

Diese zwei Versuchsreihen sind mit Unterbrechung von mehreren Tagen und mit verschiedenen Ferrocyanürlösungen ausgeführt worden; die gebrauchte Flüssigkeit für die erste Serie ist hergestellt aus durch Umkristallisation gereinigtem Salz, während man für die zweite von dem reinen Ferrocyanür des Handels Gebrauch gemacht hat. Man wird bemerken, dass die Zahlen der zweiten Serie regelmässiger abnehmen als diejenigen der ersten.

Es kommt daher dass, bei der letzten, die Rücktitratur ist nur nach 20 bis 45 Minuten Digestion ausgeführt worden, während für die erste, wir keine Rechnung von der Zeit getragen haben, da ihr Einfluss uns damals noch unbekannt war.

Der Einfluss des Chlorammoniums ist also zu beachten; die Resultate sind beträchtlich verschieden, je nachdem die Lösung davon frei ist (No. 1 u. 2) oder davon enthält (No. 3 bis 8), aber in den Grenzen, in welchen dieses Salz gewöhnlich vorhanden sein muss in der Praxis (No. 3 u. 4), ist eine Differenz von wenig Einfluss. Wenn man die Bestimmungen in Gegenwart des Chlorammoniums wird ausführen müssen, wird sich doch empfehlen, das Ferrocyanür in Gegenwart einer beinahe gleichen Menge Chlorammonium zu titriren. Wir finden keine Erklärung für den Einfluss des Chlorammoniums, welcher sich durch die Vermehrung des Betrages zwischen dem Ferrocyanür und dem Zink äussert. Man könnte annehmen wie für die Salzsäure, dass das Zinkferrocyanür ein wenig auflöslich in dem Reagens sei; folglich ein Überschuss von Ferrocyanür nötig, um die vollständige Fällung hervorzubringen. Dieses ist aber nicht der Fall: ein sehr einfacher Versuch hat es uns bewiesen.

Man lässt 2 Tropfen Zehntelnormal-Ferrocyanür in 15 cc Wasser fallen, welchem man 1 Tropfen $\frac{1}{5}$ normaler neutraler Zinksalzlösung hinzugefügt hatte; es zeigt sich nur eine kaum merkbare Trübung, während man eine solche sehr deutlich erhält, wenn man den Versuch wiederholt, indem man das Wasser durch die 20 proc. Lösung von Chlorammonium ersetzt. Wenn man aber die Flüssigkeit des ersten Versuches in 2 gleiche Theile theilt, zu dem einen 10 cc Wasser hinzufügt, zum anderen 10 cc Chlorammonium, so findet man, dass die letztere Mischung deutlich trübe wird, während die erste sich nicht verändert. Das Chlorammonium begünstigt also die Bildung des Niederschlages. Es ist ohne Einfluss auf die Deutlichkeit, mit welcher sich das Ende des Versuches zeigt, wenn seine Menge nicht sehr übertrieben ist (No. 3 bis 6).

[Schluss folgt.]

Untersuchungen über Citratlöslichkeit der Thomasschlacken.

Von
Dr. H. Dubbers.

Die in letzter Zeit häufigen Veröffentlichungen über Versuchsergebnisse mit der Wagner'schen Citratlösung zur Werthbestimmung der Thomasschlacke betonen alle, dass die Ausarbeitung dieser im Princip brauchbaren Methode doch noch nicht denjenigen Grad von Schärfe erreicht hat, der für eine den Käufer wie den Verkäufer bindende und befriedigende analytische Methode erforderlich ist.

Die neueren Arbeiten aus den Versuchsstationen und landwirthschaftlichen Laboratorien zu Dahme, Posen, Wien, Berlin über diesen Gegenstand sind daher ausserordentlich erwünscht und werthvoll. Dem Wunsche, zur Ausarbeitung der Wagner'schen Untersuchungsweise zu einer scharfen Methode mit beizutragen, verdanken die nachstehenden Untersuchungen ihre Entstehung und Veröffentlichung.

Um zunächst auf einen Punkt der letzten Arbeit von Passon in Kürze zurückzukommen, so kann ich den grossen Einfluss des Kieselsäuregehaltes und die dadurch bedingten Fehler in der Phosphorsäurebestimmung vollauf bestätigen. Während Passon sich künstliche kieselsäureriche Mischungen herstellte, kamen mir viele sehr kieselsäurereiche Schlacken von bester Citratlöslichkeit vor, und ich hatte vielfach das merkwürdige Ergebniss, dass diese Schlacken zu 104 bis 106 Proc. der Gesammtphosphorsäure citratlöslich waren!

