

Unter- suchungsmethoden der Kunstdüngemittel.

Zusammengestellt
von den Mitgliedern der analytischen Commission
des Vereins Deutscher Dünger-Fabrikanten.
Redigirt von dem Vorsitzenden der Commission

Dr. v. Grueber.

I. Wasserbestimmung.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 10 g Substanz bei Superphosphaten, Rohphosphaten aller Art, schwefelsaurem Ammoniak wie Salpeter, bei Knochenmehl, Blut- und Hornmehl u. dgl. abgewogen und bei 100° bis zum constanten Gewicht bei gipshaltigen Substanzen 3 Stunden getrocknet. In solchen Materialien, welche flüchtige Stoffe wie gewisse Ammoniaksalze u. dgl. enthalten, werden diese für sich bestimmt und gegebenen Falles vom erstgefundenen Verluste abgezogen.

II. Bestimmung des Unlöslichen.

Die Bestimmung des Unlöslichen, welche wie die der Feuchtigkeit meist nur zur Identificirung der Proben bez. zur Umrechnung auf Trockensubstanz bez. reine Substanz dient, wird ausgeführt, indem 10 g abgewogen werden und

a) bei Lösung in Mineralsäuren nach vorherigem Abdampfen zur Unlöslichmachung der SiO₂ der abfiltrirte und ausgewaschene Rückstand geeglüht wird,

b) bei wässrigen Lösungen, der abfiltrirte und ausgewaschene Rückstand bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet wird.

III. Phosphorsäurebestimmung.

A) Geschichtliches.

Vielfach bemerkte und z. Th. recht erhebliche Unterschiede in den Untersuchungsergebnissen von phosphorsäurehaltigen Düngemitteln zwischen Fabriks- und Versuchsstationschemikern liessen es im Jahre 1889 nothwendig erscheinen, den Ursachen hierfür nachzuforschen. Es wurden daher auf der Generalversammlung des Verbandes Deutscher Versuchsstationen zu Bremen im Jahre 1890, an welcher auch Vertreter des Deutschen Düngerfabrikantenvereins theilnahmen, beschlossen, von einer Anzahl verschiedener Superphosphate völlig gleichmässig gemischte Muster an verschiedene Versuchsstations- und Fabrikatorien zu versenden, um die verschiedenen Extractionsverfahren für die lösliche Phosphorsäure zu prüfen und eine Vergleichung der Molybdän- und Citratmethode

für die Bestimmung der in Lösung gebrachten Phosphorsäure anzustellen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren jedoch derart wenig befriedigend, besonders diejenigen der Molybdänmethode, dass auf der nächsten Hauptversammlung des Verbandes Deutscher Versuchsstationen 1891 in Halle die Fortsetzung der Untersuchungen beschlossen wurde, insbesondere die Zuverlässigkeit der Molybdänmethode durch eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt zu prüfen, daneben auch die Citratmethode anzuwenden und ganz genaue Angaben über den Gang der Molybdänmethode zu machen (Über die anzuwendende Extractionsmethode war völlige Übereinstimmung erzielt). Aber auch diese Arbeiten, welche von 13 Deutschen Versuchsstationen und 5 Fabrikschemikern gleichzeitig im Mai 1892 ausgeführt wurden, ergaben keine genügende Übereinstimmung bei Anwendung der Molybdänmethode, während bezüglich der Citratmethode bestätigt wurde, dass sie, wenn auch durch theilweise Substitution der phosphorsäuren Ammoniak-Magnesia durch phosphorsäuren Kalk bedingt, zufriedenstellende Ergebnisse liefert, so dass beschlossen wurde, die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten mit Hilfe derselben anzunehmen. Der Grund für die ungenügende Übereinstimmung der Analysenergebnisse bei Anwendung der Molybdänmethode wurde auf der 5. Hauptversammlung des Verbandes Deutscher Versuchsstationen zu Berlin 1892, an welcher die inzwischen vom Deutschen Düngerfabrikantenverein erwählte analytische Commission (jetzt bestehend aus Dr. Brunner-Wetzlar, Dr. von Grueber-Vienenburg, Dr. Güsselfeld-Hamburg, Dr. Klippert-Glienken-Stettin, Dr. Lüddecke-Nienburg, Dr. Scheele-Emmerich a. Rh. und Dr. Stalmann-Oker a. H.) Theil nahm, in der sehr verschiedenen Behandlung der Molybdänmethode seitens der betreffenden Chemiker erblickt, und es wurde erhofft, nunmehr zu günstigen Ergebnissen zu gelangen, wenn für die verschiedenen in den Laboratorien zur Anwendung gelangenden Ausführungen der Molybdänmethode ganz genaue Vorschriften gegeben würden, und nach diesen dann eine Phosphorsäurelösung, welche einer Superphosphatlösung ähnlich zusammengesetzt wäre, übrigens von bekanntem Gehalte, untersucht würde.

Im Laufe der Besprechungen stellte es sich heraus, dass hauptsächlich drei verschiedene Abarten der sogenannten Molybdänmethode befolgt wurden und zwar diejenige des Hallenser Laboratoriums, sodann die von Fresenius gegebene Vorschrift und endlich

eine dritte nach Professor Wagner, Darmstadt.

Nach diesen drei Vorschriften, welche bis in die kleinste Einzelheit beschrieben und gedruckt den Beteiligten zugeschickt wurden, fand nun im Frühjahr 1893 wiederum die Untersuchung einer sog. künstlichen Superphosphatlösung von 29 Versuchsstationen und 5 Fabrikchemikern statt. Die Ergebnisse wurden in der 6. Hauptversammlung des Verbandes in Würzburg im Herbst 1893 bekannt gegeben. Merkwürdiger Weise entsprachen jedoch die erzielten Ergebnisse nicht nur nicht den gehegten Erwartungen, sondern es schien sogar aus denselben hervorzugehen, dass um so erheblichere Abweichungen sich zeigten, je genauer für jeden einzelnen Theil der Analyse ganz besondere Vorschriften gegeben waren, sodass der Beschluss gefasst wurde: „Die vergleichenden Phosphorsäureuntersuchungen sollen unter Berücksichtigung der bisherigen Erfahrungen und speciell der Arbeit von Neubauer weiter fortgeführt werden!“

Wie durch die Verhandlungen des Verbandes Deutscher Versuchsstationen in Dresden im September 1894¹⁾ bekannt geworden ist, ist diesem Beschluss seitens der Versuchsstationen, allerdings ohne Hinzuziehung der analytischen Commission des Deutschen Düngerfabrikanten-Vereins, Rechnung getragen, indem eine Lösung von absolut reinem Kaliumphosphat, gewonnen durch Neutralisiren von reinem Kaliumcarbonat mit Phosphorsäure, welche durch Verbrennen von reinem Phosphor hergestellt war, von sämmtlichen Mitgliedern des Verbandes nach der Molybdänmethode und facultativ nach der Citratmethode bestimmt worden ist. Bezuglich der Molybdänmethode war nicht, wie früher geschehen, eine bestimmte Vorschrift gegeben worden, sondern es war jedem überlassen, die von ihm bei seinen Untersuchungen als zuverlässig erkannte Modification der Molybdänmethode anzuwenden. Die Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse war denn auch eine ausserordentlich befriedigende, wie solches ja bei einer chemisch reinen Substanz nicht anders zu erwarten war, indem von 23 Bestimmungen sich 19 innerhalb einer Fehlergrenze von ± 1 mg Phosphorsäure bewegen, bei einer Phosphorsäuremenge von 150 mg, entsprechend einer Analysengenauigkeit von $\pm 0,1$ Proc. bei einem 15 proc. Superphosphat. Auch die Bestimmungen nach der Citratmethode zeigten eine ausgezeichnete Übereinstimmung, bei 10 Analytikern nur Abweichungen von 0,2 mg bis 1,0 mg vom Mittel.

¹⁾ Landwirthsch. Versuchsstat. 45, S. 360.

In Folge dieser ausgezeichneten Übereinstimmung von 23 Untersuchungsergebnissen einer chemisch reinen Kaliumphosphatlösung war der Düngerausschuss des Verbandes sich dahin schlüssig geworden, bei Schiedsanalysen den Verbandsmitgliedern vorläufig noch ausschliesslich die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung nach einer altbewährten Modification der Molybdänmethode vorzuschlagen.

