

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 7.

## Über die citratlösliche Phosphorsäure.

Von

O. Reitmair.

### I.

Die Grundlage für die Werthbestimmung der Superphosphate bildet in Deutschland und Österreich derzeit noch die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure. Es hat dies seine unbestreitbaren Vorzüge vor der z. B. in Frankreich üblichen Bewerthung nach dem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure. Würde jedoch dieser letztere Gebrauch sich überall einführen, was ja von mancher Seite gewünscht wird, und würde daneben der Werth anderer Präparate, welche direct als Dünger Verwendung finden, nur nach ihrem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure bemessen werden, — so müsste man für die auf demselben Wege und nach genau derselben Methode ermittelten Citratlöslichkeiten verschiedene Qualitätsgrade einführen; man müsste nach den bisherigen Erfahrungen der citratlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate, welche ja auch die wasserlöslichen Verbindungen einschliesst, einen höheren Werth zusprechen als derjenigen der Thomaschlacke, welche hauptsächlich durch deren Gehalt an Tetracalciumphosphat bedingt wird, und dieser letzteren wieder einen Vorrang zuerkennen vor der citratlöslichen Phosphorsäure der Knochenmehle, die als Tricalciumphosphat vorhanden ist, aber als besser wirksames Triphosphat gegenüber dem Triphosphate mineralischen Ursprungs, das ja auch immer eine gewisse und manchmal gar nicht unbedeutende Citratlöslichkeit besitzt, wie z. B. in einigen französischen und belgischen Kreidephosphaten.

Alle übrigen Phosphate und aus solchen hergestellte Präparate — die allerdings mit dem Anspruch, als directe Düngemittel verwendet zu werden, bis jetzt noch nicht in Masse auf den Markt kommen, — müssten in diese oben angedeutete Werthscala eingetheilt werden.

Dies würde zunächst einen grossen Aufwand an Düngungsversuchen beanspruchen und schliesslich eine grosse Umwälzung auf allen Gebieten des Düngerverkehres und der Düngercontrole nach sich ziehen.

Diese Umwälzung ist schon vorbereitet durch die Beschlüsse der Berliner Versammlung vom 2. Mai 1895, welche seitens der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft einberufen war und an welcher Vertreter derselben sowie des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche, des Vereines deutscher Eisen- und Stahlindustrieller, der Thomasmehlfabrikanten, der Thomasmehlhändler, sowie der Anwaltschaft des allgemeinen Verbandes der deutschen landwirtschaftlichen Genossenschaften theilnahmen.

Nach diesen Beschlüssen (d. Z. 1895, 382) sollte vom 1. Juli 1895 ab das Thomasmehl auf Grund seines Gehaltes an citratlöslicher Phosphorsäure im Handel bewerthet werden<sup>1)</sup> und von einer Ermittlung seines Gesammtgehaltes an Phosphorsäure, sowie seines Feinmehlgehaltes abgesehen werden.

Dieser Beschluss erscheint von grosser Tragweite nicht nur für den Handel, die Anwendung und Bewerthung der Thomaschlacke, sondern für den ganzen Verkehr mit phosphatischen Düngern. Der Consumer in Deutschland und Österreich ist mit Recht gewohnt, den Werth und Preis der wasserlöslichen Phosphorsäure als Maassstab für die Bewerthung der übrigen Phosphatdünger zu gebrauchen; die wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate hat nach den bisherigen Erfahrungen auch wirklich immer denselben Dungewerth, gleichviel ob ein Theil derselben als freie Orthophosphorsäure oder als Monocalciumphosphat vorhanden ist, ob als Rohmaterial bei der Herstellung Knochenmehl, Spodium oder irgend ein mineralisches Phosphat gedient hat.

Von der citratlöslichen Phosphorsäure jedoch kann man dies keinesfalls sagen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ein Vorschlag, der seiner Zeit von Stoklasa (Chemzg. 1891, 543 u. 563) gemacht war und von O. Foerster d. Z. 1892, 19 befürwortet wurde.

