

Der Wassergehalt kann auch dadurch bestimmt werden, dass man 15 bis 20 g Fett in Petroläther löst und die Lösung in eine Bürette, die man bis zur unteren Marke mit Wasser gefüllt hat, bringt. Nach längerem Abstehen wird der Wassergehalt direct abgelesen. Die Schlammmenge ergibt sich, wie oben, durch Filtriren der Lösung über ein tarirtes Filter, Waschen mit Petroläther, Trocknen und Wägen.

Brünn, K.-K. techn. Hochschule.

Ammonphosphat als Düngesalz.

Von

Dr. J. H. Vogel.

Bereits seit längerer Zeit hat mich der Gedanke beschäftigt, die beiden theuersten Bestandtheile in den künstlichen Düngemitteln, den Stickstoff und die Phosphorsäure, zu einem Salze, dem phosphorsauren Ammoniak in der Weise zu vereinigen, dass vom Standpunkte des Geschäftsmannes aus die Fabrikation eine lohnende würde. Zahlreiche diesbezügliche Versuche im Laboratorium und in der Praxis haben indessen bislang nicht zu einem in jeder Weise befriedigenden Resultate geführt. Hand in Hand mit diesen Versuchen über eine zweckmässige Gewinnung des Ammonphosphates begann ich, in Topfversuchen den Wirkungswert eines allerdings auf recht umständliche Weise gewonnenen Ammonphosphates (etwa $\frac{3}{4}$ secundäres und $\frac{1}{4}$ primäres Salz) zu prüfen. Zur Controle waren in einer zweiten Versuchsreihe Stickstoff und Phosphorsäure in äquivalenten Mengen in Form von schwefelsaurem Ammoniak und Superphosphat gegeben worden, während der Versuchsreihe mit Ammonphosphat noch so viel Gyps beigemengt war, als in dem benutzten Superphosphat enthalten war, was zur Erlangung vergleichbarer Resultate um so nothwendiger erschien, als die benutzte Erde verhältnissmässig kalkarm war. Es waren von jeder Versuchsreihe 6 Culturen (Hafer) in Angriff genommen und ausserdem noch 2 Culturen mit der nämlichen Menge Ammonphosphat, jedoch ohne Gypszusatz. Gegen meine Erwartung blieben bis auf eine Ausnahme die mit Ammonphosphat gedüngten Culturen erheblich hinter denjenigen mit Superphosphat und schwefelsaurem Ammoniak zurück und zwar diejenigen mit Gypszusatz noch mehr als die anderen, trotz der Kalkarmuth des

Bodens. Diese auffällige Thatsache veranlasste mich, chemisch reines phosphorsaures Ammoniak im Laboratorium auf sein Verhalten gegen Gyps zu prüfen. Die Resultate der diesbezüglichen Versuche beabsichtige ich in Folgendem wiederzugeben.

Untersuchungsmethode. Ich suchte die Frage der Einwirkung des Gypses auf die Phosphate des Ammoniak in folgender Weise zu beantworten:

Die betreffenden Salze wurden bei Gegenwart von Wasser im Literkolben mit einander digerirt. Dann wurde zur Marke aufgefüllt, abfiltrirt und das Filtrat untersucht. In demselben konnten Ammoniak, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kalk vorhanden sein; im Rückstande die nämlichen Körper ausser dem Ammoniak. Die Zusammensetzung des Rückstandes konnte durch Rechnung leicht bestimmt werden, da die zu dem Versuche benutzten Salze vollständig analysirt wurden. Ausser der directen analytischen Bestimmung¹⁾ fraglicher Körper wurde das Filtrat noch nach folgendem, von mir ausgearbeitetem Versuchsplan untersucht: 100 cc des Filtrates wurden auf dem Wasserbade in gewogenen Platinschalen zur Trockne gebracht und dann 2 bis 3 Stunden im Trockenschrank bei 100 bis 105° erwärmt. Dann wurde gewogen. Das erhaltene Resultat ist von untergeordneter Bedeutung. Dasselbe bedeutet nicht immer ganz genau den wahren Gehalt an Trockensubstanz, da im Trockenschrank geringe Mengen Krystallwasser aus etwa in der Lösung befindlichem Gyps und ein Theil des Ammoniaks aus etwa vorhandenem secundären und tertiären Ammonphosphat in solcher Menge entweicht, dass der Hauptsache nach nur primäres Ammonphosphat zurückbleibt. Der wahre Trockensubstanzgehalt wird, wie weiter unten ersichtlich, durch Rechnung genau bestimmt.