Die Angelegenheit steht also zur Zeit so, dass für Superphosphate die Citratmethode angewendet werden kann, dass für Schiedsanalysen die Molybdänmethode angewendet werden muss. Da aber eine feste Einigung über eine bestimmte Vorschrift nicht erzielt ist, so ist jedem Analytiker zunächst überlassen, diejenige Vorschrift anzuwenden, welche nach seiner Überzeugung die richtigsten Ergebnisse liefert. Die analytische Commission des Deutschen Düngerfabrikantenvereins schlägt auf Grund ihrer bei den oben erwähnten Untersuchungen gemachten Erfahrungen die sog. Hallenser Vorschrift vor als diejenige, welche noch die verhältnissmässig am meisten übereinstimmenden Ergebnisse liefert hat, und diese wird nachstehend ganz ausführlich beschrieben werden.

B. Untersuchung der Superphosphate und Rohmaterialien.

Für die Analyse von Superphosphaten und Rohphosphaten mögen nun diejenigen Punkte hier Platz finden, über welche in den vielfachen Berathungen Übereinstimmung herrschte.

1. Vorbereitung der Proben²⁾.

a) Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

b) Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

c) Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt, wie vorher beschrieben, bestimmt werden.

d) Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muss sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

²⁾ Entsprechend den Beschlüssen der dritten allgemeinen Versammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche zu Bremen 1890.

2. Extraction der Superphosphate. Die Extraction der Superphosphate soll in der Weise geschehen, dass 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 cc Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesammte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt, filtrirt und sofort weiter verarbeitet, da bei längerem Stehen bisweilen Trübung unter Abscheidung von Phosphorsäure eintritt. Zur Ausführung des Schüttelns sind Schüttelmaschinen empfehlenswerth, welche durch Handbetrieb oder irgend einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl werden 150 Touren in der Minute empfohlen. Die Lösungen von Doppel-superphosphaten müssen vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure aufgekocht werden, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure umzuwandeln; auf 25 cc Lösung des Superphosphates sind 10 cc concentrirte Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) zu verwenden.

Es kann sich der Citratmethode für gewöhnlich bedient werden, indessen bei Schiedsanalysen ist die Molybdänmethode anzuwenden. Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten³⁾ und der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten werden 5 g in 50 cc Königswasser gelöst, welches aus 3 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 1 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. besteht, oder es wird die Substanz in einem Gemisch von 20 cc Salpetersäure 1,42 spec. Gew. und 50 cc Schwefelsäure 1,8 spec. Gew. $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht; nach dem Erkalten wird auf 250 cc aufgefüllt.

3. Die Molybdänmethode. Zur Be- reitung der Molybdänlösung⁴⁾ werden 100 g reine Molybdänsäure in 400 g Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. (=10 Proc.) gelöst und diese Lösung in 1500 g Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. unter stetem Umschwenken eingegossen. Diese Mischung wird sodann eine Stunde lang im Wasserbade auf 50° erwärmt und zur Abscheidung etwa vorhandener geringer Mengen Phosphorsäure 2 bis 3 Tage an einen mässig warmen Ort gestellt. Es ist zu empfehlen, nicht über 50° zu erwärmen, da bei dem Erwärmen auf 90° zu starke Ausscheidungen von Molybdänsäure stattfinden. Magnesialösung (ammoniakreichere nach Hallenser Vorschrift). 550 g Chlormagnesium und 1050 g

Chlorammonium werden in Wasser gelöst, mit $3\frac{1}{2}$ l concentrirter Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gew. (=24 Proc.) versetzt und auf 10 l aufgefüllt.

50 cc der Lösung des Superphosphats oder Robphosphats, sofern dasselbe nicht über 20 Proc. Phosphorsäure enthält (= 1 g Substanz, bei höher prozentigen Superphosphaten oder höheren Rohphosphaten 25 cc = 0,5 g Substanz), werden mit 200 cc Molybdänlösung im Wasserbade 3 Stunden lang bei 50° digerirt und vollständig abgekühlt, ehe man den gelben Niederschlag abfiltrirt.

Nach dem Filtriren durch ein kleines Filter, wobei möglichst wenig Niederschlag auf das Filter gelangen soll, wäscht man den Niederschlag im Becherglase oder Kolben durch wiederholte Decantation mit einer Flüssigkeit, welche aus 100 Th. obiger Molybdänlösung, 20 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 80 Th. Wasser hergestellt wird, so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist; 5 mal mit 20 cc scheint genügend. Die Prüfung auf Kalk erfolgt durch Versetzen von 1 cc des Waschwassers mit durch ein wenig Schwefelsäure eingesäuertem Alkohol, wodurch keine Trübung entstehen darf.

Der Trichter mit dem darauf befindlichen geringen Theil des gelben Niederschlages wird, nachdem das Filter mit obiger Flüssigkeit (halbstarker Molybdänlösung) vollständig ausgewaschen ist, sodann auf die Kochflasche bez. das Becherglas, in welchem das Ausfällen stattfand, gebracht, und das Filter mit möglichst wenig erwärmtem 10 prozentigen Ammoniak so lange behandelt, bis sich der Niederschlag vollkommen gelöst hat, wozu bei geschickter Behandlung nicht mehr als drei- bis viermaliges Aufspritzen erforderlich ist; dann wird mit heißem Wasser genügend (7 bis 8 mal) ausgewaschen. Sollte hierdurch nicht genügend Ammoniak in das darunter befindliche Gefäß zum Lösen des gelben Niederschlages gekommen sein, so setzt man soviel hinzu, dass sich der Niederschlag eben auflöst. Ist die Lösung nicht klar, so wird sie durch das vorhandene Filter filtrirt. Die noch warme Lösung des gelben Niederschlages wird möglichst scharf mit Salzsäure neutralisiert (bis der gegen Ende auf tropfenweisen Zusatz wieder entstehende gelbe Niederschlag sich nur noch langsam beim Umrühren wieder löst), abgekühlt, sofort tropfenweise mit 20 cc Magnesialösung ausgefällt und mit 25 cc 5 prozentiger Ammoniakflüssigkeit versetzt. Nach 2 stündigem Stehen (oder $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln in der Schüttel-

³⁾ Thomasmehl siehe andere Abtheilung.

⁴⁾ Nach den Berliner Verbandsbeschlüssen vom 14. December 1892, Halle 1893.

maschine) filtrirt man ab und wäscht mit 5 prozentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus.

Nach dem Trocknen des Magnesium-Ammon-Phosphat-Niederschlages bei 100° bringt man den Niederschlag von dem Filter in den Platintiegel, verbrennt das Filter besonders und glüht zuerst über der Flamme eines kräftigen Bunsenbrenners. Bei Anwendung des Gooch-Tiegels wird der Niederschlag in demselben ebenfalls erst bei 100° getrocknet, dann der Tiegel mit einem gut passenden Platinschuh versehen und ebenfalls in der Flamme des Bunsenbrenners ge-glüht. Endlich glüht man den Platintiegel im Glühofen oder Gebläse 5 Minuten lang, indem man darauf achtet, dass bei der Anwendung des Gebläses Reductionsgase nicht in den Tiegel gelangen und führt nach dem Erkalten die Wägung aus. Das Glühen muss bis zur Gewichtsconstanz wiederholt werden.

4. Citratmethode. Herstellung der Lösung. 550 g reine Citronensäure werden mit 2000 g 24 prozentiger Ammoniakflüssigkeit = 0,91 sp. G. und der entsprechenden Wassermenge auf 5 Liter gebracht und vor dem Gebrauch filtrirt. Zur Ausfällung und Bestimmung der Phosphorsäure werden so dann 50 cc der Lösung = 1 g Substanz, sofern dieselbe nicht über 20 Proc. P_2O_5 enthält (bei höher prozentigen Substanzen 25 cc = 0,5 g Substanz) mit 50 cc Citratlösung und 25 cc Magnesiamixtur versetzt, wie solche bei der Molybdänmethode benutzt wird, und in einem Becherglase während einer halben Stunde ausgeröhrt oder in einem Erlenmeyer'schen Kolben während derselben Zeitdauer ausgeschüttelt und 1 Stunde vor dem Abfiltriren stehen gelassen. Die 25 cc Magnesialösung sind tropfenweise in die Mitte der Flüssigkeit einzuführen, um zu vermeiden, dass der Niederschlag sich an den Wandungen festsetzt, was die Herausbringung desselben aus dem Glase sehr erschwert. Der ausgefallene Niederschlag von Ammon-Magnesium-Phosphat wird genau wie oben bei der Molybdänmethode auf einem Filter gesammelt und mit 5 prozentiger Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden der Kalk- oder Chlorreaction ausgewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag wird genau, wie bei der Molybdänmethode beschrieben ist, weiter behandelt, also getrocknet, im Platintiegel gegläht und gewogen.