<sup>2)</sup> Es verdient hier bemerkt zu werden, dass in letzter Zeit sowohl in Deutschland als auch in Österreich vielfach Knochenmehle nach Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure zum Kauf angeboten werden. Wenn auch durch die Maercker-Steffekischen Versuche (Deutsche landw. Presse 1895, Sonderabdruck bei Parey) die Wagner'sche Ansicht bestätigt erscheint, dass die Phosphorsäure der Knochenmehle nur einen minimalen Dungewerth hat, so ist dadurch die schwierige Lage des Agrikulturchemikers noch keineswegs behoben, wenn es

Mit dem Beschlusse, die Wagner'sche citratlösliche Phosphorsäure als Bewerthungsmaassstab zunächst für Thomasschlacken anzuwenden, ist ein neuer Werthmaassstab eingeführt und es ist wohl nothwendig anzunehmen, dass dieser auf einer sicheren experimentellen Basis ruht. Noch auf der VII. Hauptversammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche, welche am 21. und 22. September 1894 in Dresden tagte, sprach sich der Düngemittel-Ausschuss gegen die Einführung der Bezahlung nach dem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure aus, nachdem die Bestimmungsmethode noch nicht absolut genau sei und andererseits auch in den Wirkungswerten gewisse Schwankungen vorkommen (Landw. Vers. 45, 381). Sowohl Wagner wie Maercker stellten sich damals auf den Standpunkt, dass die Bestimmung der Citratlöslichkeit nur dazu dienen solle, eine Classification der Thomasphosphatmehle, entsprechend ihrem voraussichtlichen Wirkungswerte, vorzunehmen.

Auch in dem 1894 herausgegebenen ersten Hefte der „Düngungsfragen“ spricht sich Wagner mit grosser Entschiedenheit gegen den jetzt eingeführten Modus aus. Er sagt dort wörtlich: „Ich empfehle durchaus nicht, die Thomasmehle fortan nur nach ihrem Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure zu kaufen,

sich für diesen darum handelt, dem Landwirth Antwort zu stehen auf die Frage: „Wodurch unterscheidet sich die citratlösliche Phosphorsäure des Knochenmehles von derjenigen der Thomasschlacke?“ Wir müssen dabei bekennen, dass wir auf empirischem Wege zu diesen Begriffen gekommen sind, dass auch der Begriff bodenlösliche Phosphorsäure ein schwankender ist, und dass wir nicht einmal ein Mittel besitzen, die verschiedenen Qualitäten von bodenlöslicher Phosphorsäure zu unterscheiden, denn dasjenige, was wir neuerdings als citratlösliche Phosphorsäure ansprechen, ist nach Wagner in einem Falle wirksam, im andern Falle nicht. Die Bodenqualität spielt entschieden eine grosse Rolle bei den Vergleichsversuchen über die Düngewirkung unlöslicher Phosphate, was bezüglich des Knochenmehles aus den Versuchsergebnissen Maercker-Steffek's (Über die Phosphorsäurewirkung der Knochenmehle, Sonderabdruck aus der Landw. Presse 1895, S. 11 und 13), Marek's, Ulbricht's u. A. hervorgeht und scheint der Felddüngungsversuch gerade für die Lösung dieser Fragen vor dem Topfversuch den Vorrang zu verdienen. Dass auf manchen Bodenarten die Phosphorsäure des entleimten Knochenmehles eine sehr günstige Wirkung hat, zeigten unter Anderem auch die über Anregung von Prof. Meissl in verschiedenen Kronländern Österreichs ausgeführten Felddüngungsversuche, von welchen eine Reihe im Laufe dieses Jahres zum Abschluss und zur Veröffentlichung gelangen wird, die gleichzeitig mit entleimtem Knochenmehle, mit leichtlöslicher Thomasschlacke und schwerlöslicher Thomasschlacke auf verschiedenen Böden ausgeführt, auch den Vergleich der Wirkung citratlöslicher Phosphorsäure verschiedener Herkunft gestatten wird.