Es wurden jedesmal 6 Bestimmungen des Trockenrückstandes ausgeführt. Nach dem Wägen wurde in 2 Rückständen das Ammoniak bestimmt; die Menge eines anderen Rückstandes wurde unter dem Mikroskop untersucht, während die übrigen 3 Trockenrückstände nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in den Trockenschrank zurückgestellt und dann sofort über freier Flamme erhitzt wurden und zwar zunächst in der Weise, dass die Platinschale nicht zur Rothglut gelangte, was durch fortwährendes Bewegen der Flamme leicht erzielt wurde. Als bald fand unter Zusammenschmelzen und vorübergehender Dunkelfärbung ein Entweichen von dicken, weissen Rauchwolken statt. Die Operation

¹⁾ Sämtliche analytischen Bestimmungen sind doppelt ausgeführt worden.

war stets in 3 bis 5 Minuten beendigt. Der Rückstand wurde dann noch weitere 2 bis 3 Minuten gleichfalls unter steter Bewegung des Bunsenbrenners bei kaum beginnender schwacher Rothglut erhitzt und darauf alsbald nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Hierauf wurde durch mehrstündiges Digeriren mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade der Rückstand in Lösung gebracht und in 2 der Lösungen die Phosphorsäure, in der 3. die Schwefelsäure bestimmt. Die Schwefelsäurebestimmung wurde nur einmal ausgeführt, da die Rechnung, wie weiter unten ersichtlich sein wird, eine Controle derselben ergab.

Durch diese Operationen sind wir im Besitze folgender Werthe: 1. P_2O_5 , H_2SO_4 , NH_3 und CaO im Filtrate; 2. NH_3 mit den Wasserdämpfen, bez. beim 2 bis 3 stündigen Austrocknen im Trockenschranken bei 100 bis 105° flüchtig; 3. H_2SO_4 , P_2O_5 , welche beim Erhitzen über freier Flamme in der oben beschriebenen Weise sich nicht verflüchtigten; 4. aus der Differenz H_2SO_4 und P_2O_5 , welche sich beim Erhitzen über freier Flamme zugleich mit der Gesamtmenge des NH_3 verflüchtigt hatten. Die Gesamtmenge des CaO befindet sich natürlich im nicht flüchtigen Rückstange.

Wir sind also in der Lage, genau anzugeben, nicht nur welche Körper und in welcher Menge dieselben im Filtrate vorhanden waren, sondern auch die Art und Weise, wie sie sich unter einander zu Salzen verbunden hatten. Es konnten nämlich im Filtrate nur folgende Salze existieren: 1. primärer phosphorsaurer Kalk [$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$]; 2. die 3 Phosphate des Ammoniak [$NH_4 \cdot H_2PO_4$; $(NH_4)_2 \cdot H \cdot PO_4$; $(NH_4)_3 \cdot PO_4$]; 3. Gyps ($CaSO_4 + 2 H_2O$); 4. schwefelsaures Ammoniak [$(NH_4)_2 \cdot SO_4$]. Die Gegenwart irgend welcher anderer Salze war ausgeschlossen²⁾. Von diesen Salzen verflüchtigten sich beim Erhitzen über freier Flamme in der oben beschriebenen Weise: 1. die Phosphate des Ammoniaks, 2. das schwefelsaure Ammoniak, ausserdem 3. das Krystallwasser aus dem Gyps und 4. das Constitutionswasser aus dem primären phosphorsauren Kalk. Im geglühten Rückstande konnten nur vorhanden sein: 1. schwefelsaurer Kalk und 2. Calciummetaphosphat. Aus dem schwefelsauren Kalk ist durch Rechnung leicht die ursprünglich im Filtrate vorhanden gewesene Gypsmenge, aus dem Calciummetaphosphat leicht die vorhanden gewesene Menge von primärem, phosphorsaurem Kalk zu berechnen. Aus

dem Ammoniak, sowie aus der Schwefelsäure und Phosphorsäure, die sich beim Erhitzen über freier Flamme verflüchtigt hatten, lässt sich bestimmen 1. die Menge des vorhanden gewesenen schwefelsauren Ammoniaks und 2. aus der übrig bleibenden Ammoniakmenge im Verein mit der Phosphorsäure dann, wieviel phosphorsaures Ammoniak und in welcher Form dasselbe, ob als primäres, secundäres oder tertiäres Salz, vorhanden war.

Vorversuche. Um mit völliger Sicherheit zu zeigen, dass die Methode in der vorstehend beschriebenen Weise zuverlässige Resultate geben muss, wurden folgende Versuche angestellt:

I. Ungefähr 5 g eines aus chemisch reinen Reagentien von mir selbst hergestellten Ammoniumsulfates wurden in 1 l Wasser gelöst und von der Lösung:

1. 25 cc der Destillation mit Natronlauge unterworfen unter Auffangen des Destillates in titrirter Schwefelsäure. In denselben waren enthalten 0,02666 g Stickstoff, entsprechend einer Menge von 5,0268 g schwefelsaurem Ammoniak im Liter.