5. Uranmethode. Obgleich veraltet, ergibt sie bei sorgfältiger Ausführung namentlich bei möglichst eisen- und thonarmen Superphosphaten schnelle und sichere Resultate und kann daher für Betriebsanalysen empfohlen werden.

50 cc Phosphorsäurelösung = 1,0 g Substanz werden in einem Becherglase mit 12,5 cc saurem essigsaurem Ammoniak versetzt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die Lösung in eine Kochflasche von 4 bis 500 cc Inhalt filtrirt und der Niederschlag mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen; das Waschwasser ist unbedingt dem Filtrate hinzuzufügen. Dieses wird mit salpetersaurer Uranylösung, deren Werth festgestellt ist, versetzt und gekocht. Der Zusatz von Uranylösung ist beendet, wenn in einer herausgenommenen Probe unzersetztes Uran durch gelbes Blutlaugensalz nachgewiesen wird. Aus der verbrauchten Menge Uranylösung ergibt sich der Gehalt an Phosphorsäure. Der Niederschlag wird sammt dem Filter gegläht und gewogen; sein halbes Gewicht ist gleich P_2O_5 , die der durch Titration gefundenen Menge hinzuzurechnen ist.

Herstellung der Reagentien.

Uranlösung. 500 g chemischreines Uranoxyd werden in 13 bis 14 l Wasser aufgelöst und hierzu 50 cc conc. Salpetersäure (1,4 sp. G.) zugefügt. Der Werth dieser Lösung wird gegen eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk festgestellt, deren Gehalt an P_2O_5 in 50 cc gewichtsanalytisch bestimmt ist. Man kann auch eine eisenfreie Superphatlösung hierzu anwenden.

Saure phosphorsaure Kalklösung wird bereitet, indem man 5,5 g trockenen dreibasisch phosphorsauren Kalk mit verdünnter Schwefelsäure digerirt; nach dem Digeriren wird zum Liter aufgefüllt, Gyps und ungelöste Theile abfiltrirt.

Saure essigsaurer Ammoniaklösung. 100 g chemisch reines essigsaurer Ammoniak werden in 900 cc Wasser gelöst und mit Eisessig zum Liter aufgefüllt.

Blutlaugensalzlösung. 0,5 g fein zerriebenes, chemisch reines Blutlaugensalz werden in etwa 40 cc Wasser gelöst. Diese Lösung muss jedesmal vor dem Gebrauche frisch hergestellt werden. Natürlich ist zum Erkennen der braunen Reaction ein gutes Auge und gutes Licht erforderlich.

6. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure. Methode Wagner. 5 g Superphosphat oder Präcipitát werden mit verdünnter Citratlösung (s. u.) unter Abschlämmen fein gerieben und in eine Halbliterflasche gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, etwa 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur (13 bis 18°) stehen gelassen und filtrirt. (30 Minuten langes Schütteln im Rotir- oder Schüttelapparat ergibt dasselbe Resultat.) 50 cc des Filtrats werden mit soviel Molybdänlösung versetzt, dass auf je 1 mg P_2O_5 1 cc Molybdänlösung kommt, und dieser Mischung wird soviel conc. Ammonnitratlösung (s. u.)

zugefügt, als das Volumen der Mischung, dividirt durch 4, beträgt. Nach etwa 20 Minuten langem Stehen im Wasserbade bei 50° und erfolgter Abkühlung wird filtrirt, der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (s. u.) ausgewaschen und mit 2½ procentiger Ammoniakflüssigkeit vom durchstochenen Filter zurück in das Becherglas gespült. Das Filter wird gut nachgewaschen, und in die ammoniakalische Lösung werden 20 cc Magnesiamixtur unter beständigem Rühren eingetropft. Nach etwa 1 Stunde wird filtrirt, der Niederschlag mit 2 procent. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geblüht.

Die Darstellung der erforderlichen Lösungen. 1. Concentrirtre Citratlösung. 150 g Citronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Der neutralisierten Lösung werden 10 g Citronensäure zugefügt und bis zur Marke wird mit Wasser verdünnt. 2. Verdünnte Citratlösung. 1 Vol. conc. Citratlösung wird mit 4 Vol. Wasser vermischt. 3. Conc. Ammonnitratlösung. 750 g Ammonnitrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 l verdünnt. 4. Molybdänlösung. 150 g molybdänsaures Ammoniak werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 l verdünnt und in 1 l Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen. 5. Magnesiamixtur. 110 g krystallisiertes reines Chlor-magnesium und 140 g Chlorammonium werden in 700 cc Ammoniakflüssigkeit (von 8 Prozent Ammoniak) und 1300 cc Wasser gelöst.

Belgische Methode nach Petermann⁵⁾. Anzuwendende Menge: 1 g für Superphosphate, welche mehr als 20 Prozent P₂O₅ enthalten und für Präcipitate; 2 g für Superphosphate mit 10 bis 20 Prozent P₂O₅; 4 g für Superphosphate, welche weniger als 10 Prozent P₂O₅ enthalten und für zusammengesetzte Dünger.

Behandlung. Die abgewogene Menge wird zunächst in eine Glasreibschale gebracht und trocken gerieben. Dann werden einige Tropfen Wasser hinzugefügt und auf's Neue bis zur vollständigen Zertheilung der Substanz gerieben. Unter dreimaliger Wiederholung dieser Operation decantirt man auf ein Filter und sammelt das Filtrat in einem 250 cc-Kölbchen. Man wäscht weiter auf dem Filter aus, bis das Volumen ungefähr 200 cc beträgt, und füllt bis zur Marke mit Wasser auf.

Das Filter mit dem unlöslichen Rückstande wird in einen 250 cc. Kolben gebracht,

welcher 100 cc alkalisches Ammoniumcitrat enthält (Petermann's Lösung s. u.).

Die Einwirkung der Citratlösung auf den unlöslichen Rückstand dauert 15 Stunden unter zeitweiligem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur, hierauf folgt eine einstündige Digestion bei 40° von dem Augenblick an gerechnet, wo das Thermometer im Wasserbad diese Temperatur zeigt.

Fällung. Von der erkalteten und alsdann auf 250 cc gebrachten filtrirten Lösung nimmt man 50 cc, zu denen man 50 cc der ersten wässerigen Lösung hinzufügt. (Sollte diese sich getrübt haben, so fügt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu.) Die Summe der wasserlöslichen und citratlöslichen P₂O₅ wird in der Mischung entweder nach der Molybdän- oder der Citronensäure-Methode bestimmt.

Herstellung der Petermann'schen Lösung. 500 g Citronensäure werden in Ammoniak (spec. G. 0,92) bis zur neutralen Reaction aufgelöst, wozu man etwa 700 cc Ammoniak gebraucht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird auf das spec. Gew. 1,09 bei 15° gebracht und alsdann auf je 1 l 50 cc Ammoniak (spec. Gew. 0,92) hinzugefügt und filtrirt.

7. Bestimmung der Phosphorsäure und des Feinmehles im Thomasphosphatmehl.

A) Bestimmung der Gesamtporphorsäure.

a) Salzsäuremethode. 10 g des zerriebenen und durch Sieb No. 60 gesiebten Thomasmehles — bleiben erhebliche Mengen Eisen zurück, so sind dieselben in Rechnung zu ziehen — werden in einem Messkolben von 500 cc Inhalt mit etwa 80 cc concentrirter Salzsäure übergossen und auf dem Sandbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 50 cc des Filtrates werden nach Zusatz von 100 cc ammoniakalischer Citronensäurelösung nach Maercker (1500 g Citronensäure, 5000 cc 24 proc. NH₃ auf 15 l) mit 25 cc Magnesiamixtur gefällt, ½ Stunde im Rührapparate gerührt und nach zweistündigem Stehen filtrirt und weiter behandelt, wie oben bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure angegeben ist.

b) Schwefelsäuremethode. 10 g des Phosphats werden mit einigen cc verdünnter (1:2) Schwefelsäure übergossen und gut durch-einer geschüttelt; nach Hinzufügen von 50 cc concentrirter Schwefelsäure wird die Mischung anfangs zum Sieden nachher nur bis zu beginnendem Sieden, erhitzt, bis die ganze Masse zur Dickflüssigkeit eingedampft ist

⁵⁾ Veröffentlichung der Station agronomique de l'Etat Gembloux.

und starkes Stossen eintritt. Es wird dann aufgefüllt und kann die Analyse sowohl nach der Citrat- als auch nach der Molybdänmethode ausgeführt werden.

B) Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach P. Wagner (nach Chemikerzg. No. 63 1895).

I. Darstellung der Lösungen. 1. Concentrierte Ammoniumcitratlösung. Die conc. Ammoniumcitratlösung soll pro 1 l genau enthalten: 150 g krystallisierte reine Citronensäure und 23 g Ammoniakstickstoff (27,93 g NH₃). Die Citronensäure ist genau abzuwiegen und der Ammoniakgehalt durch Analyse genau zu ermitteln.

Ein Quantum von 10 l Citratlösung dieser Zusammensetzung haben wir beispielsweise wie folgt hergestellt: 1500 g Citronensäure wurden in etwa 2 l Wasser und 3500 cc 8 proc. Ammoniak gelöst; die abgekühlte Lösung wurde mit Wasser genau auf 8 l verdünnt, 25 cc dieser Lösung wurden auf 250 cc verdünnt, 25 cc dieser verdünnten Lösung mit etwa 3 g gebrannter Magnesia und 200 cc Wasser versetzt und unter Vorlage von 40 cc $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure abdestillirt. Der gefundene Ammoniakstickstoff entsprach 20,0 cc $\frac{n}{4}$ -Natronlauge; mithin ent-

hielten die 8 l conc. Citratlösung $\frac{20,0 \times 0,0035}{2,5} = 2,5$

$\times 8000 = 224,0$ g Ammoniakstickstoff. Um also aus den 8 l Citratlösung, welche enthielten: 1500 g Citronensäure und 224,0 g Ammoniakstickstoff, 10 l Citratlösung herzustellen, welche enthalten sollten: 1500 g Citronensäure und 230 g Ammoniakstickstoff, waren den 8 l hinzuzufügen: 2 l Wasser, enthaltend 230 - 224 = 6 g Ammoniakstickstoff oder 7,3 g Ammoniak, oder 91 g 8 proc. Ammoniak oder 94 cc Ammoniak von 0,967 spec. Gewicht.

2. Verdünnte Ammoniumcitratlösung. 2 Vol.-Th. conc. Ammoniumcitratlösung werden mit 3 Vol.-Th. dest. Wasser verdünnt.

3. Molybdänlösung. Die Molybdänlösung kann nach einer der folgenden Vorschriften bereitet werden:

Vorschrift a). 125 g Molybdänsäure werden in einen Literkolben gebracht, mit etwa 100 cc Wasser aufgeschlemmt und unter Zufügen von etwa 300 cc 8 proc. Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure von 1,19 spec. Gew. gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei etwa 35° stehen gelassen und filtrirt.

Vorschrift b). 150 g molybdänsaures Ammonium werden in eine Literflasche gebracht und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure von 1,19 spec. Gew.

gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei etwa 35° stehen gelassen undfiltrirt.

4. Magnesiamixtur. 110 g krystallisiertes reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 cc Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. NH₃) und 1300 cc Wasser übergossen. Nach mehrätigem Stehen wird die Lösung filtrirt.

II. Die Bestimmungsmethode. 5 g Thiomphosphatmehl (ungerieben und ungesiebt, also im Zustande der Untersuchungsprobe, bez. der Handelswaare) bringt man in eine Halbliterflasche und füllt mit verdünnter Ammoniumcitratlösung, deren Temperatur 17,5° beträgt, bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Min. lang in einen Rotirapparat gebracht, der sich 30 bis 40 Mal pro Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann sofort filtrirt.

50 cc des Filtrats werden in ein Becherglas gebracht und mit 100 cc Molybdänlösung versetzt, das Becherglas wird in ein auf 80 bis 95° erwärmtes Wasserbad gestellt, nach 10 bis 15 Min. herausgenommen und bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Als dann wird filtrirt, der gelbe Niederschlag mit 1 proc. Salpetersäure ausgewaschen und in etwa 100 cc ungewärmtem 2 proc. Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird unter Einträpfeln und beständigem Umrühren mit 15 cc Magnesiamixtur versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und etwa 2 Stunden zur Seite gestellt.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird dann, falls nicht der Goochtiegel zur Anwendung kommt, auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt, mit 2 proc. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Bunsenbrenner bis zur vollständigen Veraschung der Filterkohle (30 bis 40 Min.) und schliesslich noch 2 Min. im Rösslerschen Ofen geglättet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen.

III. Bemerkungen zu der vorstehenden Methode. 1. Es ist selbstverständlich, dass die Citratlösung auf das genaueste den vorgeschriebenen Gehalt an reiner Citronensäure und Ammoniakstickstoff enthalten muss. Abweichungen im Ammoniak- oder Citronensäuregehalt verändern den Ausfall der Bestimmung in erheblicher Weise.

2. Die anzuwendende Citratlösung soll möglichst genau von mittlerer Zimmertemperatur (17,5° C. = 14° R.) sein. Abweichungen von dieser Temperatur bedingen grosse Fehler. Der Rotirapparat muss daher auch in einem Zimmer aufgestellt sein, dessen Temperatur derart ist, dass die Citrat-

lösung während des $\frac{1}{2}$ stündigen Ganges des Apparates sich nicht verändert.

3. Es hat sich als durchaus unstatthaft erwiesen, anstatt des vorgeschriebenen Rotirapparates einen Schüttelapparat zu verwenden. Die Schüttelapparate sind nicht überall von gleicher Construction und sie arbeiten nicht mit überall gleicher Stärke, in Folge dessen auch die Ergebnisse der Citratanalyse unter einander differirt haben.

Man verwendet einen von der Firma Ehrhardt & Metzger in Darmstadt zu beziehenden Rotirapparat, welcher aus Metall gearbeitet ist und durch einen kleinen Heissluftmotor getrieben wird.

4. Der Rotirapparat hat in der Minute nicht mehr als 40 und nicht weniger als 30 Umdrehungen zu machen, und die Dauer der Operation ist auf genau eine halbe Stunde zu bemessen. Nach Verlauf derselben ist sofort abzufiltriren, da längeres Stehenbleiben einen Fehler der Analyse nach oben oder unten bewirken kann.

5. Die Filtration muss möglichst beschleunigt werden. Läuft die Flüssigkeit aufangs trübe, so ist sie auf das Filter zurückzugießen, bis ein vollkommen klares Filtrat erzielt wird. Ein häufiges Zurückgießen und eine hierdurch bedingte längere Dauer des Filtrirens ist jedoch unzulässig.

6. Die Ausfällung der Phosphorsäure muss mittels Molybdänlösung geschehen, da eine directe Fällung mittels Magnesiumpotassum zu hohe Resultate liefert, sobald der Kieselsäuregehalt der Lösung eine gewisse Grenze überschreitet.

7. Zum Ausfällen der Phosphorsäure darf nicht eine beliebige Molybdänflüssigkeit verwendet werden, sondern nur die nach obiger Vorschrift bereitete ammoniumnitrathaltige Lösung.

8. Taucht das Becherglas, welches die Mischung aus Phosphat- und Molybdänlösung enthält, tief in das Wasserbad ein, so genügt schon eine Digestionsdauer von 5 Min., um alle Phosphorsäure vollständig zu fällen. Eine Digestionsdauer von 10 bis 15 Min. ist die empfehlenswerthest. Wird dieselbe auf mehr als 50 Min. ausgedehnt, so wird in Folge einer zu grossen Verunreinigung des Niederschlages mit Kieselsäure ein fehlerhaftes Resultat erhalten.

9. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass der gelbe Niederschlag sich in dem (ungewärmten) 2 proc. Ammoniak sofort und vollkommen klar auflöst. Wird die Lösung erst nach längerem Stehen klar, so ist die Arbeit zu verwerfen und die Molybdänfällung in einer neuen Probe zu wiederholen.

C) Bestimmung des Feinmehlgehaltes.

50 g Thomasmehl werden in einem Sieb No. 100 von Amandus Kahl in Hamburg 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt.

