

Schliesslich möchte ich nicht unterlassen, ausdrücklich auszusprechen, dass auch die Duisberg'schen Zahlen beweisen, dass der Antheil der technischen Hochschule an der Erziehung der technischen Chemiker im deutschen Reiche ein sehr beträchtlicher ist, so dass dieselben alle Ursache haben, hierauf mit Stolz zu sehen. Dass die Universitäten die deutsche chemische Industrie in mächtigster Weise gefördert haben, und es darum ein grosses Unglück wäre, wollte man nicht auch fernerhin diese reiche Quelle ausgiebig ausnutzen, davon bin ich voll überzeugt.

Vergleichende Methoden über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von

M. Passon.

(Mittheilung von der Versuchsstation Posen.)

Durch Beschlüsse einer am 2. Mai 1895 seitens der deutschen Landwirthschaftsgesellschaft einberufenen Versammlung von Vertretern der Industrie, des Handels und des Verbandes der landwirthschaftlichen Versuchsstationen sollte vom 1. Juli 1895 ab das Thomasmehl nur noch auf Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure, ohne Bestimmung des Gesamtposphorsäure- und Feinmehlgehaltes, untersucht werden. Unter citratlöslicher Phosphorsäure war lediglich die in Wagner's Lösung lösliche zu verstehen. Allein man stiess hierbei auf nicht zu unterschätzende Schwierigkeiten, und häufig vorkommende Analysendifferenzen beunruhigten die Analytiker; sagte doch auch Wagner selbst über die von ihm vorgeschriebene Methode, dass sie nicht denjenigen Grad von Schärfe besässe, wie die Interessenten ihn fordern müssten.

Es erschien somit nicht uninteressant, zu erproben, wie weit die Untersuchung der Thomasmehle auf citratlösliche Phosphorsäure Sicherheit besitzt oder derselben entbehrt.

Ich habe dabei drei Methoden angewandt und, wie aus der Tabelle ersichtlich, befriedigend übereinstimmende Zahlen erhalten. Die Thomasmehle wurden bei 17 bis 18° mit Wagner'scher Lösung von derselben Temperatur im Rotirapparat bei 35 bis 40 Umdrehungen in der Minute (regulirter Elektromotor) $\frac{1}{2}$ Stunde lang rotirt, und zwar wurde jedes Thomasmehl dreimal angesetzt und die drei so getrennt erhaltenen Phosphorsäurelösungen untersucht:

1. Nach der Molybdänmethode. 50 cc der Lösung wurden mit 100 cc Molybdänlösung (Wagner's Vorschrift) 15 Minuten lang in in Wasser hängendem Becher, so dass der Boden des Bechers den erwärmten Boden des Wasserbades nicht berührte, unter zweimaligem Umrühren auf 80 bis 85° erwärmt. Der gelbe Niederschlag wurde $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden erkalten gelassen, nachher filtrirt, mit 1 proc. Salpetersäure ganz auf das Filter gespritzt und dreimal ausgewaschen; hierauf in 2 proc. Ammoniak, ohne das Filter zu durchbohren, gelöst, zehnmal nachgewaschen, auf etwa 100 cc Filtrat und mit 15 cc Magnesiamixtur von vorgeschriebenem Gehalt tropfenweise unter Umrühren gefällt, zwei Stunden stehen gelassen, darauf filtrirt, mit 5 proc. Ammoniak zehnmal ausgewaschen, verascht, 5 Minuten geglüht und gewogen.

2. Molybdänmethode mit Müller'scher Modification. Der nach 1. erhaltene gelbe Niederschlag wurde einmal mit 1 proc. Salpetersäure durch Dekantiren ausgewaschen, möglichst wenig davon aufs Filter gebracht, mit 2 proc. Ammoniak gelöst und siebenmal nachgewaschen, 50 cc der gewöhnlichen Citratlösung zugesetzt, mit 25 cc Magnesiamixtur versetzt, 10 Minuten im Rührapparat mit Glasstab gerührt und durch den Gooch'schen Tiegel filtrirt.

3. Oxydationsmethode, wie sie Mach und Passon in Heft 5 dieser Zeitschrift angeben¹⁾. Wie aus Tabelle ersichtlich, ist, wenn, wie oben angeführt, gearbeitet wird, keine der drei Methoden mit einem namhaften Fehler behaftet.