2. 50 cc in einer tarirten Platinschale zur Trockne gebracht und nach darauf folgendem 2 bis 3 stündigen Erhitzen im Trockenschranken bei 100 bis 105° gewogen. Das Gewicht betrug 0,2520 g, entsprechend einem Trockensubstanzgehalt von 5,040 g im Liter. Darauf wurde die Platinschale vorsichtig auf freier Flamme erhitzt. Als bald schmolz die Substanz zusammen und entwich in dicken Rauchwolken, nachdem sie sich zuvor gebräunt hatte. Es hinterblieb kein wägbarer Rückstand.

II. 10 g als chemisch rein gekauftes phosphorsaures Ammoniak wurden in 1 l Wasser gelöst. 1. In 10 cc wurde das Ammoniak durch Destillation und die Phosphorsäure nach der Molbydänmethode bestimmt. Das Präparat enthielt 15,24 Proc. N und 58,80 Proc. P_2O_5 . Aus dem N berechnet sich ein Gehalt von 18,52 Proc. NH_3 .

2. 100 cc der Lösung wurden in einer gewogenen Platinschale zur Trockne gebracht und dann 2 bis 3 Stunden im Trockenschranken bei 100 bis 105° getrocknet. Es hinterblieben 0,9582 g. Nun wurde, wie bei dem schwefelsauren Ammoniak, über freier Flamme erhitzt. Unter denselben äusseren Erscheinungen, wie jenes, entwich auch das phosphorsaure Ammoniak. Nur war die Rauchentwicklung nicht so intensiv; auch musste etwas länger erhitzt werden, als bei jenem. Es hinterblieb ein geringer Rückstand von 0,0042 g, der sich als aus phosphorsaurem Kalk bestehend erwies.

Die Versuche unter I und II ergeben, dass schwefelsaures und phosphorsaures Ammoniak sich bei 2 bis 3 stündigem Trocknen bei 100 bis 105° in irgend wie wägbarer Menge nicht verflüchtigen³⁾, dass dagegen beide Salze unter Rauchentwicklung beim

²⁾ Vergl. am Schluss dieser Abhandlung unter „Nachtrag“ über die etwaige Möglichkeit der Gegenwart von sulfocyanasarem Ammoniak.

³⁾ Über den Verlust des secundären und tertiären Ammonphosphates an NH_3 vergl. Einleitung S. 568, sowie weiter unten S. 571.

vorsichtigen Erhitzen in einer Platinschale über freier Flamme sich quantitativ verflüchtigen, ohne dass die Temperatur höher als bis zur kaum beginnenden Rothglut der Platinschale gesteigert zu werden braucht.

III. 1. 5 g reiner Gyps wurden durch Kochen mit verdünnter Salzsäure aufgelöst und dann die klare Lösung mit Wasser zum Liter aufgefüllt. In 20 cc der Lösung wurde mit Baryumchlorid die Schwefelsäure ausgefällt. Die Menge derselben betrug 0,05657 g, entsprechend einem Gehalte von 78,50 wasserfreiem Calciumsulfat ($= 99,28$ Proc. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

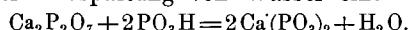
2. 5 g desselben Gyps wurden in einer tarirten Platinschale 1 Stunde im Trockenschränke bei 100 bis 105° erhitzt. Der Rückstand wog jetzt 4,977 g ($= 99,54$ Proc. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Darauf wurde mit dem Erhitzen in derselben Weise 24 Stunden fortgeführt und wieder gewogen. Gewicht = 4,2286 g. Nun wurde, wie bei vorstehenden Versuchen, über freier Flamme erhitzt. Es traten keine sichtbaren Änderungen ein; das Gewicht betrug jetzt 3,9430 g ($= 78,86$ Proc. CaSO_4).

Es folgt daraus, dass bei 1 stündigem Erhitzen im Trockenschränke bei 100 bis 105° der Gyps keine Veränderungen erleidet, dass aber bei fortgesetztem Trocknen bei dieser Temperatur ein Theil des Krystallwassers sich bereits verflüchtigt. Beim Erhitzen über freier Flamme in oben beschriebener Weise geht leicht und sicher alles Krystallwasser, aber auch nur dieses, fort.

IV. Mit dem primären phosphorsauren Kalk konnte ich in obigem Sinne keine Versuche anstellen, da mir derselbe chemisch rein nicht zur Verfügung stand. Ich konnte um so eher auf die mühevolle Darstellung derselben in chemisch reinem Zustande verzichten, als dessen Eigenschaften zur Genüge studirt sind. Dieses Salz verändert sich beim Erhitzen auf 100 bis 105° nicht, zersetzt sich dagegen bereits bei 200° in Pyrophosphat, Metaphosphorsäure und Wasser im Sinne folgender Gleichung:



Bei stärkerem Erhitzen tritt noch eine weitere Abspaltung von Wasser ein:



Diese Umsetzung erfolgt sicher, wenn man kurze Zeit in einer Platinschale bei kaum beginnender schwacher Rothglut erhitzt. Es entweichen also dabei auf je 1 Th. P_2O_5 jedesmal 3 Th. Wasser, woraus sich ergibt, dass die Menge der ermittelten P_2O_5 , mit 0,3803 multipliziert, die Menge des aus dem primären phosphorsauren Kalk beim Erhitzen im obigen Sinne entwichenen Wassers ausdrückt.