IV. Bestimmung des Kali in den Kalisalzen.⁶⁾

A. Untersuchungsmethoden für die concentrirten Kalisalze.

1. Chlorkalium. a) Kaliumchloridbestimmung. 7,6405 g der fein zerriebenen Probe werden zu 500 cc aufgelöst. Bei Salzen, die mehr als 0,5 Proc. Schwefelsäure (SO_3) enthalten, ist eine vorherige Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chlorverbindungen durch Ausfällen mit salzsaurer Baryumchloridlösung erforderlich. 20 cc (= 0,3056 g Salz) der Lösung bez. des Filtrats werden in einer flachen Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser nach Zusatz von 5 cc Platinchloridlösung auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken soweit eingedampft, dass beim Erkalten die syrupdicke Flüssigkeit schnell in feinen Krystallen anschiesst. Der Abdampfrückstand wird nun im trockenen Zustande mit einem Glasstempel ganz fein zerrieben, mit etwa 20 cc Alkohol nochmals durchgerührt und auf ein bei 120 bis 130° bis zur Gewichtsconstanz (wozu ungefähr eine Stunde nötig) getrocknetes, warm gewogenes und vorher mit Alkohol angefeuchtetes Filter gespült, wobei man Sorge trägt, dass die zuerst aufgegossene Flüssigkeit den Rand des Filters nicht berührt. Das Filtriren kann mit Hülfe eines mässig stark wirkenden Saugapparates beschleunigt werden. Das vollständige Auswaschen des Kaliumplatinchlorids kann mit Leichtigkeit auf dem Filter ausgeführt werden. Das Filter mit dem Niederschlage wird nach möglichst vollständigem Absaugen des Alkohols und Abpressen zwischen Filtrirpapier bei 120 bis 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wozu in der Regel 20 Minuten genügen, und warm gewogen. 1 Milligramm Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proc. Kaliumchlorid.

b) Natriumchloridbestimmung. 12,5 g Chlorkalium werden nach Zusatz von etwas Kaliumcarbonat (um Magnesium- und Calciumverbindungen in Carbonate überzuführen) in einem 250 cc-Kolben mit 25 cc Wasser

⁶⁾ Die nachfolgenden Methoden der Kaliuntersuchung wurden uns von dem Verkaufssyndicat der Kaliwerke als die in der Stassfurter Kaliindustrie gebräuchlichen Untersuchungsmethoden mitgetheilt, weshalb wir sie als massgebend ansehen.

kochend gelöst, worauf der Kolben bis zur Marke mit absolutem Alkohol aufgefüllt wird. Von dem filtrirten Inhalte werden 100 cc (5 g Salz) nach Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, um etwa vorhandenes Kaliumcarbonat in Kaliumchlorid überzuführen, in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird schwach geeglüht und gewogen. In diesem Gemisch von Kaliumchlorid und Natriumchlorid wird entweder das Kaliumchlorid in bekannter Weise durch Platinchlorid bestimmt und aus der Differenz das Natriumchlorid berechnet, oder durch Titration der Gesammtalkalien mittels $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung festgestellt. (Siehe Anhang.)

c) Magnesiumchloridbestimmung. 25 g Chlorkalium werden in einem 500 cc-Kolben aufgelöst und mit 10 cc Normal-Kalilauge versetzt. Nachdem der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit filtrirt ist, titriert man 50 cc des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure. Die in Lösung bleibenden Calciumverbindungen beeinflussen das Resultat nicht.

2. Kaliumsulfatbestimmung in schwefelsaurem Kali bez. schwefelsaurer Kali-Magnesia. 8,9235 g der fein zerriebenen Probe werden in einem 500 cc-Kolben unter Zusatz von 20 cc concentrirter Salzsäure mit etwa 350 cc Wasser kochend gelöst. Die Ausfällung der Schwefelsäure wird durch tropfenweises Zusetzen (aus einer Glashahnbürette) von Baryumchloridlösung in die im Kochen zu haltende Salzlösung bewirkt. Ob die Schwefelsäure ausgefällt ist, erkennt man mit grosser Schärfe daran, dass ein Körnchen Baryumchlorid in der durch Absetzen des Baryumsulfatniederschlages geklärten Flüssigkeit keine Trübung erzeugt. Ein etwaiger Überschuss an Baryumchlorid ist durch Schwefelsäure zu entfernen. Nach beendetem Ausfällung und Erkalten der Lösung wird der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und 20 cc (= 0,357 g Salz) der filtrirten Lösung wie gewöhnlich mit 5 cc Platinchlorid weiter behandelt. 1 mg K_2PtCl_6 entspricht 0,1 Proc. K_2SO_4 . Zu dem gefundenen Gehalt an Kaliumsulfat sind bei schwefelsaurem Kali 0,3 Proc. hinzuzuaddiren, während bei schwefelsaurer Kali-Magnesia keine Correction erforderlich ist.

3. Kaliumchlorid- bez. Kaliumsulfatbestimmung in calcinirten Düngesalzen. 15,281 g (für Kaliumchlorid) bzw. 17,847 g (für Kaliumsulfat) der Probe werden in einem 500 cc-Kolben unter Zusatz von 10 cc concentrirter Salzsäure in Wasser gelöst, zu 500 cc aufgefüllt, filtrirt und 250 cc

(= 7,6405 g bez. 8,9235 g) des Filtrats in einem 500 cc-Kolben, wie beim Kaliumsulfat angegeben, mit Baryumchloridlösung behandelt.

B. Magnesiumsulfatbestimmung im Kieserit.

10 g fein zerriebenen Kieserits werden in einem etwa bis zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllten 500 cc-Kolben nicht unter 1 Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit 50 bis 60 cc Doppel-Normal-Kalilauge und 20 cc einer Lösung (1 : 10) von neutralem Kaliumoxalat versetzt, der Kolben bis zur Marke angefüllt und die Flüssigkeit nach $\frac{1}{4}$ Stunde filtrirt. 500 cc des Filtrats werden sodann mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure zurücktitriert. Zu dem gefundenen Gehalt an Magnesiasulfat sind 0,2 Proc. hinzuzuaddiren.

C. Untersuchungsmethoden für die Kalirohsalze. (Carnallit, Kainit, Sylvinit und Bergkieserit.)

1. Vorbereitung der Probe. Es empfiehlt sich, eine möglichst grosse Probe von mindestens 0,5 k Gewicht zuvor auf einer Mühle bez. in einem Mörser fein zu mahlen, um etwa durch grobe Mahlung entstehende Differenzen zu vermeiden.

2. Kalibestimmung nach der Fällungsmethode. 35,70 g Kainit oder Sylvinit bez. 30,56 Carnallit oder Bergkieserit werden im 500 cc-Kolben mit etwa 350 cc Wasser unter Zusatz von 10 cc Salzsäure kochend gelöst und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. 50 cc des Filtrats werden im 200 cc-Kolben mit Baryumchlorid wie bekannt ausgefällt und 20 cc (= 0,3570 g bez. 0,3056 Substanz) werden darauf mit 5 cc Platinchloridlösung eingedampft und auf die gewöhnliche Weise weiter verarbeitet.

3. Vollständige Analyse der Kalirohsalze. Man löst zu diesem Zwecke 100 g Substanz unter Kochen in etwa 500 cc Wasser, filtrirt die Lösung, wäscht aus und füllt das Filtrat zu 1 Liter auf. Ein Theil Flüssigkeit wird zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure nach der bekannten Methode durch Fällen mittels Baryumchlorid und ein anderer Theil zur Kalk- und Magnesiabestimmung benutzt. Beufs Bestimmung der Chloralkalien fällt man aus 100 cc der vorhandenen Lösung (= 10 g Substanz), nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid in einem 500 cc-Kolben vollständig aus, ohne einen Überschuss des letzteren anzuwenden. Von dieser Flüssigkeit werden 50 cc (= 1 g Substanz) zur Trockne verdampft, um die Salzsäure zu entfernen, und

darauf wird das Magnesiumchlorid durch Glühen mittels Oxalsäure zerlegt. Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit wenig Ammoniumcarbonat, um den gebildeten Ätzkalk in Calciumcarbonat überzuführen. Die vom Kalk und von der Magnesia vollständig befreiten Chloralkalien werden gewogen und in denselben wird das Kaliumchlorid mittels 10 cc Platinchlorid bestimmt. Nach Abzug des Kaliumchlorid ergibt sich das Natriumchlorid. Die Berechnung der Salze beim Kainit und Sylvin wird in der Weise ausgeführt, dass von der Gesamtmenge der gelösten Schwefelsäure zunächst diejenige Schwefelsäure in Abzug gebracht wird, welche im Calciumsulfat vorhanden ist. Der Rest der Schwefelsäure wird in zwei Theile getheilt, um danach den Gehalt an Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat nach molekularen Verhältnissen, wie diese Salze im Kainit und Schönit vorhanden sind, zu berechnen. Bleibt Kalium übrig, welches nach dieser Berechnung nicht an Schwefelsäure gebunden ist, so ist solches als Kaliumchlorid vorhanden. Die nicht an Schwefelsäure gebundene Magnesia ist ebenfalls auf Magnesiumchlorid zu berechnen. Bei dieser Berechnung ergibt sich, wieviel Kalium einerseits als Kainit, K_2SO_4 , $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$, und als Schönit, K_2SO_4 , $MgSO_4 + 6H_2O$, und andererseits als Kaliumchlorid vorhanden ist. Das Natrium wird als Natriumchlorid angegeben.