denn es wäre das ein undurchführbarer und auch ganz unrichtiger Modus. Undurchführbar würde er sein, weil die Citratanalyse nicht denjenigen Grad von Schärfe besitzt, wie die Interessenten ihn fordern und auch fordern müssen; aber auch unrichtig würde der Modus sein, weil der Grad der Citratlöslichkeit einer Thomasschlacke nicht einen bestimmten und absoluten Ausdruck für den Wirkungswert der betreffenden Waare gibt, sondern nur als ganz ungefährer Anhalt dienen kann, um den relativen Düngewerth des betreffenden Thomasmehles zu beurtheilen und über die Frage der Reinheit der Waare Aufschluss zu erhalten.“

Seither sind für die Ausführung der Methode für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure un wesentliche Änderungen in Vorschlag gebracht worden, welche sich hauptsächlich auf die Anwendung verschiedener Motoren zum Betriebe des Rotirapparates beziehen. Die Vorschrift zur Ausführung der Methode, die Wagner seinerzeit gegeben (Chemzg. 1894, 1153, 1511 und 1933), wird jetzt wiederholt (das. 1895, 1419; d. Z. 1895, 508) und dabei betont, dass der Rotirapparat in einem Zimmer aufgestellt sein muss, dessen Temperatur die Einhaltung der vorgeschriebenen Lösungstemperatur von 17,5° erlaubt, — dass es durchaus unstatthaft ist, einen Schüttelapparat zu verwenden, — dass nur klare Filtrate verwendet werden dürfen; es wird die Digestionsdauer für die Molybdänfällung auf 10 bis 15 Minuten festgesetzt und aufgefordert, sorgfältig darauf zu achten, dass der gelbe Niederschlag sich in dem ungewärmten 2 prozentigen 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.

Es ist die Methode, welche Wagner früher schon etwas umständlich genannt hat (Landw. Vers. 45, 385), durch diese Bedingungen noch umständlicher geworden, und sie bedingt außerdem eine gewisse Unsicherheit für den Analytiker, da z. B. die Forderung, nur vollkommen klare Filtrate und Lösungen zu verwenden, bei Anwendung der Wagner'schen Citratlösung in vielen Fällen gar nicht erfüllt werden kann.

Über den Wirkungswert der Thomasschlacken verschiedener Citratlöslichkeit liegen neuere Erfahrungen seit den vorhin erwähnten Verbandsverhandlungen vom 21. und 22. Septbr. 1894 meines Wissens nicht vor, ausser den von Wagner im dritten Hefte der „Düngungsfragen“ S. 54 mitgetheilten

Versuchsergebnissen, und denjenigen von Maercker (Deutsche Landw. Presse 1895, S. 742 und 753).

Es beschränkt sich also die jetzt veränderte Sachlage (Chemzg. 1895, 1419) auf die vom Düngerausschuss constatirte Auffindung der Ursachen, welche den häufig vorgekommenen Analysendifferenzen zu Grunde gelegen haben.

Wir müssen jetzt mit der Thatsache rechnen, dass es nothwendig geworden ist, den Begriff „citratlösliche Phosphorsäure“ ebenso wie den bisher eingebürgerten der „wasserlöslichen Phosphorsäure“ als einen feststehenden und zu einem Werthmaass angewendeten anzusehen.

Wir müssen daher anerkennen, dass es jetzt noch nothwendiger geworden ist, die Theorie der „Citratlöslichkeit“ auszubauen und den Zusammenhang zu ergründen, welcher zwischen „Citratlöslichkeit“ und Wirkungswert besteht. Daneben ist die schon von verschiedenen Seiten (vgl. Landw. Vers. 45, 385) als wünschenswerth bezeichnete Vereinfachung der Bestimmungsmethode im Interesse der Schnelligkeit sowie der Sicherheit der Controle anzustreben.

Zu dem erstenen Punkt wurden schon eine Reihe von Beobachtungen mitgetheilt, welche Bezug haben auf Phosphorsäureverbindungen von hoher Citratlöslichkeit, die in der Thomasschlacke vorkommen. Leider sind diese Verbindungen in reinem Zustande für Versuchszwecke bisher äusserst schwierig zu beschaffen.

Hilgenstock (Stahleisen 1883, 498; 1887, 557) hat in der Thomasschlacke das Tetracalciumphosphat aufgefunden und später nachgewiesen, dass das Kalkphosphat der Thomasschlacke stets nur das vierbärsische sein könne, da das Triphosphat von metallischem Eisen in der Schmelzhitze reducirt wird, während diese Einwirkung auf das Tetraphosphat nicht stattfindet.