Einwirkung des Gyps auf phosphorsaures Ammoniak. Der zu den nachstehenden Versuchen benutzte Gyps ist

derselbe, welcher zu den unter Vorversuche III angewandten Bestimmungen gedient hatte. Das Mittel des aus der Schwefelsäurebestimmung berechneten Gypsgehaltes, sowie aus der Trockensubstanz wurde als der wahre Gehalt an Gyps angenommen. Es berechnet sich derselbe zu 99,43 Proc. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsprechend 78,68 Proc. wasserfreiem Calciumsulfat.

I. Dieser Versuch wurde mit dem unter Vorversuche II benutzten Ammonphosphat ausgeführt. Dasselbe enthielt 18,52 Proc. NH_3 und 58,88 Proc. P_2O_5 . Der Trockenrückstand betrug 95,82 Proc., darunter 0,42 Proc. Verunreinigungen. Das phosphorsaure Ammoniak des Trockenrückstandes ist nicht identisch mit dem ursprünglichen phosphorsauren Ammoniak. Beim Trocknen war so viel NH_3 entwichen, dass im Rückstande nur noch primäres phosphorsaures Ammoniak vorhanden war. (58,88 Proc. $\text{P}_2\text{O}_5 = 95,37$ Proc. $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$) Die procentische Zusammensetzung berechnet sich richtiger aus den analytisch ermittelten Mengen von Ammoniak und Phosphorsäure. Danach waren in dem lufttrockenen Salze enthalten:

65,44 Proc. $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ mit 40,40 Proc. P_2O_5 und 9,672 Proc. NH_3 ,
34,36 Proc. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mit 18,48 Proc. P_2O_5 und 8,848 Proc. NH_3 ,

0,42 Proc. Verunreinigungen

100,22 Proc.

5 g Gyps und 5,5 g des phosphorsauren Ammoniaks, beide möglichst fein verrieben, wurden in einem Literkolben mit 300 cc Wasser 24 Stunden lang digerirt. Dann wurde bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt und nach häufigem Umschütteln 2 Stunden später filtrirt.

a) Das Filtrat ergab in 100 cc 0,6971 g Trockensubstanz. Davon verflüchtigten sich beim Erhitzen über freier Flamme 0,4855 g. Mithin waren im Filtrate im Ganzen vorhanden 6,971 g Trockensubstanz mit 4,855 g, welche bei der angegebenen Temperatur flüchtig waren, während sich 2,116 g nicht verflüchtigten. Im Filtrate waren enthalten: 2,240 g P_2O_5 ; 2,431 g H_2SO_4 ; 0,8482 g N = 1,0297 g NH_3 ; 0,5940 g CaO . Der in der Schale nach dem Erhitzen auf freier Flamme noch verbliebene Rückstand zeigte ein theils weisses, theils glasiges Aussehen. Derselbe wurde durch mehrstündiges Digeriren mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Die Lösung gab mit NH_3 einen weissen, flockigen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Im nicht flüchtigen Rückstande waren im Ganzen⁴⁾ enthalten: 1,299 g P_2O_5 ; 0,150 g H_2SO_4 ; 0,594 g CaO . Die 1,299 g P_2O_5 entsprechen 2,3053 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Letztere waren im Rückstande enthalten als 1,8113 g $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, während 0,4940 g Constitutionswasser sich beim Erhitzen über freier Flamme verflüchtigt hatten. In den 1,8113 g $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ waren 0,5123 g CaO . Mithin verbleiben zur Bindung der H_2SO_4 noch 0,0817 g CaO . Diese entsprechen einem Gehalte von 0,1984 g CaSO_4 mit einer theoretischen Menge von 0,1430 g H_2SO_4 (gefunden 0,1500 g H_2SO_4); 0,0525 g Krystallwasser hatten sich aus-

⁴⁾ Die erhaltenen Resultate mit 10 multipliziert.

dem Gyps beim Erhitzen über freier Flamme verflüchtigt.