Die Berechnung der Salze im Carnallit und Bergkieserit findet in der Weise statt, dass das gefundene Calciumoxyd auf Calciumsulfat und die nicht an Calcium gebundene Schwefelsäure auf Magnesiumsulfat verrechnet wird. Die nicht an Schwefelsäure gebundene Magnesia wird als Magnesiumchlorid angegeben.

D. Wasserbestimmung.

Die Wasserbestimmung wird beim Chlorkalium und den übrigen concentrirten Salzen in der Weise ausgeführt, dass 10 g der Probe im bedeckten Platintiegel über kleiner Flamme etwa 10 Minuten bei dunkler Rothglut erhitzt werden. Bei magnesiumchloridreichen Salzen ist die durch das Glühen entstehende Zersetzung des Magnesiumchlorids durch Bedecken der Probe mit gut ausgeglühtem gebrannten Kalk zu verhüten, oder es ist der Chlorverlust unter Berücksichtigung der Sauerstoffaufnahme durch doppelte Titration zu ermitteln und bei der Berechnung des Wassergehaltes in Abzug zu bringen.

Anhang.

1. Darstellung der Platinchloridlösung. Die Wiedergewinnung des Platin aus den bei den Kalianalysen erhaltenen alkoholischen Waschflüssigkeiten, bez. Niederschlägen von Kaliumplatinchlorid wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade vorgenommen, indem die siegende, mit etwa $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnte alkoholische Platinlösung mit Natriumcarbonat versetzt und gleichzeitig das zu reducirende Kaliumplatinchlorid allmählich in die im Reduciren begriffene Flüssigkeit eingetragen wird. Die Erhitzung auf dem Wasserbade muss so lange stattfinden, bis die über dem Platinamoor stehende alkalische Flüssigkeit vollkommen klar und nur ganz schwach gelblich gefärbt ist. Nachdem sie abgegossen ist, wird das reducirete Platin durch Kochen mit Salzsäure und Wasser gereinigt, auf dem Wasserbade getrocknet und ausgeglüht, um vorhandene organische Stoffe zu zerstören. Es ist zweckmässig, das feingeriebene Platin mit reiner concentrirter Salpetersäure einmal aufzukochen, dieselbe abzugießen und die Lösung des Platins in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade vorzunehmen, indem man das Platin mit ungefähr dem vierfachen Gewicht reiner concentrirter Salzsäure erwärmt und Salpetersäure (im Verhältniss 4 Salzsäure: 1 Salpetersäure) allmählich zusetzt. Nach erfolgter Lösung wird soweit eingedampft, bis ein mit einem Glasstäbe herausgenommener Tropfen erstarrt. Die beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrende Platinchloridlösung wird nun mit Wasser aufgenommen und nach erfolgter Filtration so weit aufgefüllt, dass in 10 cc Lösung 1 g Platin enthalten ist (spec. Gew. 1,18). Es ist besonders darauf zu achten, dass die Lösung weder Platinchlorür, noch Stickoxydverbindungen enthält. Ersteres wird durch rauchende Salzsäure und wenig Salpetersäure in Chlorid übergeführt; letztere durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Wasser während des Eindampfens entfernt. Ferner ist bei Verwendung von Platinblechabfällen ein etwaiger Gehalt derselben an Iridium durch Ausfällen der Platinlösung mittels Ammoniumchlorid und nachheriges Reduciren zu beseitigen. Eine Prüfung der Platinchloridlösung auf ihre Reinheit geschieht am zweckmässigsten mit einem aus chemisch reinen Stoffen hergestellten 80er Chlorkalium von bekannter Zusammensetzung.

2. Darstellung der Baryumchloridlösung. 122 g krystallisiertes Baryumchlorid werden mit 50 cc concentrirter Salzsäure zu 1000 cc gelöst.

3. Alkohol. Zum Auswaschen des Kaliumplatinchlorids ist Alkohol von mindestens 96 Proc. zu verwenden.

4. Filter. Die schwedischen Filter Munktell 1 F. sind zum Abfiltriren des Kaliumplatinchlorids am geeignetsten.

V. Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten.

Die einzige Methode, welche brauchbare Resultate gibt, ist die von Eugen Glaser⁷⁾, verbessert von R. Jones. 10 g Substanz werden mit 25 cc HNO₃ — spec. Gew. 1,2 — gelöst und zu 500 cc aufgefüllt. 50 cc dieser Lösung — = 1 g Substanz — werden in einem Becherglase zur Hälfte eingedampft, noch heiss mit 10 cc Schwefelsäure, — 1 Th. conc. H₂SO₄ zu 5 Th. H₂O — versetzt, umgerührt, 150 cc absoluter Alkohol zugesetzt und nach nochmaligem Umrühren mindestens 3 Stunden stehen gelassen. Der schwefelsaure Kalk wird auf einem Filter gesammelt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Filtrirt wird in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 400 bis 500 cc Inhalt. Das Auswaschen ist beendet, wenn die letzten 10 Tropfen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, durch einen Tropfen Methylorangelösung nicht mehr geröthet werden. Eine kleine Wasserluftpumpe bietet beim Auswaschen gute Dienste. Von dem Inhalt des Kolbens wird der Alkohol abdestillirt. Der Destillationsrückstand wird in ein Becherglas ge spült, mit Ammoniak schwach übersättigt und darauf erhitzt, bis alles überschüssige Ammoniak wieder verjagt ist. Das letztere ist sehr wesentlich, da sich sonst dem Eisenphosphatniederschlage Magnesia beimischt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, die am Glase haftenden Reste bringt man mittels des Wischers und kalten Wassers auf das Filter. Ausgewaschen wird viermal mit kochendem Wasser, das man mit der umgekehrten Spritzflasche aufgießt, um den Niederschlag nicht aufzurühren. Auf diese Weise erhält man stets klare Filtrate. Wer noch sicherer gehen will, kann nach dem Vorschlage von Fresenius dem Waschwasser etwas salpetersaures Ammoniak zusetzen, das selbstverständlich nicht sauer sein darf. Der Niederschlag wird ge glüht und gewogen. Von dem Niederschlage nimmt man an, er bestehe aus phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde und die gesuchte Summe von Eisenoxyd und Thonerde betrage die Hälfte von dem Gewicht des Niederschlages.

Will man den schwefelsauren Kalk wägen, so schüttet man ihn noch feucht in eine Platinschale, legt das Filter darauf, brennt den Spiritus weg und glüht bei mässiger Flamme bis zum constanten Gewichte. Der geglühte schwefelsaure Kalk ist nicht hygroskopisch genug, um das Arbeiten in offener Schale zu erschweren.

Die einfache Glaser'sche Methode ohne Eindampfen der Phosphatlösung und ohne Auswaschung des schwefelsauren Kalkes, sondern einfache Auffüllung bis zur Marke gibt ebenfalls genügend genaue Resultate und ist viel schneller auszuführen, weshalb zu der Methode mit den Jones'schen Verbesserungen nur in Streiffällen gegriffen zu werden braucht.

VI. Bestimmung des Stickstoffes.

Im Allgemeinen besitzen wir gerade in der Bestimmung des Stickstoffs in allen seinen Formen so genügend scharfe Methoden, dass Differenzen leicht zu vermeiden sind.

1. Salpeterstickstoff. An Stelle der früheren indirekten Methode, das salpetersaure Natron durch Bestimmung der im Salpeter enthaltenen Salze und des Wassers zu finden, sind seit Jahren eine Anzahl Methoden der directen Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Verbindungen bekannt, welche die Reduction der Salpetersäure durch Wasserstoff in statu nascendi, die Umwandlung des Salpeterstickstoffs in Ammoniak bewirken. Die erste, leicht auszuführende und sichere Resultate gebende Methode war die von Ulsch. — 0,5 g Salpeter, in 25 cc Wasser gelöst, werden in einen Destillirkolben gethan, 5,0 g Ferrum hydrogenio reductum und 10,0 g verdünnter Schwefelsäure von 1,35 spec. Gewicht hinzugefügt. In den Hals des Kolbens hängt man ein lang ausgezogenes birnenartiges Glasgefäß, halb mit kaltem Wasser gefüllt; dasselbe hat den Zweck, aufspritzende Flüssigkeit aufzufangen und die Gase wieder zu verdichten. — Die Reaction tritt sofort ein, später wird vorsichtig erwärmt, endlich stärker bis zum Sieden. Die Reduction dauert höchstens 10 Minuten, dann spült man das eingehängte Glasgefäß sorgfältig ab, setzt etwa 150 cc Wasser und 25 cc Natronlauge von 1,30 spec. Gewicht hinzu behufs Abdestillirung des Ammoniaks in die vorgelegte Säure; man titrirt mit Natron, Kali oder Baryt zurück und hat die ganze Analyse in einer halben Stunde beendet. Nöthig ist es, das Ferrum reductum auf darin enthaltenem Stickstoff vorher zu prüfen, da es häufig bis zu 0,3 Proc. Stickstoff ent-

⁷⁾ d. Z. 1889, 636.

hält; es muss in diesem Falle dieser eingeführte Stickstoff von dem Analysenresultat abgezogen werden.