Da nun, wie die Tabelle zeigt, bei Innehaltung oben angeführter Arbeitsbedingungen nennenswerthe Abweichungen nicht eintreten, woher dann die öfter auftretenden Analysendifferenzen? Durch Tabelle ist auch bewie-

¹⁾ So sind fünfzig Thomasmehle untersucht. Die Methode vereinfacht sich, wie ebendasselbst angedeutet, bedeutend durch das Kochen im 200 cc-Kolben, nur müssen diese einen recht langen Hals haben und über Pilzbrenner und mässiger Flamme erhitzt werden. Analytische Belege:

Laufende No.	Nach der Molybdän-Methode g pyroph.-Magn.	Nach Müller'scher Modification g Mg ₂ P ₂ O ₇	Nach der Oxyd.-Meth. Mach-Passon g Mg ₂ P ₂ O ₇
1	0,1090	0,1106	0,1110
2	0,1191	0,1205	0,1200
3	0,1050	0,1050	0,1035
4	0,1160	0,1163	0,1161
5	0,1190	0,1185	0,1183
6	0,1034	0,1023	0,1022
7	0,1220	0,1222	0,1232
8	0,1190	0,1188	0,1198
9	0,0962	0,0955	0,0955
10	0,1229	0,1228	0,1229

Laufende No.	Nach der Molybdän-Methode g $Mg_2 P_2 O_7$	Nach der Müller'schen Modification g $Mg_2 P_2 O_7$	Nach der Oxyd.-Meth. Mach-Passon g $Mg_2 P_2 O_7$
1	0,1183	0,1170	0,1173
2	0,1060	0,1052	0,1064
3	0,1148	0,1149	0,1164
4	0,1313	0,1317	0,1320
5	0,1194	0,1195	0,1190
6	0,1185	0,1190	0,1175
7	0,1119	0,1110	0,1105
8	0,1104	0,1095	0,1090
9	0,1125	0,1110	0,1115
10	0,1112	0,1102	0,1118
11	0,1270	0,1276	0,1260
12	0,1237	0,1236	0,1240
13	0,1021	0,1028	0,1010
14	0,1029	0,1030	0,1030
15	0,1040	0,1040	0,1026
16	0,1019	0,1020	0,1013
17	0,1036	0,1033	0,1025
18	0,1261	0,1260	0,1240
19	0,1319	0,1307	0,1308
20	0,1216	0,1225	0,1210
21	0,1249	0,1250	0,1247
22	0,1130	0,1113	0,1113
23	0,1136	0,1145	0,1135
24	0,1167	0,1182	0,1175
25	0,1203	0,1195	0,1210
26	0,1286	0,1274	0,1283
27	0,1337	0,1330	0,1325
28	0,1124	0,1124	0,1124
29	0,1122	0,1102	0,1112
30	0,1139	0,1125	0,1125
31	0,0889	0,0888	0,0885
32	0,1107	0,1102	0,1098
33	0,1134	0,1121	0,1122
34	0,1100	0,1091	0,1091
35	0,1111	0,1093	0,1110
36	0,1099	0,1092	0,1110
37	0,1114	0,1113	0,1103
38	0,1114	0,1105	0,1120
39	0,1097	0,1092	0,1088
40	0,1277	0,1273	0,1267
41	0,1371	0,1360	0,1355
42	0,1211	0,1195	0,1215
43	0,1112	0,1106	0,1125
44	0,1086	0,1090	0,1071
45	0,1318	0,1305	0,1315
46	0,1025	0,1010	0,1024
47	0,1239	0,1232	0,1233
48	0,1036	0,1023	0,1027
49	0,1179	0,1172	0,1162
50	0,1098	0,1098	0,1094

sen, dass durch Wagner'sche Lösung bei strenger Befolgung der Vorschriften aus demselben Thomasmehl stets dieselben Mengen Phosphorsäure gelöst werden. Es konnte daher nur in der Bestimmungsart der Molybdänmethode der Fehler gesucht werden, und ist es nach diesseitiger Erfahrung von ganz besonderer Wichtigkeit, die Temperatur des Wasserbades zur Fällung des gelben Niederschlages nicht 80 bis 85° übersteigen zu lassen, da sonst leicht irgend eine Kieselsäureverbindung in den Molybdänniederschlag geht, die alle Operationen der Methode durchmacht und schliesslich mitgewogen zu hohe Werthe gibt. Schon vor längerer Zeit untersuchte ich auf Veranlas-