Der Rückstand bestand also aus:

$$\begin{array}{r} 1,8113 \text{ g } \text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \\ 0,1984 \text{ g } \text{Ca SO}_4 \\ \hline 2,0097 \text{ g} \end{array}$$

Es waren entwischen aus dem trockenen Rückstande beim Erhitzen über freier Flamme: 0,941 g P_2O_5 , 2,281 g H_2SO_4 , 1,0297 g NH_3 , 0,4940 g Constitutionswasser aus dem $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 0,525 g Krystallwasser aus dem Gyps. Die 2,281 g H_2SO_4 entsprechen 3,0723 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit 0,7913 g NH_3 . Mithin verbleiben noch 0,2384 g NH_3 zur Bindung der 0,941 g P_2O_5 . Da die P_2O_5 zur Bindung des NH_3 in der Form des angewandten Ammoniumphosphates 0,2959 g NH_3 erfordern würden, aber nur 0,2384 g NH_3 zur Verfügung stehen, kann das zurückgebliebene Ammonophosphat nicht in demselben procentischen Verhältniss ein Gemenge von primärem und secundärem Salz sein, wie das benutzte. Es berechnet sich vielmehr, dass vorhanden waren 0,886 g P_2O_5 mit 0,2120 g NH_3 als 1,4351 g primäres und 0,055 g P_2O_5 mit 0,0263 g NH_3 als 0,1023 g secundäres Ammoniumphosphat. Im Filtrate waren mithin im Ganzen vorhanden:

0,2509 g Gyps ($\text{Ca SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$)
2,3053 g primärer phosphorsaurer Kalk [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]
3,0723 g schwefelsaures Ammoniak [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]
1,4351 g primäres phosphorsaures Ammoniak $(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4)$
0,1023 g secundäres phosphorsaures Ammoniak [$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H PO}_4$]
<hr/> 7,1659 g

Der wahre Gehalt an Trockensubstanz beträgt mithin 7,1659 g, während der directe Versuch 6,9710 g ergeben hatte.

b) Die Zusammensetzung des Rückstandes berechnet sich in folgender Weise: In den angewandten 5 g Gyps waren enthalten gewesen: 2,8348 g H_2SO_4 und 1,6196 g CaO ; in den angewandten 5,5 g Ammonophosphat waren enthalten gewesen 1,0186 g NH_3 und 3,2384 g P_2O_5 . Nach Abzug der in das Filtrat übergegangenen Mengen blieben noch im Rückstande: 0,9984 g P_2O_5 , 0,4038 g H_2SO_4 , 1,0256 g CaO . Die H_2SO_4 entsprach 0,7087 g Gyps ($\text{Ca SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) mit 0,2307 g CaO . Es blieben mithin zur Bindung der 0,9984 g P_2O_5 noch 0,7949 g CaO . Dies ergibt eine Menge von 1,8760 g secundärem, phosphorsaurem Kalk mit 0,9794 g P_2O_5 und 0,7724 g CaO und 0,0265 g tertärem, phosphorsaurem Kalk mit 0,0190 g P_2O_5 und 0,0225 g CaO . Der Rückstand setzte sich also zusammen aus:

$$\begin{array}{r} 0,7087 \text{ g } \text{Ca SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \\ 1,8760 \text{ g } \text{Ca H PO}_4 \\ 0,0265 \text{ g } \text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3 \\ \hline 2,6112 \text{ g} \end{array}$$

Bringen wir die unverändert gebliebenen Mengen von Ammoniumphosphat und Gyps in Abzug, so ergibt sich folgende Uebersicht:

4,0281 g Gyps hatten auf 2,1641 g primäres und 1,7985 g secundäres Ammoniumphosphat in der Weise eingewirkt, dass entstanden waren:

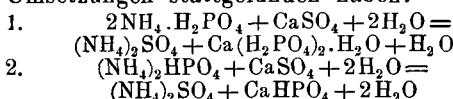
$$\begin{array}{r} 3,0723 \text{ g schwefelsaures Ammoniak} \\ 2,3053 \text{ g primärer phosphorsaurer Kalk} \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1,8760 \text{ g secundärer phosphorsaurer Kalk} \\ 0,0265 \text{ g tertärer} \\ \hline \end{array}$$

In den angewandten 2,1641 g primärem phosphorsauren Ammoniak waren enthalten 1,3361 g P_2O_5 , in den 1,7985 g secundärem phosphorsauren Ammoniak waren enthalten 0,9674 g P_2O_5 .

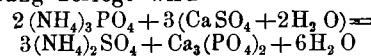
Wiedergefunden wurden 1,2990 g P_2O_5 als primäres, 0,9794 g P_2O_5 als secundäres und endlich noch 0,0190 g P_2O_5 als tertäres Kalksalz. Bis auf geringe, innerhalb der erlaubten Grenze liegende Differenzen war also die Phosphorsäure des primären Ammoniaksalzes in das primäre Kalksalz, diejenige des secundären Ammoniaksalzes in das secundäre Kalksalz übergegangen. Die geringen Mengen P_2O_5 , welche nach Schluss der Reaction als tertäres Kalksalz vorhanden waren, deuten darauf hin, dass in dem angewandten Ammonophosphat Spuren von tertärem Ammonophosphat vorhanden waren, die, weil zu gering, bei der Berechnung nicht mit zum Ausdruck gelangten.