Anschliessend an die Methode von Ulsch hat man eine grosse Anzahl von Abänderungen und Verbesserungen gefunden, die aufzuzählen unnötig ist. Nur die ebenso einfach zu handhabende, wie ganz zuverlässige Methode von Devarda sei hier noch angelegtentlichst empfohlen.

In 1 l Wasser löse man 10 g Salpeter und fülle davon 50 cc = 0,5 g Substanz in einen Destillirkolben von $\frac{3}{4}$ Liter Fassung, füge noch 80 cc Wasser, 40 cc Natronlauge von 1,3 spec. Gew., 5 cc Alkohol und 2,5 g einer Legirung aus 50 Th. Kupfer, 45 Th. Aluminium und 5 Th. Zink hinzu, die Legirung muss pulverisiert sein. Den Kolben verbindet man sofort mit einem Destillirapparat zum Auffangen des Ammoniaks. Die Reaction wird durch vorsichtiges und gelindes Anwärmern des Kolbens unterstützt und verläuft in 20 bis 25 Minuten. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung destillirt man das Ammoniak ab, ohne die Vorlage abzukühlen. Die obenerwähnte Metalllegirung erhält man, wenn man in einem hessischen Tiegel zunächst 50 Th. Kupfer, sodann 45 Th. Aluminium schmilzt und dieser flüssigen Mischung schliesslich 5 Th. Zink zusetzt. Sie ist käuflich zu erhalten von der Metallgiesserei von T. Srbeck in Wien VI, Stumpergasse 62. Diese Legirung ist sehr spröde und lässt sich leicht pulvern.

Obige beide Methoden zur Auffindung des Salpeterstickstoffs haben eine ältere, sehr bewährte Methode zurückgedrängt, nämlich die Bestimmung durch das Nitrometer von Lunge⁸⁾. Die Resultate durch Messung des Gasvolumen sind sehr befriedigend.

Zum Gebrauche des in einem starken Halter festgeschraubten Nitrometers hebe man die Röhre $h\ g\ F$ so hoch, dass der untere Auslauf in gleicher Höhe mit dem Dreiweghahn b steht, giesse mittels Trichter bei h Quecksilber in den Apparat, bis die Kugel C vollständig gefüllt ist und Quecksilber durch den Hahn b seitlich ausfliesst. Man schliesst nun den Hahn gegen c ab, stellt die Röhre $h\ g\ F$ wieder tiefer und schüttet dann in das Trichtergefäß a etwa 0,360 g Salpeter, spritzt mit wenig Wasser 1 bis $1\frac{1}{2}$ cc nach, lässt diese Lösung von Salpeter vorsichtig, ohne dass Luftblasen eindringen, in C fliessen und gibt dann 15 cc concentrirter Schwefelsäure spec. Gew. 1,84 nach. Die Gasentwicklung beginnt

sofort, man hilft ihr schliesslich nach durch vorsichtiges Schütteln der Abtheilung $a\ c\ d\ e$. Das Quecksilber wird in die Kugel F gedrückt, theilweise in die Röhre $h\ g$. Nach etwa einstündigem Stehen ist der Apparat soweit abgekühlt, dass man ablesen kann. Man stellt nun die beiden Röhren $d\ e$ und $h\ g$ so in das Niveau, dass das Quecksilber in $h\ g$ höher steht, als in $d\ e$ und zwar soviel, als der Druck der Schwefelsäure in der letzteren beträgt. Ein Theilstrich Quecksilber entspricht 7 Theilstrichen Säure an Druckverhältniss. Nachdem der Barometerstand und die Temperatur abgelesen, reducirt man nach den jedem Nitrometer beigegebenen Tabellen das Gasvolumen auf 0 und 760 mm Druck und erhält so die cc NO. Ein cc NO entspricht 0,003805 g Salpeter.

Man kann auch zur Bestimmung des Stickstoff in Salpetersuperphosphaten das Nitrometer anwenden, doch ist es dazu am bequemsten in seiner ursprünglich angewandten Gestalt, bei der statt der Kugeln längere Röhren angebracht sind, da man zur Füllung der Kugel, bez. um das hierzu nötige Gasquantum zu entwickeln, zuviel Substanz anwenden müsste. Es kann nun sowohl direct das Salpetersuperphosphat oder ein Quantum von der zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure hergestellten Lösung angewendet werden. Im Übrigen wird genau wie oben beschrieben verfahren.

2. Ammoniakstickstoff. 20 g Substanz werden in 1 l Wasser gelöst und davon 50 cc = 1 g Substanz der Destillation mittels 5 proc. Natronlauge unterworfen, es wird bis zur Syrupsdicke abdestillirt; an Stelle der Natronlauge kann verdünnte Kalkmilch genommen werden. Die Ausführung ist folgende: In einen etwa 600 bis 700 cc fassenden Kaliglas-Kolben giesst man die 50 cc Substanzlösung, dann 40 cc Natronlösung von 1,3 spec. Gew. und verdünnt das Ganze auf 250 cc. Auf die Mündung des Kolbens befestigt man mit Gummipropfen einen Reitmeier'schen Destillationsaufsatz, eine Glaskugel mit 2 eingeschmolzenen Glasröhren. Die in den Kolben reichende Röhre ist kurz und gerade, die in der Kugel befindliche Abzugsröhre nach dem Vorgelege hin nach oben gebogen, damit keine Spritzflüssigkeit in die Vorlage gelangen kann,

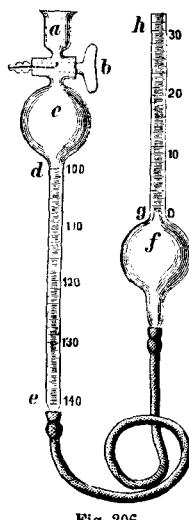


Fig. 206.

⁸⁾ Chem. Industrie 1881 S. 347.

sondern dieselbe in der Kugel bleibt und wieder in den Entwicklungskolben zurückgelangen muss. Als Farbenreaction nimmt man am besten Cochenilletinctur, da dieselbe auch bei Licht noch genügende Einstellung gestattet. Die in letzter Zeit als allein maassgebend verkündete Methode der Destillation mit Magnesia ist unsicher. Die Einführung derselben in die Praxis hat zu zahlreichen, früher unbekannten Differenzen geführt, sowohl in der Untersuchung reiner Ammoniaksalze, wie Mischdünger, die als Stickstoffträger nur schwefelsaures Ammoniak enthielten. Die Behauptung, auf welche sich die Einführung dieser Methode stützt, dass bei der bisher gebräuchlichen Natrondestillation auch Stickstoff von organischen Verbindungen der Ammoniaksalze in Ammoniak übergeführt würde, ist schon deshalb irrig, weil solche Verbindungen, der Fabrikation des schwefelsauren Ammon gemäss, in demselben gar nicht vorkommen können. Wenn daher die Magnesiadestillation von schwefelsaurem Ammon Differenzen bis zu einem halben Procent N. ergeben hat, so kann eine solche Methode vorläufig noch nicht empfohlen werden. Diese Differenzen würden verschwinden, wenn analog der Untersuchung der wasserlöslichen Phosphorsäure auch der wasserlösliche Stickstoff voll bestimmt würde.