sung Gerlach's ein besonders kieselsäure-reiches Thomasmehl, dessen Gesammtphosphorsäure 4,17 Proc. betrug, an citratlöslicher Phosphorsäure häufig unmögliche Werthe lieferte. Nach der Oxydationsmethode ergab dasselbe 4,16 Proc. citratlösliche Phosphorsäure, als Mittel einer Reihe gut stimmender Analysen.

Nach der Molybdänmethode ergab es:

bei 70 bis 75°	gefällt	4,24 Proc. citratl. $P_2 O_5$
- 75 - 80°	-	4,28 - - -
- 80 - 85°	-	4,30 - - -
- 85 - 90°	-	4,41 - - -
- 90 - 95°	-	4,53 - - -
- 95 - 100°	-	6,32 - - -

das ist im letzten Falle 152 Proc. der Gesammtphosphorsäure.

Ein anderes Thomasmehl No. 26 der grossen Tabelle, das auch, wenn auch ungleich weniger, lösliche Kieselsäure enthält, ergab folgende Werthe:

Temp.	Molybd.	Müller
80 bis 85°	0,1286	0,1274
85 - 95°	0,1307	0,1310
95 - 100°	0,1361	0,1307

Aus den gewogenen Niederschlägen liess sich durch Kochen mit Salzsäure Kieselsäure abscheiden und zwar:

Temp.	Molybd.	Müller
80 bis 85°	0,0002	0,0000
85 - 95°	0,0018	0,0013
95 - 100°	0,0058	0,0018

Da nun kieselsäurereiche Schlacken von gewünschten Eigenschaften recht selten sind, so verfuhr ich, um eine weitere Bestätigung dieser Fehlerquelle und recht krasse Beispiele dafür zu erhalten, folgendermaassen:

300 cc der mit Wagner's Lösung erhaltenen Phosphorsäurelösung wurden mit 2 cc Wasserglas versetzt, auf 400 cc aufgefüllt und untersucht. Der ursprünglich gefundene Werth war 0,1230 g $Mg_2 P_2 O_7$, es mussten daher in der verdünnten Lösung gefunden werden 0,0923 g $Mg_2 P_2 O_7$, es wurden gefunden nach der Mach-Passon'schen Oxydationsmethode 0,0922 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Temp.	Molybd.	Müller
80 bis 85°	0,0948	0,0945 (Gooch-Tiegel)
95 - 100°	0,1606	0,1112

Aus den gewogenen Niederschlägen liess sich durch Kochen mit Salzsäure Kieselsäure abscheiden und zwar:

Temp.	Molybd.	Müller
80 bis 85°	0,0013	—
95 - 100°	0,0402	0,0161

Vermuthlich hält hier der Zusatz von Ammoncitrat Kieselsäure in Lösung, danach verdiente die Müller'sche Modification immerhin noch den Vorzug vor der alten Molybdänmethode.

In letzter Zeit ist von der Versuchstation Bonn eine Methode vorgesehen, die weiter zu prüfen sich empfiehlt. Bonn schlägt directe Fällung der in Wagner's Lösung übergegangenen Phosphorsäure durch Ammoncitrat und Magnesiamixtur vor. Schon vor Jahresfrist ist derselbe Gedanke an hiesiger Station aufgetreten. Es wurde eine mit Differenzlösung bezeichnete Lösung von Citronensäure und Ammoniak hergestellt in der Weise, dass dieselbe in 100 cc der mit Magnesiamixtur zu fällenden Flüssigkeit genau soviel Citronensäure und Ammoniak enthielt, wie bei der Superphosphatanalyse (also gewöhnliche Citratlösung minus Wagner's Lösung), doch sind wir von der Methode abgekommen, weil die Resultate nicht immer befriedigten, oft zu hoch ausfielen, oft auch Kieselsäureausscheidung auf Zusatz der Differenzlösung bei längerem Stehen stattfand. Bonn hatte denselben Gedanken, nur nicht auf 100 cc, sondern auf 85 cc der mit Magnesiamixtur zu fällenden Flüssigkeit bezogen. Die Aufforderung Bonns, die Methode zu prüfen, fiel in eine arbeitsreiche Zeit, so dass nur wenige Versuche gemacht werden konnten.