Der Versuch ergibt also, dass folgende Umsetzungen stattgefunden haben:



d. h. Gyps wirkt bei Zimmertemperatur und Gegenwart von Wasser in der Weise auf das primäre phosphorsaure Ammoniak ein, dass primärer phosphorsaurer Kalk entsteht, auf das secundäre phosphorsaure Ammoniak in der Weise, dass secundärer phosphorsaurer Kalk entsteht.

II. Um festzustellen, ob auch das tertäre phosphorsaure Ammoniak durch Gyps unter den gleichen Bedingungen, wie oben, in tertären phosphorsauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak im Sinne folgender Gleichung zerlegt wird



wurde der folgende Versuch angestellt:

Tertiäres phosphorsaures Ammoniak wurde in der Weise herzustellen versucht, dass eine concentrierte Lösung des im vorhergehenden Versuche benutzten Ammoniumphosphates mit concentrirtem Ammoniakwasser versetzt wurde. Es schied sich ein weisses Salz aus, das sofort abfiltrirt, mit Hülfe der Saugpumpe auf dem Filter von der Hauptmenge der anhaftenden Flüssigkeit befreit und dann zwischen dicken Bogen Filtrirpapier getrocknet wurde. Binnen 24 Stunden war dasselbe genügend lufttrocken. 10 g desselben wurden in 1 l Wasser gelöst und in der klaren Lösung die Menge der Phosphorsäure und des Ammoniak bestimmt. Es waren enthalten in der Lösung 24,38 Proc. NH_3 und 50,18 Proc. P_2O_5 . 100 g des Präparates enthielten demnach:

$$\begin{array}{r} 10,7708 \text{ g } \text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \text{ mit } 6,6499 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ und} \\ 1,5920 \text{ g } \text{NH}_3 \\ 65,7978 \text{ g } (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4 \text{ mit } 35,3923 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ und} \\ 16,9458 \text{ g } \text{NH}_3 \\ 17,0774 \text{ g } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \text{ mit } 8,1875 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ und} \\ 5,8444 \text{ g } \text{NH}_3 \\ 6,3540 \text{ g Feuchtigkeit (aus d. Differenz berechnet)} \\ 100,0000 \text{ g} \end{array}$$

Es wurden 5 g des chemisch reinen Gyps mit 4,0602 g des Ammonphosphats im Literkolben in genau derselben Weise behandelt, wie im vorhergehenden Versuche beschrieben. In letzteren waren 0,9899 g NH₃ enthalten, die stöchiometrisch genau den in dem Gyps enthaltenen 2,8285 g H₂SO₄ entsprechen.

a) Das Filtrat ergab in 100 cc 0,4332 g Trockensubstanz, in welcher noch deutliche Gipskrystalle sichtbar waren. Beim Erhitzen über freier Flamme traten dieselben Erscheinungen ein, wie im vorhergehenden Versuche. Der Rückstand zeigte ein weisses, nicht glasiges Aussehen und wog 0,0474 g. Mithin waren im Filtrate im Ganzen vorhanden 4,332 g Trockensubstanz mit 3,858 g, welche bei der angegebenen Temperatur flüchtig waren, während sich 0,474 g nicht verflüchtigten. Das Filtrat enthielt: 0,3789 g P₂O₅, 2,9710 g H₂SO₄, 0,8240 g N, im Ganzen = 1,0000 g NH₃, 0,1440 g CaO. Im Trockenrückstande waren noch enthalten 0,8000 g N = 0,9712 g NH₃.

Der in der Schale nach dem Erhitzen auf freier Flamme noch verbliebene Rückstand wurde auf dem Wasserbade in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Die Lösung gab mit NH₃ einen weissen, flockigen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Im nicht flüchtigen Rückstande waren insgesamt enthalten: 0,2690 g P₂O₅, 0,0670 g H₂SO₄ und 0,1440 g CaO. Die 0,2690 g P₂O₅ entsprechen 0,4774 g Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O. Letztere waren im Rückstande enthalten als 0,3751 g Ca(PO₃)₂, während 0,1023 g Constitutionswasser sich mit verflüchtigt hatten. In den 0,3751 g Ca(PO₃)₂ sind enthalten 0,1061 g CaO. Mithin verbleiben zur Bindung der H₂SO₄ noch 0,0379 g CaO. Diese entsprechen einem Gehalte von 0,0920 g CaSO₄ mit einer berechneten Menge von 0,0663 g H₂SO₄, während in Wirklichkeit gefunden wurden 0,0670 g H₂SO₄. 0,0244 g Krystallwasser hatten sich aus dem Gyps beim Erhitzen über freier Flamme verflüchtigt. Der Rückstand bestand also aus:

$$\begin{array}{r} 0,3751 \text{ g Ca(PO}_3\text{)}_2 \\ 0,0920 \text{ g CaSO}_4 \\ \hline 0,4671 \text{ g} \end{array}$$

Es waren beim Erhitzen über freier Flamme entwichen: 0,1099 g P₂O₅, 2,7240 g H₂SO₄, 0,9712 g NH₃, 0,1023 g Constitutionswasser aus dem Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O, 0,0244 g Krystallwasser aus dem Gyps.