Die von Bücking und Link (Stahleisen 7, 245), Carnot und Richard (C. r. 97, 316) und Arens<sup>3)</sup> aufgefundenen Silicophosphate können nach Hilgenstock nicht als Verbindungen von Triphosphat mit  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  bez.  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , sondern als Verbindungen von Tetraphosphat mit  $\text{CaSiO}_3$  bez.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  aufgefasst werden (vgl. d. Z. 1892, 18). Dies wäre auch bei den Ausführungen Wagner's (Chemzg. 1894, 1934 — Die chemische Constitution der Thomasschlacke und die Ermittlung ihres relativen Wirkungswertes) zu berücksichtigen, und man könnte daraus die hohe Citratlöslichkeit und Düngewirkung

kieselsäurereicher Schlacken leicht erklären, wenn man annimmt, dass das als Doppelverbindung vorhandene, an Silicat gebundene Tetraphosphat bei den Schmelzoperationen beständiger ist.

Damit steht auch die von Hoffmeister (Landw. Vers. 41, 399) beobachtete hohe Citratlöslichkeit kalkreicher und kieselsäureärmer Schlacken vollkommen im Einklang, und klärt sich dadurch der Widerspruch auf, in dem diese Beobachtung mit der Wagner'schen Theorie stand, nach welcher die Citratlöslichkeit der Thomasschlacken nur abhängen sollte vom relativen Kieselsäuregehalt. Die von Wagner untersuchten Thomasschlacken zeigten ausnahmslos ein Steigen der Citratlöslichkeit mit dem Zunehmen des relativen Kieselsäuregehalts.

Nach den Mittheilungen Wagner's (Chemzg. 1894, 1933) ist es Hoyermann geglückt, auf verhältnissmässig einfache Weise die Citratlöslichkeit einer Schlacke bedeutend zu steigern (d. Z. 1895, 111) und zeigten die erhaltenen Producte auch entsprechend höhere Düngewirkung. Der Industrie wird es also gelingen, den auf den Markt gebrachten Thomaschlacken die Eigenschaft hoher Citratlöslichkeit zu verleihen, der Industrie wird es aber auch unzweifelhaft gelingen, Phosphatpräparate von hoher Citratlöslichkeit auf den Markt zu bringen, die keine Thomaschlacken sind.

Ist die niedrige Citratlöslichkeit mancher Thomasschlacken durch ihren Gehalt an Triphosphat bedingt? Nach Hilgenstock's und Förster's Untersuchungen ist die Anwesenheit dieser Verbindung in den Schlacken nicht wahrscheinlich.

Andererseits zeigen eine hohe Citratlöslichkeit viele Phosphate, in denen wir nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nur Triphosphat annehmen können. Gebek hat zuerst (d. Z. 1894, 193) auf die hohe Citratlöslichkeit der Knochenmehle hingewiesen; Paturel (Biederm. Centralbl. 1896, 5) hat ein ähnliches Verhalten bei Knochenkohle beobachtet, und es zeigen stark entleimte Knochenmehle, mit der Wagner'schen Lösung genau nach Vorschrift behandelt, nach meinen Versuchen eine recht hohe Citratlöslichkeit von 70 bis 80, aber in einzelnen Fällen auch bis 85 Proc.

Vergleicht man damit die Angaben Wrampelmeyer's (Landw. Vers. 45, 187), sowie Paturel's (a. a. O.) über die Löslichkeit mineralischer Phosphate, sowie daraus hergestellter Präparate, so muss man zur Zeit annehmen, dass das Tricalciumphosphat oft eine verschiedene und nicht immer eine geringe Citratlöslichkeit zeigt, sobald Flüssig-

<sup>3)</sup> Die Thomasschlacke, ihre Analyse und Verwerthung. Wiesbaden 1886.

keiten zur Verwendung gelangen, welche freie Citronensäure enthalten.

