl und KClO_3 , zur Trockne eingedampft.

4. Lösung mit Königswasser (verdünnt) zur Trockne eingedampft.

5. Lösung mit Salpetersäure: oxydirtes Si mit Flusssäure, nicht oxydirtes Si mit Flusssäure und Salpetersäure ausgezogen.

Bei 2., 3. und 4. Bestimmung der Si-Modificationen indirect.

wird geglüht, gewogen, mit Flusssäure behandelt, geglüht und wieder gewogen: Differenz = SiO_2 . Hat der neue Rückstand nicht die rothe Farbe des Eisenoxyds, enthält er also noch Silicium, so wird mit Flusssäure — Salpetersäure abgeraucht, ge-glüht und gewogen. Die Differenz der letzten beiden Wägungen ist gleich dem Gehalt an unoxydirbarem Silicium; der Rest ist mit gefälltes Eisen als Oxyd.

Einen directen Beweis für die Richtigkeit vorstehender Annahmen zu erbringen, muss Sache weiterer Untersuchungen sein: als Wahrscheinlichkeitsbeweis mag es gelten, wenn bei einer grossen Anzahl von Legirungen der genau zu bestimmende Gesammt-siliciumgehalt (erhalten durch Schmelzen des rohen Rückstandes mit Na_2CO_3 und Reindarstellung der SiO_2) übereinstimmt mit der nach Vorstehendem gefundenen Summe der Siliciumabarten.

In nachstehender Tabelle findet man für drei verschiedene Proben von Aluminium-bronze die durch verschiedene Lösemittel und Methoden erhaltenen Ergebnisse vergleichend gegenübergestellt. Probe A und B sind technische Legirungen mit je 6,4 Proc. Al; Probe C ist eine — ursprünglich zu

Die Lösung gestattet die Bestimmung der übrigen Bestandtheile.

Über Kali- und Ammonphosphat-Düngesalze.

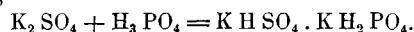
Von

Dr. Th. Meyer.

In einem am 19. April in Stassfurt gehaltenen Vortrage bespricht Lierke (S. 355 d. Z.) unter den verschiedenen Kalidüngesalzen auch das phosphorsaure. Aus seiner Angabe, dass „die Herstellung von phosphorsaurem Kali bisher noch viel zu schwierig sei, um ein entsprechend billiges Düngemittel zu liefern“, ist zu schliessen, dass ihm das vor etwa 5 Jahren von mir zuerst dargestellte und seither von der Firma Müller, Packard & Comp. fabrik-mässig gewonnene und auf den Markt gebrachte phosphorsaure — richtiger sulfo-phosphorsaure — Kali nicht bekannt war. Ich nehme hieraus Veranlassung zu einigen Mittheilungen über dieses Düngesalz, sowie über das ihm seiner Zusammensetzung und Darstellungsweise nach entsprechende sulfo-phosphorsaure Ammoniak.

Diese beiden Salze bestehen allerdings nicht allein aus Kali bez. Ammoniak und Phosphorsäure, sondern enthalten noch eine wesentliche Menge von Schwefelsäure, welche

ja in den meisten Mineraldüngern enthalten ist. Ihrer Bildung nach sind sie einfache Additionsprodukte der betreffenden Sulfate mit Phosphorsäure, und zwar wird der Entstehungsprozess durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Es sei gleich hier bemerkt, dass der analoge Vorgang zwischen Natriumsulfat und Phosphorsäure nicht stattfindet, wenigstens nicht unter den gewöhnlichen Verhältnissen; bei Versuchen, in dieser Richtung wurde stets ein schmieriges, zerfließliches Product gewonnen, wohl eben nur ein Gemenge von Sulfat und Phosphorsäure.

Der Gehalt der beiden Salze an wasserlöslicher P_2O_5 beträgt 25 Proc., der an Kali und Stickstoff bez. 25 und 10 Proc. Daneben sind dann ausser chemisch und mechanisch gebundenem Wasser etwa 30 Proc. SO_3 sowie einige Prozent der gewöhnlichen Beimengungen: Kalk, Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia, Flusssäure, jedoch nur Spuren Chlor.

2. Die Mischungsfähigkeit mit Kalk und Thomasmehl ohne Verlust an wasserlöslicher Phosphorsäure und an Ammoniak. Es ist ja für den Chemiker selbstverständlich und auch dem Landwirth bekannt, dass Thomasmehl in Berührung mit (neutralen) Ammoniaksalzen und mit organischen Stickstoffverbindungen, z. B. Stallmist, in Folge seines Gehaltes an Ätzkalk Ammoniak austreibt, und in Folge des Gehalts an diesem wie noch mehr an Eisenoxyd in Berührung mit Superphosphat dessen wasserlösliche Phosphorsäure in wasserunlösliche Verbindungen zurückführt. Verluste dieser Art sind dagegen beim Zusammenbringen von Thomasmehl mit sulfophosphorsaurem Ammon oder Kali ausgeschlossen, ja noch mehr: ein Theil der Phosphorsäure des Thomasmehl wird sehr häufig in wasserlösliche Form übergeführt. Eine Reihe von Untersuchungen über das Verhalten derartiger Mischungen, vergleichsweise mit Mischungen aus Thomasmehl und Superphosphat, habe ich veröffentlicht in der Deutsch. landw. Presse, 1887 No. 67. Von den dort aufgeführten Resultaten sollen nur ein paar hier Erwähnung finden.