Die 2,7240 g H₂SO₄ entsprechen 3,6690 g (NH₄)₂SO₄ mit 0,9450 g NH₃. — Mithin verblieben zur Bindung der P₂O₅ noch 0,0262 g NH₃. Das ist genau so viel, wie erforderlich ist, um die P₂O₅ als primäres Ammoniaksalz zu binden. Es sind jedoch noch als an P₂O₅ gebunden gewesen die mit den Wasserdämpfen bez. beim 2 bis 3 stündigen Trocknen bei 100 bis 105° entwichenen 0,0288 g NH₃ zu betrachten. Es waren also von der im Filtrate vorhandenen P₂O₅ 0,1099 g an 0,0550 g NH₃ gebunden. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0,1859 g secundärem phosphorsauren Ammoniak mit 0,1000 g P₂O₅ und 0,0479 g NH₃, sowie von 0,0208 g tertärem phosphorsauren Ammoniak mit 0,0099 g P₂O₅ und 0,0071 g NH₃. Im Filtrate waren mithin im Ganzen vorhanden:

0,1164 g Gyps (Ca SO ₄ + 2 H ₂ O)
0,4774 g primärer phosphorsaurer Kalk [Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O]
3,6690 g schwefelsaures Ammoniak [(NH ₄) ₂ SO ₄]
0,1859 g secundäres phosphorsaures Ammoniak [(NH ₄) ₂ H · PO ₄]
0,0208 g tertäres phosphorsaures Ammoniak [(NH ₄) ₃ PO ₄]

4,4695 g

b) Die Zusammensetzung des auf dem Filter verbliebenen Rückstandes ergibt sich aus Folgendem: In den angewandten 5 g Gyps waren enthalten gewesen 2,8348 g H₂SO₄ und 1,6196 g CaO, in den angewandten 4,0602 g angewandten phosphorsaurem Ammoniak waren enthalten gewesen: 2,0374 g P₂O₅ und 0,9899 g NH₃. Nach Abzug der in das Filtrat übergegangenen Mengen blieben noch im Rückstande: 0,0438 g H₂SO₄, 1,4756 g CaO, 1,6585 g P₂O₅. Die H₂SO₄ entsprach 0,0769 g Gyps (Ca SO₄ + 2 H₂O) mit 0,0250 g CaO. Es blieben mithin zur Bindung der 1,6585 g P₂O₅ noch 1,4506 g CaO. Daraus berechnen sich 2,4844 g secundärer phosphorsaurer Kalk mit 1,2970 g P₂O₅ und 1,0229 g CaO, sowie 0,5011 g tertärer phosphorsaurer Kalk mit 0,3615 g P₂O₅ und 0,4277 g CaO.

Wir haben also nach Schluss der Reaction:

0,2690 g P ₂ O ₅ als primärer phosphorsaurer Kalk
1,2970 g - - secundärer - -
0,4277 g - - tertärer - -

Dagegen waren nach Abzug der im Filtrat noch an NH₃ gebundenen, nicht mit in Wirkung getretenen geringen Mengen von 0,1099 g P₂O₅ ursprünglich vorhanden gewesen:

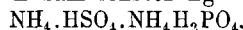
0,2700 g P ₂ O ₅ als primäres phosphors. Ammoniak
1,3370 g - - secundäres - -
0,3205 g - - tertäres - -

Auch hier ergibt sich, wenn von den geringen, durch die unvermeidlichen Analysenfehler entstehenden Differenzen abgesehen wird, dass Gyps bei Zimmertemperatur und bei Gegenwart von Wasser das primäre phosphorsaure Ammoniak in primären phosphorsauren Kalk, das secundäre phosphorsaure Ammoniak in secundären phosphorsauren Kalk und das tertäre phosphorsaure Ammoniak in tertären phosphorsauren Kalk verwandelt, jedesmal unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Ammoniak.

Nach diesen Versuchen müsste man mithin an Ammonphosphat als Düngesalz in erster Linie die Anforderung stellen, dass in demselben kein secundäres oder tertäres Salz enthalten ist, denn in fast jedem in rationeller Cultur befindlichen Boden dürfte das phosphorsaure Ammoniak mit mehr oder weniger grossen Mengen von Gyps in Berührung kommen. Die Anwendung des letzteren als Düngemittel ist eine außerordentlich verbreitete; ich erinnere nur an den Gehalt des Superphosphats an diesem Salze, an das directe Aufbringen des Gyps