Nach den Versuchen von Wrampelmeyer (Landw. Vers. 45, 191) und Gerlach (das. 46, 208) zeichnet sich das Aluminiumphosphat durch eine höhere Löslichkeit aus, während das Ferriphosphat besonders im gebrühten Zustande und als basische Verbindung eine äusserst geringe Löslichkeit zeigt. Es wäre also möglich, dass Thomasschlacken von geringer Citratlöslichkeit einen höheren Gehalt an Ferriphosphat besitzen und dass nur dieser die Schwerlöslichkeit bedingt.

Sehr interessant und vielleicht für die Vereinfachung der Methoden von Wichtigkeit ist die von Gerlach und Passon (Chemzg. 1896, 87) mitgetheilte Thatsache, dass von 84 untersuchten Thomasschlacken weitaus die meisten, nämlich 81 Proben, an 1,4 proc. Citronensäurelösung fast genau dieselben Phosphorsäuremengen in Lösung gaben, wie an Wagner'sche Citratlösung, welche ebenfalls 1,4 Proc. freie Citronensäure, aber daneben 4,6 Proc. an Ammoniak gebundene Citronensäure enthält. Die drei Thomasschlacken, welche ein hiervon abweichendes Verhalten zeigten, gaben an die Wagner'sche Lösung erheblich geringere Mengen von Phosphorsäure in Lösung als an die ammoniumcitratfreie Flüssigkeit.

Die Verff. versuchen hierfür keine Erklärung, bezweifeln aber die Richtigkeit der Wagner'schen Annahme, dass durch die Gegenwart von Ammoniumcitrat in der Lösung Ammoniumphosphat sich bildet, wodurch ein weiteres Lösen von Phosphaten der Thomasmehle ausgeschlossen sei.

Förster versucht (Chemzg. 1896, 131), für diesen eigentümlichen Unterschied in der Wirkung der beiden Lösungen eine plausible Erklärung zu geben. Ohne auf die Förster'schen Bemerkungen augenblicklich näher einzugehen, möchte ich an dieser Stelle nur hervorheben, dass mir die natürliche und ungezwungene Erklärung wohl die zu sein scheint, dass sich bei Anwendung der beiden verschiedenen Lösungen auch verschiedene Doppelsalze bilden. Wir können nach den Versuchen von Herzfeld und Feuerlein (Z. anal. 1881, 191) bei der Einwirkung von neutralem oder ammoniakalischem Ammoniumcitrat auf Dicalciumphosphat die Bildung eines Doppelsalzes annehmen, welches beide Basen und beide Säuren enthält. Dasselbe Doppelsalz wird sich auch bei der Einwirkung von Ammoniumcitrat auf Tetracalciumphosphat bilden können, sobald freie Citronensäure vorhanden ist, welche durch Absättigen von 2 Molekülen Calciumoxyd alle nothwendigen Vorbedingungen für

die Doppelsalzbildung schafft<sup>4)</sup>. Sobald jedoch die Gerlach'sche ammoniumcitratfreie Flüssigkeit in Verwendung kommt, kann sich kein Ammoniumcitrat an der Doppelsalzbildung betheiligen, sondern nur Calciumcitrat bez. die Citrate der übrigen vorhandenen Basen<sup>5)</sup>.

Da nicht nur die Constitution, sondern voraussichtlich auch die Löslichkeit der verschiedenen Doppelsalze eine verschiedene ist, kann das abweichende Verhalten darin sehr wohl seinen Grund haben.

Bezüglich der Löslichkeitsunterschiede verdient erwähnt zu werden, dass die Citratlösungen von Phosphaten, welche mit Gerlach'scher, also ammoniumcitratfreier Flüssigkeit hergestellt sind, häufig nach kurzer Zeit eine beträchtliche Abscheidung von neutralem Calciumcitrat zeigen, während dies in ammoniumcitrathaltigen Lösungen nie der Fall ist.

Für das Studium der tatsächlich obwaltenden Verhältnisse wäre der Versuch einer Abscheidung und Reindarstellung der in den Lösungen gebildeten Doppelsalze von entscheidender Bedeutung. Die ganz hervorragende Fähigkeit, leicht lösliche und beständige Doppelsalze zu bilden, ist an der Citronensäure schon lange bekannt und ausgiebig benutzt, der einwandfreien Isolirung der Doppelsalze aus den Lösungen stellen sich aber bedeutende Schwierigkeiten entgegen; Doppelsalze mit verschiedenen Säuren sind überhaupt sehr wenige dargestellt.