3. Stickstoff in organischen Substanzen. Den Stickstoff in Form von organischen Verbindungen und Ammoniaksalzen zu bestimmen, dient zunächst die alte Methode der Verbrennung mit Natronkalk. Ein 40 cm langes und 10 bis 12 mm weites Glasrohr aus Kaliglas wird an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogen und an dem zugeschmolzenen Ende 4 bis 5 cm lang mit feinkörnigem Natronkalk gefüllt. Darauf schüttet man die vorher sorgfältig mit Natronkalk gemischte Substanz ein und füllt den übrigen Raum mit gröberem Natronkalk aus, dabei einige cm frei lassend für einen Schutzpropfen von Asbest. Nachdem die Röhre mit dem Birnenapparate verbunden, glüht man zunächst den substanzfreien Natronkalk, dann allmählich die ganze Röhre, bis die Gasentwicklung aufhört, zerbricht die Spitze der Röhre und saugt während des Erkaltens von der Spitze des Birnenapparates Luft durch die Röhre und die Vorlage.

Statt dieser Methode ist jetzt wohl ziemlich allgemein die von Kjeldahl eingeführt (Z. anal. Ch. 22, 366); dieselbe hat im Laufe der Jahre sehr viele Veränderungen und Verbesserungen erfahren, sodass fast in jedem Laboratorium nach eigener Modification

gearbeitet wird. Die Kjeldahl'sche Methode beruht auf dem Principe, Stickstoffverbindungen durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart Sauerstoff abgebender Stoffe in Ammoniak überzuführen. Zu dem Zwecke wird in einen Kolben von Hartglas mit etwa 3 bis 400 cc Fassung 1 g Substanz gebracht, 0,5 bis 1,0 g Quecksilberoxyd hinzugefügt und mit 15 cc concentrirter Schwefelsäure übergossen, die Mischung anfangs gelinde, später stärker so lange erwärmt, bis sie farblos geworden. Um Verspritzen zu verhüten, legt man den Kolben geneigt auf das Drahtnetz und verschliesst mit einem lose aufsitzenden, langröhrenförmig ausgezogenen Glasstopfen. Ein Kolben mit lang ausgezogenem Halse leistet denselben Dienst. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Wasser in einen Destillirkolben gespült, 150 cc Natronlauge von 30° B. sowie 25 g einer Lösung von 10 Proc. Schwefelkalium und einige Körnchen Zink hinzugefügt und das Ammoniak abdestillirt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetersauren Verbindungen ist diese Methode unbrauchbar, da dieselben nur theilweise in Ammoniak umgewandelt werden. Statt des Quecksilberoxydes nimmt man besser 0,5 bis 1,0 g entwässertes Kupfervitriol, in welchem Falle der Zusatz von Schwefelkalium wegfällt. Die vielfachen Abänderungen dieser Methode geben weder bessere Resultate, noch vereinfachen dieselben den Vorgang, sie können deshalb hier unerwähnt bleiben.

4. Gesamtstickstoff. Zur Auffindung des Gesamtstickstoffs, sowohl organischer Verbindungen, wie Ammoniak- und Salpeterstickstoff haben wir zwei gleich gute Resultate gebende Methoden zur Verfügung, zunächst die von Jodlbauer. In einem Kochkolben wird 1 g Substanz mit 50 cc concentrirter Phenolschwefelsäure (in 1 l 66° Schwefelsäure 20 g Phenol) übergossen. Die in der Substanz enthaltene Salpetersäure bildet sich nach wenigen Minuten in Nitrophenol um. Nach Zusatz von 2 bis 3 g stickstofffreien Zinkpulvers und 0,5 bis 1,0 g metallischen Quecksilbers kocht man die Mischung. Nach halb- bis dreiviertelständigem Kochen sind sämmtliche Stickstoffverbindungen in Ammoniak umgesetzt, wobei aus dem Nitrophenol Amidophenol gebildet ist. Man lässt erkalten, setzt vorsichtig Wasser hinzu, lässt wieder erkalten und übersättigt mit Natronlauge zur Abddestillation des Ammoniaks.

Zu gleichem Ziele gelangt man durch Verbindung der Kjeldahl'schen Methode mit derjenigen von Ulsch. In einem Aufschliessekolben von etwa 300 cc Inhalt wird die ge-

wogene Substanz mit nur so wenig Wasser befeuchtet, dass eine breiartige Masse entsteht. Nach der ungefährnen Menge des in der Substanz enthaltenen Salpeterstickstoffs werden 1 bis 4 g Ferrum hydrog. reductum und 5 bis 10 cc verdünnter Schwefelsäure von 1,35 spec. Gew. zugeführt. Man erhitzt, wie bei der Methode Ulsch angegeben, bis zur Beendigung der Gasentwickelung, gibt 0,5 g wasserfreies Kupfervitriol und 15 cc eines Säuregemisches dazu, welches in 1 l concentrirter Schwefelsäure 200 g Phosphorsäureanhydrid enthält. Unter anfänglich vorsichtigem Erhitzen wird das Wasser verdampft und weiter erhitzt, bis eine klare grüne Färbung der Flüssigkeit und damit das Ende der Reaction sich zeigt. Die Abdestillation des Ammoniaks in bekannter Weise beendet die Arbeit. Diese letzt erwähnte Methode wird meistens denjenigen von Jodlbauer ihrer Einfachheit und des schnelleren Verlaufs der Arbeit wegen vorgezogen.

Bei der Ammoniakbestimmung ist der Titer der in der Vorlage angewandten Schwefelsäure genau durch mehrfache Bestimmung mit Baryt festzustellen.

Elektrochemie.

Reduction von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege nach F. A. Gooch und L. Waldo (D.R.P. No. 82 148). Für die Reduction sind die Halogenverbindungen des Aluminiums und von diesen wiederum das Chloraluminium und Fluoraluminium besonders geeignet. Es empfiehlt sich, Wasserstoff in gebundenem Zustande in geeigneten Salzen anzuwenden, die Wasser als Krystallisations- oder Constitutionswasser oder beides enthalten. Als Beispiel soll wasserhaltiges Chloraluminium gewählt werden. Chloraluminium von der Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$ soll für den Zweck ganz besonders geeignet sein. In eine Feuerung F (Fig. 207) mit Feuerkiste f und Öffnung f' in der Decke ist ein Schmelztiegel A eingepasst. $S S'$ sind die Klemmen für die Leiter $N P$. B ist das Bad bez. die Schmelze in dem Tiegel A , durch welche der elektrische Strom treten gelassen wird. In der Praxis wird, so weit es sich um die Reduction von Chloraluminium handelt, die Schmelze zweckmäßig dadurch hergestellt, dass man in dem Schmelztiegel A in geeigneten Mengenverhältnissen Chloralumi-

nium und das Chlorid eines Alkalimetalle, zweckmässig von Natrium, oder eines Alkalierdmetalles mit dem Fluorid von Aluminium und dem Fluorid von Natrium schmilzt. Als empfehlenswerth, eine geeignete Schmelze zu erhalten, soll sein, das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium (von der Formel $2 \text{NaCl} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$) mit Kryolith zusammenzubringen:

Doppelchlorid von Aluminium und Natrium	15 Th.
Kryolith	55 "
Chlornatrium	30 "

An Stelle des Überschusses von Chlornatrium oder eines Theiles desselben kann man einen gewissen Theil von Chlorkalium oder einem anderen der Alkalimetalle oder Alkalierdmetalle, wie von Magnesium, anwenden. So werden z. B. bei Anwendung von Chlorkalium:

Kryolith	55 Th.
Chloraluminium	12 "
Chlornatrium	19 "
Chlorkalium	14 "

gemischt.

Der zu benutzende Schmelztiegel besteht zweckmässig aus einem Eisenkessel, der mit verdichteter Kohle ausgekleidet ist. Diese Kohlenauskleidung L dient als Kathode,

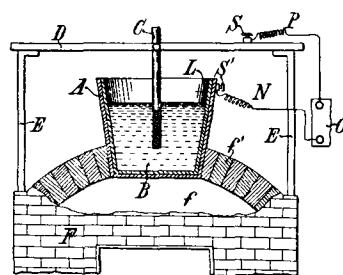


Fig. 207.

indem das Eisen des Behälters durch den Leiter N mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle verbunden wird. Die Anode C ist eine besondere Kohlenelektrode, welche zum Theil in die Schmelze B eintaucht und in folgender Weise mit der Elektricitätsquelle verbunden wird. Es empfiehlt sich, die Anode C an einer Eisenstange D aufzuhängen, die über dem Schmelztiegel durch Holzstützen E getragen wird. Die Stange D ist durch die Leitung P mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle verbunden. Es kann erforderlichen Falles auch die Kathode als besondere Kohle ausgebildet werden, welche in ähnlicher Weise wie die Anode oder anderswie geeignet aufgehängt wird und zum Theil in die Schmelze eintaucht. Es kann auch eine Anzahl solcher getrennter Kohlen angewendet werden, um die Elektroden zu bilden. Dabei ist die Oberfläche