Laufende No.	Molybdänmethode		Methode Bonn	
1	0,1229		0,1248	
2	0,1271		0,1300	
3	0,0980		0,0973	
4	0,1000		0,1030	
5	0,1153		0,1204	
6	Molybd.	Müller	Oxyd.	Bonn
	0,1286	0,1274	0,1283	0,1306

Drei und zwei Lösungen wurden auch mit Bonnscher Lösung versetzt und ohne Magnesiamixtur ausgerührt; es entstand ein Niederschlag von wesentlich Calciumphosphat, derselbe wurde gegläht, mit dünner Salzsäure gekocht, die unlösliche Kieselsäure abfiltrirt, versacht und gewogen.

Fall 1 ergab 0,0081 g Si O₂,
- 2 - 0,0045 g -

Vorerwähntes Thomas No. 26 ergab nach Bonnscher Methode 0,1320 g Mg₂P₂O₇ und abzuschheidende Kieselsäure 0,0020 g; die künstlich mit Kieselsäure angereicherte Lösung ergab anstatt 0,0923 g Mg₂P₂O₇ 0,1465 g Mg₂P₂O₇ und abzuschheidende Kieselsäure 0,0465 g, dies alles wohl Zeichen dafür, dass diese Methode keineswegs einwandfrei ist.

Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer- und Erdöldestillate und über die Theorie der Erdölbildung.¹⁾

Von

Fr. Heusler.

(Mittheilung a. d. chem. Institut der Universität Bonn.)

Die folgende Untersuchung knüpft an die Arbeiten an, durch welche ich in den letzten Jahren die chemische Zusammensetzung der niedrig siedenden indifferenten Bestandtheile des Braunkohlentheers kennen gelehrt habe (Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1665; 28, 488). Nachdem durch diese Arbeiten die Chemie der Braunkohlentheeröle ihr wissenschaftliches Fundament erhalten hatte, war es möglich, mit Aussicht auf Erfolg die Bearbeitung gewisser Probleme zu unternehmen, deren rationelle Lösung ohne die nunmehr erreichte Kenntniss der Zusammensetzung des Braunkohlentheers nur durch Zufall gelingen konnte.

Ein derartiges Problem ist die Entschwefelung der Braunkohlentheerdestillate. Ich habe nachgewiesen, dass der Braunkohlentheer Thiophen enthält und alsbald, nachdem ich diese Beobachtung gemacht hatte, nach Reactionen des Thiophens gesucht, welche seine Entfernung aus den Braunkohlölen ermöglichten. Bei dieser Gelegenheit habe ich beobachtet, dass das Thiophen angegriffen wird von gewissen wasserfreien Metallchloriden. Beispielsweise wirkt Titanchlorid auf Thiophen schon in der Kälte lebhaft ein, es entsteht eine rothbraune Masse, welche im verschlossenen Gefäss aufbewahrt, reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt. Erwärmt man Thiophen mit wasserfreiem Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid, so erfolgt ebenfalls eine beträchtliche Schwefelwasserstoffentwicklung. Um die Reactionsproducte kennen zu lernen, habe ich die Papierhülse eines Extractionsapparates mit Aluminiumchlorid beschickt und die Dämpfe von Thiophen längere Zeit auf das Aluminiumchlorid einwirken lassen. Das Aluminiumchlorid wird zunächst oberflächlich schwarz und quillt allmählich, während wenig Salzsäure und Schwefelwasserstoff entweichen, zu einer schwarzen harzigen Masse auf. Schliesslich ist der grössere Theil des Thiophens in Reaction getreten; das noch in dem Kolben vorhandene Thiophen hinterlässt beim Verdunsten reichliche Mengen eines schwefelhaltigen Harzes, welches in der Kälte eine hellgelbe, horn- bis glasartige, in Benzol leicht lösliche Masse bildet.

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung des rheinischen Bezirksvereins zu Köln am 9. Februar 1896.