Herzfeld und Feuerlein (Z. anal. 1881, 191) haben sich seiner Zeit bemüht, indirect den Nachweis zu erbringen, dass die lösende Wirkung des citronensauren Ammoniaks auf Dicalciumphosphat darauf beruhe, dass diese beiden Salze miteinander ein Doppelsalz bilden.

Grupe und Tollens (J. Landw. 1882, 1) erklärten jedoch die Einwirkung von Ammoniumcitrat auf die Phosphate des Kalkes in der Weise, dass sich phosphorsaures Ammonium bildet und citronensaurer Kalk, welch letzterer von dem Überschuss des Lösungsmittels vollständig aufgenommen werde. Oder mit anderen Worten: es bildet sich ein Citratdoppelsalz von Ammonium und Calcium.

Die Unterschiede in der Citratlöslichkeit des Dicalciumphosphates und des Triphosphates sind bisher weder theoretisch aus-

<sup>4)</sup> Vgl. die Ausführungen Förster's über die Wirkung des Tetracalciumphosphats im Boden, d. Z. 1892, S. 21.

<sup>5)</sup> Abgesehen von der Wirkung der freien Citronensäure, welche zunächst durch Bildung saurer Phosphate die Lösung bewirkt. Die auflösende Wirkung der Phosphorsäure (vgl. Gerlach und Passon l. c.) beruht nur auf dieser Eigenschaft und Lösung durch Doppelsalzbildung ist dabei wahrscheinlich immer ausgeschlossen.

reichend erklärt, noch ist es in der Praxis möglich, durch Lösungsmittel eine scharfe Trennung der beiden Verbindungen durchzuführen.

Noch schwieriger ist es, für die wechselnde Löslichkeit der übrigen Phosphate z. B. für die zuerst von Erlenmeyer (Ber. deutsch. 1881, 1869) beobachtete Eigenschaft des Aluminiumphosphats — von sauren oder neutralen Citratlösungen bedeutend weniger leicht gelöst zu werden als von ammoniakalischen — eine befriedigende Erklärung zu finden.

Nachdem die einfachste Frage — die Erklärung der Vorgänge bei der Lösung des Dicalciumphosphats in Ammoncitrat — nicht vollständig gelöst ist und man auch in der analytischen Praxis mit der Bestimmung der Citratlöslichkeit der sogenannten „Präcipitate“ nach den Methoden von Petermann, Joulie oder Fresenius nicht einmal sicher den Nachweis führen kann, welchen Anteil an der Zusammensetzung der Untersuchungsprobe das Dicalciumphosphat hat, um wieviel schwieriger wird die Sachlage, wenn saure Citratlösungen und Gemenge von Phosphaten verschiedener Basen mit anderen Verbindungen bei der Analyse in Betracht kommen.

Bei der Verwendung saurer Lösungen spielt nicht nur die Fähigkeit der Citrate, Doppelsalze zu bilden, sondern auch der jeweilige Gehalt an freier Säure eine grosse Rolle.

Die Menge der freien Citronensäure in der Wagner'schen Lösung wäre bei der vorgeschriebenen Substanzmenge schon hinreichend, die gesammte Phosphorsäure in Lösung zu bringen, und nach meinen Versuchen bringt die äquivalente Menge von Salzsäure in derselben Verdünnung und bei derselben Einwirkungsdauer von 30 Minuten die gesammte Phosphorsäuremenge auch wirklich in Lösung und zwar aus den verschiedensten Phosphaten, sogar aus Phosphoriten und Coprolithen.