Von 100 Th. angewandter wasserlöslicher P_2O_5 bez. Stickstoff wurden wiedergefunden:

Bei einem Mischungsverhältniss von	Nach einer Zeitdauer von	Bei phosphors. Ammon (10,24 Proc. N; 25,56 Proc. lös. P_2O_5)	Bei phosphors. Kali (24,57 Proc. K_2O ; 25,32 Proc. lös. P_2O_5)	Bei Spodiumsuperphosphat (15,75 Proc. lös. P_2O_5)
		Wiedergef. N	Wiedergef. lös. P_2O_5	Wiedergef. lös. P_2O_5
100g Thomasmehl (67 Proc. Feinmehl, 21 Proc. P_2P_5 , 49 Proc. CaO) mit 25,56 g wasserlöslicher P_2O_5 .	0 Tagen	—	113,3	101,6
	13 -	99,6	113,2	—
	32 -	99,6	111,7	100,4

Kali und Ammoniak sind also nicht ausschliesslich an Phosphorsäure, sondern z. Th. auch an Schwefelsäure gebunden, doch ist ja offenbar die Menge der nutzlos in den Boden gebrachten Schwefelsäure weit grösser z. B. bei Anwendung von Ammoniaksuperphosphat als von sulfophosphorsaurem Ammoniak, da das erstere ein Gemisch von Ammonsulfat mit phosphorsaurem Kalk und Gyps ist, das letztere dagegen aufgefasst werden kann als ein Gemisch von Ammonsulfat mit freier Phosphorsäure.

Das Eigenthümliche und Unterscheidende anderen Düngemitteln gegenüber liegt in dem stark sauren Charakter; es beruhen hierauf eine Reihe von Eigenschaften, welche etwas näher erörtert werden mögen:

1. Die grosse Löslichkeit in Wasser; gemäss ihrer Darstellung aus wasserlöslichen Materialien lösen sich die Salze sehr leicht unter Hinterlassung einer nur geringen Trübung von Eisen-Thonerde-Phosphat. Sie eignen sich daher wie der Chilisalpeter zur Nachdüngung (Kopfdünger), also in Fällen, wo der Landwirth erst nach der Bestellung aus der mangelhaften Entwicklung der Frucht zu der Überzeugung kommt, dass Mangel an Bodennährstoffen vorliegt.

Um ein Stück Land sowohl mit Thomasmehl oder Staubkalk als auch mit Ammonsulfat oder Superphosphat zu düngen, ist es aus erwähnten Gründen nothwendig, jeden Theil für sich unterzubringen, wodurch vermehrte Arbeitskosten erwachsen. Hingegen kann man austandslos z. B. Thomasmehl mit sulfophosphorsaurem Ammoniak gemischt auf einmal geben, eine Mischung, die für manche Verhältnisse wohl glücklich zusammengesetzt ist, da ein Theil ihrer Phosphorsäure rasch, der andere aber erst allmäthlich zur Wirkung gelangt.

3. Von vornherein wie auch besonders mit Rücksicht auf das unter 2. besprochene Verhalten gegen Thomasmehl ist zu erwarten, dass die wasserlösliche Phosphorsäure der Sulfophosphate im Ackerboden weniger leicht, als dies bei den Superphosphaten der Fall ist, der in den unlöslichen Zustand zurückführenden Wirksamkeit der Kalk-, Eisen- und Thonerdeverbindungen unterliegt; bevor dies geschehen kann, wird allemal erst die überschüssige Säure gesättigt werden müssen, d. h. mit andern Worten: in den schwereren Bodenarten muss der Phosphorsäure der Sulfophosphate eine grössere Verbreitungsfähigkeit eigen sein als der gewöhnlichen wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate. Ich habe versucht, auch diesen Satz experimentell zu bestätigen, kann allerdings den betreffenden Versuch nicht als gelungen bezeichnen, doch will ich ihn hier nicht übergehen, um wo-

möglich damit eine Anregung zu geben, dass dem Gegenstand von berufenerer Seite weitere Aufmerksamkeit geschenkt werde. Die Schwierigkeit der Untersuchung liegt natürlich darin, das bei der Düngung obwaltende Verhältniss geringer Mengen Phosphorsäure zu einem gewaltigen Überschuss Erde nachzuahmen. Zunächst wurden von dem Ammoniaksalz und von dem Spodiumsuperphosphat Lösungen bereitet, welche annähernd 5 g P_2O_5 im Liter enthielten. Von diesem wässrigen Auszuge wurden je 25 cc zur Analyse verwandt und weitere 25 cc auf 500 cc verdünnt, in einer Literflasche mit 100 g Kalkbodenerde 2 Stunden unter häufigem Schütteln digerirt, dann wurde filtrirt, 400 cc des Filtrats = 20 cc der ursprünglichen Lösung eingeengt und mit Molybdänlösung gefällt u. s. w. Auf diese Art wurde gefunden:

	Ammonsulfosalz	Spodiumsuper-
In 20 cc der angewandten Lösung . . .	0,0992 g P_2O_5	0,0959 g P_2O_5
dgl. nach der Behandlung mit Erde . . .	0,0791 g „	0,0725 g „
Von der angew. P_2O_5 sind also durch die Behandlung mit Erde unlöslich gemacht . . .	20,2 Proc.	24,4 Proc.