als solchen auf das Feld, an die Anwendung des Gyps als Einstreumittel für Viehställe u. s. w. Ob es in rentabler Weise möglich sein wird, ein Ammonphosphat herzustellen, das dieser Anforderung entspricht, weiss ich nicht. Die von mir hergestellten Präparate enthielten zwar nie bemerkenswerthe Mengen von tertiärem Salz, dagegen meist mehr secundäres als primäres Phosphat. Der Fabrikant wird also in erster Linie stets auf Herstellung eines solchen Präparates Bedacht nehmen müssen, das nur primäres Salz enthält, d. h. also ein Salz, welches so wenig Ammoniak wie möglich an Phosphorsäure gebunden enthält. Es dürfte höchstens auf je 5 Th. Phosphorsäure 1 Th. Ammoniak-stickstoff vorhanden sein. So lange dieses Ziel nicht erreicht ist, erscheint es mir aus den dargelegten Gründen bedenklich, Ammonphosphat als Düngesalz in den Handel zu bringen. Andererseits aber wird wieder bei den verhältnismässig geringen Mengen von Stickstoff, welche im primären Salz nur an Phosphorsäure zu binden sind, ein Hauptvortheil des Ammonphosphates als Düngesalz, grosse Concentration und dadurch Ersparung an Transportkosten, arg reducirt.

Nachtrag. Im Begriff, der Redaction vorstehende Abhandlung zu übersenden, lese ich in der neuesten Nummer dieser Zeitschrift (S. 478) die Abhandlung von Th. Meyer: Über Kali- und Ammonphosphat-düngesalze. Danach gibt es bereits im Handel ein den obigen Anforderungen vielleicht vollständig entsprechendes Ammonphosphat als Düngesalz. Dasselbe hat nach Meyer die Zusammensetzung



Ob das Salz sich im gleichen Sinne mit dem Gyps umsetzen würde, wie das primäre Phosphat, wage ich allerdings ohne vorhergehende Versuche nicht zu entscheiden. Es dürfte nicht unwahrscheinlich sein, dass wie bei dem reinen Ammonphosphat, so auch hier das Calcium im Gyps das Bestreben haben wird, sich mit der Phosphorsäure zu vereinigen. Welcher Art dann aber die erfolgenden Umsetzungen sein würden, ist ohne Hülfe des Versuchs schwer zu entscheiden. Von den Kaliphosphatdüngesalzen dürfte wohl im Grossen und Ganzen das Gleiche gelten in Bezug auf ihr Verhalten gegen Gyps, wie von den Ammonphosphat-düngesalzen. Bei etwaiger Untersuchung derselben im obigen Sinne könnte natürlich die vorstehend benutzte Untersuchungsmethode nicht in der nämlichen Weise zur Anwendung gelangen. Eine Bestimmung etwaiger citratlöslicher und unlöslicher Phosphorsäure im unlöslichen Rückstande würde

hier den gewünschten Aufschluss geben, wenn man von genauer Controlirung der stattgehabten Umsetzungen absehen will.

Coimbra, im August 1891.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts und der Grade Brix in Melassen unter besonderer Berücksichtigung der Vorschriften zu den Ausführungsbestimmungen des Gesetzes vom 9. Juli 1887.

Chemisches Laboratorium von Alberti & Hempel in Magdeburg.

Die Ermittlung des scheinbaren Quotienten in Melassen hat durch die Ausführungsbestimmungen des Gesetzes vom 9. Juli 1887 ganz bedeutend an Werth gewonnen und werden demgemäss an die Genauigkeit der ermittelten Zahlen bedeutend erhöhte Anforderungen gestellt. Die Bestimmung setzt sich in bekannter Weise aus zwei Einzeluntersuchungen, der Feststellung des Zuckergehaltes und des specifischen Gewichtes, zusammen und verdoppelt sich dadurch die Fehlerquelle. Nach unserer Ansicht ist aus diesem Grunde umso mehr auf eine möglichst genaue Methode bei den Einzelbestimmungen Rücksicht zu nehmen.

Die Melassen der deutschen Rübenzuckerfabriken kommen nur in wenigen Fällen der durch die Vorschriften des Gesetzes festgestellten Grenzzahl für den Quotienten von 70 nahe. Anders liegt dies schon bei den Syrupen von Kandisfabriken u. s. w.

Gerade bei letzteren Producten sind uns Differenzen bei Ermittlungen des Quotienten, welche durch auf diesem Gebiete erfahrene Chemiker erfolgt waren, von 1 bis 2 Proc. bekannt. Diese Differenzen waren um so unangenehmerer Natur, als bei derselben Probe zwei Sachverständige den Gehalt unter 70, einer denselben über 70 ermittelt hatte.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes (wir sehen von der absoluten Richtigkeit des Befundes ab) wird zu gleichmässig ausgeführt, als dass in dieser Untersuchung die Erklärung für eine solche Differenz zu suchen wäre. Wir vermuteten den Grund in der Ermittlung des specifischen Gewichts und unterzogen seit einiger Zeit die beiden Methoden, welche in den Vorschriften zu den Ausführungsbestimmungen als gleichwerthig bezeichnet sind, eingehenden Prüfungen.

Bevor wir auf das Ergebniss derselben näher eingehen, möchten wir zu den ge-