Auch recht geringfügige Unterschiede im Gehalt der Citratlösungen an freier Säure bedingen schon erhebliche Schwankungen der Resultate. Deshalb hat Wagner die frühere Vorschrift zur Herstellung der sauren Citratlösung aufgegeben, weil beim Neutralisiren der Citronensäure mit Ammoniak und nachträglichen Zusatz freier Citronensäure immer Flüssigkeiten erhalten wurden, deren Gehalt an freier Säure etwas schwankte. Deshalb soll jetzt der Gehalt an freier Säure indirekt durch Bestimmung des Ammoniakstickstoffgehaltes der Lösung festgestellt werden, und es geben schon ganz geringe Abweichungen

vom vorgeschriebenen Stickstoffgehalte, der 0,920 Proc. betragen soll, recht bemerkbare Differenzen bei der Phosphorsäurebestimmung. Das Arbeiten mit der ammonicitratfreien Lösung hat aber, wie später erörtert werden wird, noch andere Vorteile und wäre es deshalb zu wünschen, dass es gelingt, die Beziehungen zwischen dem Wirkungswert der Thomasschlackenphosphorsäure und ihrer Löslichkeit in der von Gerlach angewendeten 1,4 prozentigen Citronensäure festzustellen, nachdem vorläufig doch nur der empirische Weg zur Lösung dieser Frage eingeschlagen werden kann.

Nach einer grösseren Reihe von Bestimmungen, welche von H. Jordan an der hiesigen Versuchsstation ausgeführt wurden und deren Ergebnisse wir demnächst an dieser Stelle mittheilen werden, geben die Wagner'sche und die Gerlach'sche Lösung nicht nur bei Thomasschlacken, sondern auch bei entleimten Knochenmehlen fast durchwegs recht gut übereinstimmende Resultate.

Aus Phosphoriten werden von der Gerlach'schen Lösung etwas grössere Mengen Phosphorsäure aufgenommen als von der Wagner'schen; die Abweichungen bewegen sich jedoch innerhalb so enger Grenzen, dass die mit der Gerlach'schen Lösung erhaltenen Zahlen dem Wirkungswert der betreffenden Phosphate wohl ebensogut entsprechen werden, wie die mit der Wagner'schen Lösung erhaltenen.

Es wäre sehr zu wünschen, dass in Zukunft bei Vegetationsversuchen sowie bei Felddüngungsversuchen dieses Moment allgemein Berücksichtigung fände.

Beim Behandeln von Thomasschlacken mit der Gerlach'schen Lösung erfolgen immer sofort blanke Filtrate, während die Wagner'sche ammonicitrathaltige Flüssigkeit bei allen Thomasschlacken schlechter filtrirende Lösungen liefert, und in manchen Fällen die Trübung trotz aller angewandten Kunstgriffe und Vorsichtsmaassregeln so stark ist, dass es einem sauberen Analytiker in's Herz hinein weh thut, sie weiter verarbeiten zu müssen. Was die Fällung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode aus den stark citronensäurehaltigen Lösungen betrifft, so hat König (Z. anal. 1871, 306) zuerst die störende Wirkung des Ammonicitrats bei der Molybdänfällung beobachtet, und es wurden später verschiedene Vorschläge gemacht, die unvollständige Ausfällung der Phosphorsäure aus solchen Lösungen zu vermeiden.

Wagner erreicht diesen Zweck durch Anwendung einer stark ammonitrathaltigen Molybdänlösung (Chemzg. 1895, 1420), wahrscheinlich auf die früher gemachten Beob-

achtungen gestützt, dass ein höherer Gehalt der Lösung an Ammoniumnitrat das Ausfällen der Phosphormolybdänverbindung befördert.

Die Lösung des gelben Niederschlags in Ammoniak soll sofort und vollkommen klar sein. Das trifft wohl in den meisten Fällen ein, wenn aber nicht, so ist es eine Quelle von Unannehmlichkeiten.

Nach Wagner (Landw. Vers. 45, 384) ist die Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode auszuführen, da bei der Citratmethode die Kieselsäure störend wirkt. Über den Kieselsäuregehalt der Lösungen und dessen Einfluss auf die Fällung sollen auch später nähere Angaben folgen. Nach unseren Ermittlungen werden nach der Citratmethode bei Verwendung von 60 cc Maercker'scher Citratlösung und 45 cc Magnesiamixtur auf 50 cc Lösung (entsprechend 0,5 g Substanz) Resultate erhalten, die mit denen der Molybdänmethode in der Regel sehr gut übereinstimmen, in seltenen Fällen aber ein klein wenig niedriger sind, was jedoch in der Gegenwart von Kieselsäure keinesfalls seinen Grund hat. (Belegzahlen folgen.)