Es ist wohl anzunehmen, dass die Unterschiede im Verhalten deutlicher zu Tage getreten sein würden, wenn die Versuchsbedingungen sich mehr den in der Praxis herrschenden Verhältnissen genähert hätten. Offenbar ist, während die sogen. Citrat- oder Bodenlöslichkeit der Phosphorsäure einen geringern Grad bedeutet als die Wasserlöslichkeit, die Phosphorsäure in den Sulfophosphaten in einem sozusagen noch über den wasserlöslichen hinausgehenden Löslichkeitsgrade vorhanden.

4. Endlich liegt in dem stark sauren Charakter der beiden Salze der Grund dafür, dass auch noch bei einem höhern Eisen-Thonerdegehalt des Rohphosphates ein Phosphorsäuredünger zu erzielen ist, welcher nur geringe Mengen der Phosphorsäure in wasserunlöslicher Form enthält. So ist es mir beispielsweise gelungen, — zunächst zwar nur im Laboratorium — aus dem an Eisen-Thonerdeverbindungen so sehr reichen Navassaphosphat ein Kaliumsulfophosphat darzustellen von rund 14 Proc. wasserlöslicher und 15,5 Proc. Gesammt- P_2O_5 ; auch war dasselbe nicht etwa schmierig, sondern von der Beschaffenheit eines normalen Superphosphates. Überhaupt muss betont werden, dass die Salze nicht etwa hygroskopisch sind, sondern eben so trocken und fein pulverbar wie die Superphosphate im Allgemeinen. Anfangs freilich stellten sich in dieser Hinsicht der Fabrikation Schwierigkeiten entgegen, doch sind dieselben längst durch eine besondere Arbeitsweise überwunden.

Sofern nun Lierke von wirklichem, rein phosphorsaurem Salz sprach, kann ich ihm nicht widersprechen, dahingegen bleibt mir hinsichtlich der Kali- und Ammonsulfophosphate noch übrig, hinzuzufügen, dass die Phosphorsäure und der Stickstoff darin den gleichen und das Kali wenigstens fast

den gleichen Verkaufspreis haben, wie dies bei Superphosphat, Ammon- und Kaliumsulfat der Fall ist. Freilich ist in ihnen nur die Hälfte der Basis an Phosphorsäure gebunden, auf der anderen Seite aber verleihten ihre ganz besonderen Eigenschaften ihnen einen Werth, dem möglicherweise derjenige rein phosphorsaurer Salze gar nicht einmal gleichkommt. Durch ihre Reinheit von schädlichen Beimengungen (Chlorverbindungen) eignen sie sich vorzugsweise für die Cultur von Tabak, Wein u. s. w.; durch ihre grosse Wasserlöslichkeit zur Verwendung als Kopfdünger; durch ihre sauren Eigenschaften für Mischungen mit verschiedenen anderen Düngemitteln; durch die bedeutende Concentration, in welcher sie die Pflanzennährstoffe enthalten, endlich auch für den Transport auf weite Entfernnungen, nach den Nachbarländern und über See.

Mülheim am Rhein.

Beiträge zur Analyse südländischer, speziell portugiesischer Weine.

Von

Dr. J. H. Vogel.

Auf Grund eines grossen Analysenmaterials hat man Schlüsse gezogen auf die Grenzen, innerhalb welcher einzelne Bestandtheile, bez. Gruppen derselben im Wein vorkommen pflegen. Sowohl die Menge derselben, als auch namentlich das Verhältniss verschiedener in Beziehung zu einander stehender Bestandtheile ist nicht unerheblichen Schwankungen unterworfen, doch kann man bei manchen mit ziemlicher Bestimmtheit sagen, dass sie gewisse Grenzen nicht überschreiten dürfen, wenn anders für die fraglichen Producte auf den Namen eines unverfälschten Weines Anspruch erhoben werden soll.

In sehr anschaulicher Weise hat die Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines in Berlin i. J. 1884 für jeden einzelnen Bestandtheil des Weines, bez. Gruppen derselben die z. Z. als richtig erkannten Normen besprochen und auf bestehende Lücken hingewiesen. Barth (Verl. v. L. Voss, 1884) hat diese Beschlüsse zusammengefasst. Häufiger wird man dort die Angabe finden, dass bei den Weinen südlicher Länder sich die Verhältnisse nicht selten anders gestalten, als dieses bei den deutschen, französischen u. dgl.