Nachdem jedoch die Citratmethode nur in ihrer Anwendung für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate durchaus verlässliche Resultate liefert, wie ich seinerzeit (d. Z. 1889, 702; 1890, 19 u. 196) nachzuweisen versuchte, wäre sie für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in den Thomasschlacken nur dann ohne weiteres zu verwenden, wenn es sich um die früher vorgeschlagene Classifikation oder Gütebestimmung handelt. Soll die „citatrlösliche“ als Werthbasis gelten, dann könnten gar nicht genug Vergleichsbestimmungen an verschiedenen Orten gemacht und veröffentlicht werden, bevor man die Methode zur allgemeinen Annahme empfiehlt.

Was die Einwirkungsdauer der Citratlösung auf das Phosphat betrifft, so könnte es nach den Mittheilungen von Gerlach und Passon (a. a. O.) scheinen, dass ein Abweichen von der Wagner'schen Vorschrift, genau 30 Minuten rotiren zu lassen, recht geringfügige Differenzen verursacht, die sogar bei wesentlicher Überschreitung der vorgeschriebenen Zeit kaum in's Gewicht fallen.

Dies trifft nach meinen Erfahrungen in einzelnen Fällen auch wirklich zu; bei manchen Schlacken aber gibt eine länger fortgesetzte Digestion erheblich höhere Resultate, so dass unter Umständen eine Ungenauigkeit von 5 bis 10 Minuten bemerkbare Fehler bedingen kann. Stundenlang fortge-

setzte Digestion gibt in anderen Fällen wieder eine auffallend niedrigere Ausbeute an gelöstem Phosphat, so dass man ein Unlöslichwerden schon gelöster Phosphate dabei annehmen muss.

Möglichlicherweise spielt das metallische Eisen, das in Schlacken ja nie ganz fehlt, dabei eine Rolle. Ausreichende Erklärungen für alle diese Lösungsvorgänge sind ja heute noch nicht möglich.

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass der als Pilzgift so viel gepriesene Formaldehyd sich mir seit Jahren als sicheres Mittel bewährt hat, die so sehr zum Schimmeln geneigten verdünnten Lösungen von Ammoncitrat und freier Citronensäure vor dem Verderben zu bewahren.

Während reine Lösungen schon nach 6 bis 8 Tagen Pilzvegetationen zeigen, bleiben Lösungen, denen auf 15 l etwa 5 cc Formalin Schering (ungefähr 40 Proc. Formaldehyd enthaltend) zugesetzt sind, unbegrenzt haltbar.

Nachdem jetzt schon in den Versuchsstationen und anderen Laboratorien jährlich Tausende von Bestimmungen der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken vorgenommen werden, erscheint die allgemeine Prüfung zunächst der folgenden Fragen ein dringendes Bedürfniss:

1. Ist die Anwendung der Molybdänmethode dabei nothwendig?
2. Könnte nicht zweckmässig die Wagner'sche Lösung durch die Gerlach'sche ersetzt werden?

Nach den diesseitigen Erfahrungen dürften beide Fragen zu Gunsten einer schnelleren, sicherer und einfacheren Ausführbarkeit beantwortet werden, worüber demnächst weitere Mittheilungen folgen.

K. k. landwirthschaftlich-chemische Versuchsstation Wien.

---

Nachtrag zu der Abhandlung  
von Mann, Krüger und Tollens über  
Bestimmung der Pentosen und Pentosane  
durch Furfuroldestillation.

Von  
B. Tollens.

In meiner Abhandlung auf S. 33 des 2. Heftes dieses Jahrganges dieser Zeitschrift habe ich zur Umrechnung des Furfurols, welches man beim Destilliren pentosanhaltiger Pflanzenstoffe mit Salzsäure gewinnt, auf Pentosan nicht die von Mann und mir früher benutzten, sondern einige neue Formeln angegeben, welche den Aus-