Während nun aber die veröffentlichten Untersuchungen sich mehr auf die zweckmässige Weiterverarbeitung der einmal nach Wagner'scher Vorschrift erhaltenen Lösung und die Bestimmung der Phosphorsäure darin erstrecken, so fehlen fast vollständig zahlenmässig belegte Untersuchungen über die Herstellung der Lösung selbst aus dem Thomasmehl, und es wäre doch auch denkbar, dass gerade in der Herstellungsweise dieser Lösung schon ein Grund für die vielfachen Analysendifferenzen zu finden wäre, und nicht allein in der Bestimmung der Phosphorsäure in dieser Lösung. Der Grund für diese Lücke in den Untersuchungen wird wohl darin zu suchen sein, dass die von Wagner gewählte Herstellungsweise der fraglichen Lösungen, empirisch gefunden, übereinstimmende Resultate mit praktischen Düngungsversuchen ergab, und so als eigentlich ausserhalb der rein chemischen Discussion gestellt betrachtet wurde. Trotzdem dürfte

es angezeigt sein, die Herstellung dieser Lösungen einmal eingehend vom rein chemischen Standpunkt aus zu betrachten, um vor Allem die Art und die Grösse der Abweichungen kennen zu lernen, welche durch Schwankungen der Temperatur, der Schüttelzeit, der Zahl der Umdrehungen, der Concentration des Lösungsmittels u. dgl. mehr bedingt sind.

Auf die genaueste Innehaltung aller dieser Vorschriften weist Wagner selbst wiederholt nachdrücklich hin, ein Zeichen, dass schon geringe Abweichungen in der Untersuchungsweise Fehler bedingen, deren Grösse aber meines Wissens noch nirgends zahlenmäßig nachgewiesen wurde.

Schüttelzeit. Eine erste Reihe von Versuchen sollte die Frage beantworten, ob die Wagner'sche Lösung innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde wirklich alle leichtlösliche Phosphorsäure löst, oder ob etwa ein Theil ungelöst bleibt, der trotzdem als leichtlöslich angesprochen werden sollte. Bleibt nach $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln noch ein Theil leichtlöslicher Phosphorsäure ungelöst zurück, so muss durch längeres Schütteln die Löslichkeit bis zu einem gewissen Punkt deutlich steigen, von da ab aber constant bleiben, oder doch nur noch unwesentlich zunehmen. Um völlig scharf vergleichen zu können, müsste man Mehle von ganz bestimmter, gleicher Korngrösse verwenden; dies würde jedoch nicht den thatsächlichen Verhältnissen der Felddüngung wie des Handels entsprechen, und andererseits würde auch die Erlangung solch völlig gleichmässiger Mehle gewisse Schwierigkeiten haben.

Jedenfalls würde hierfür die Festsetzung nur der oberen Grenze der Korngrösse (Normalsieb 100 v. Amandus Kahl) nicht genügen, weil auch Mehle, welche durch Sieb 100 gegangen sind, Körner der verschiedensten Grössen enthalten, die je nach Herkunft und Mahlung im Allgemeinen gröber oder feiner sein können. Es müsste also auch eine untere Grenze gegeben sein. Es ist sicher das richtigste, die Mehle in demjenigen Zustande zum Vergleich zu ziehen, in welchem sie in den Handel und auf das Feld kommen, zumal da ja die Schläcken, den Atmosphärlien ausgesetzt, sehr bald zu Staubmehl zerfallen, wie jeder Sammler wohl schon zu seinem Ärger erfahren hat.

Die Versuche wurden so angestellt, dass je 5 g Mehl mit der vorgeschriebenen Menge Wagner'scher Lösung verschieden lang ununterbrochen geschüttelt wurden: $\frac{1}{2}$ Stunde, 2 Stunden, 4 Stunden, 6 Stunden, dann filtrirt und genau nach Wagner'scher Vorschrift weiter behandelt:

No.	Ges. P_2O_5	Löslich in Wagnerlösung					
		$\frac{1}{2}$ Std.		2 Std.		4 Std.	
		Proc. der d.ges. Schl.	P_2O_5	Proc. der d.ges. Schl.	P_2O_5	Proc. der d.ges. Schl.	P_2O_5
1	19,14	16,20	= 84	17,66	= 92	17,79	= 93
2	19,87	16,38	= 80	17,84	= 87	17,92	= 90
3	14,34	11,24	= 79	12,07	= 84	12,38	= 87
4	18,00	15,42	= 86	16,70	= 93	16,61	= 92
5	14,69	10,85	= 74	12,16	= 83	12,51	= 85
6	17,63	14,57	= 83	15,87	= 90	16,35	= 93

Wie aus der Tabelle hervorgeht, genügt die Schüttelzeit von $\frac{1}{2}$ Stunde in der That nicht; bis zu 2ständiger Schüttelzeit steigt bei allen untersuchten Mehlen die Löslichkeit noch sehr bedeutend; in den folgenden 2 Stunden wird bei den meisten Mehlen nicht viel mehr gelöst, jedoch ist bei einzelnen die Steigerung der Löslichkeit immer noch bemerkenswerth; in 6 Stunden wird bei allen Mehlen so wenig mehr gelöst als in 4 Stunden, dass man auf Grund dieser Untersuchungen behaupten darf, dass eine vierständige Schüttelzeit ausreichend, aber auch erforderlich ist, um den wirklichen Gehalt an leichtlöslicher Phosphorsäure im Thomasmehl zu bestimmen. Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Beobachtungen Förster's, wonach eine längere Schüttelzeit allerdings von wesentlichem Einfluss ist. Der relative Werth der Mehle wird ebenso zum Ausdruck gebracht wie nach Wagner'scher Vorschrift ($\frac{1}{2}$ Stunde), der absolute Werth dagegen richtiger. Ordnet man die Löslichkeit innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde nach steigendem Gehalt, ebenso diejenige nach 4ständigem Schütteln, so ergibt sich die gleiche Reihenfolge der Mehle:

$\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt	No.	4 Stunden geschüttelt
74 Proc.	5	85 Proc.
79	3	87
80	2	90
83	6	93
84	1	94
86	4	93

Da jedoch diese lange Schüttelzeit für die Untersuchungämter sehr lästig, wenn nicht geradezu undurchführbar wäre, so war in einer weiteren Versuchsreihe zu untersuchen, ob sich durch kürzeres Schütteln zu Anfang und zu Ende der vier Stunden die gleiche Löslichkeit ergibt, wie bei andauerndem Schütteln.

Zu bemerken ist schliesslich, dass das öfters erwähnte Trüblauen beim Filtriren der Lösungen durch das längere Schütteln durchaus nicht gehoben wird. Bei dieser Gelegenheit verdient auch die Beobachtung Erwähnung, dass gefälltes reinstes Tricalciumphosphat bei 5 g Einwage auf gar keine

Weise klar zu filtriren war und nur zum Theil, bald mehr, bald minder löslich erschien; als die Menge Wagner'scher Lösung verdoppelt wurde, lief die Lösung tadellos blank und die Löslichkeit war eine vollständige.

Um nun die lange, andauernde 4 stündige Schüttelzeit abzukürzen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

I. 5 g Mehl wurden mit 500 cc Wagnerlösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang geschüttelt, dann $1\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen unter gelegentlichem Umschütteln und dann nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde im Rotirapparat geschüttelt.

II. 5 g Mehl wurden mit 500 cc Wagnerlösung $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt, dann zwei Stunden lang stehen gelassen unter gelegentlichem Umschütteln und dann nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde im Rotirapparat geschüttelt.

No.	Wagnerlös. Proc. P ₂ O ₅	nach I. lös. Proc. P ₂ O ₅		nach II. lös. Proc. P ₂ O ₅
		nach I. lös. Proc. P ₂ O ₅	nach II. lös. Proc. P ₂ O ₅	nach II. lös. Proc. P ₂ O ₅
1	16,20	16,38	16,64	
2	16,38	15,71	15,87	
3	11,24	10,47	10,88	
4	15,42	15,81	15,62	
5	10,85	11,26	11,33	
6	14,57	13,70	14,72	

Die Ergebnisse sind überraschend: es ist gar keine regelmässige Beziehung zu finden zwischen diesen Zahlen und den Wagner'schen. Man sollte zum Mindesten erwarten, dass bei im Ganzen $\frac{1}{2}$ ständigem Schütteln mindestens dieselbe Menge Phosphorsäure gelöst würde wie nach Wagner. Dies ist jedoch nicht der Fall, es ist bald weniger, bald mehr gelöst. Des Räthsels Lösung dürfte in Folgendem zu suchen sein: die Schüttelzeit von $\frac{1}{2}$ Stunde gibt ebensowenig ein constantes Resultat, wie etwa $\frac{1}{4}$ ständige Schüttelzeit geben würde; beide sind von den verschiedensten Zufälligkeiten abhängig, wie Temperaturschwankungen, Zahl der Umdrehungen, Grösse der Körner u.dgl. Löst man jedoch, wie dies durchaus erforderlich ist, so lange, bis auch durch weiter fortgesetztes Schütteln keine Phosphorsäure mehr in Lösung geht, so hört der Einfluss dieser Zufälligkeiten auf.

Die Vorschrift: „ $\frac{1}{2}$ Stunde schütteln“ ist grundsätzlich ebenso zu verwerfen, wie diejenige „4 Stunden schütteln“, es muss vielmehr heißen, „so lange schütteln, bis alles Lösliche ausgezogen ist“. Es ist dies genau dasselbe, wie man eine Substanz zu trocknen hat bis zum constanten Gewicht, zu glühen bis zum constanten Gewicht, einen Niederschlag so lange auszuwaschen, bis völlig ausgewaschen ist. Dass man dabei in gewissen Fällen durch praktische Erfahrung eine bestimmte Trockenzeit, eine bestimmte Zahl von Auswaschungen als aus-

reichend hat kennen lernen, ist nur von untergeordneter Bedeutung.

Um nach dieser Abschweifung nochmals auf die Beurtheilung der vorigen Tabelle zurückzukommen, so ist ferner die auffällige Erscheinung, dass trotz der insgesamt gleichen (bei I) oder sogar längeren Schüttelzeit (bei II) zum Theil weniger gelöst wurde als bei $\frac{1}{2}$ ständigem fortgesetzten Schütteln, vielleicht in Zusammenhang zu bringen mit dem fast stets zu beobachtenden Trüblaufen beim Filtriren und der manchmal eintretenden Ausscheidung eines Niederschlages im Filtrat nach längerem Stehen; es wäre denkbar, dass beim ruhigen Stehen ein Umhüllen der noch nicht angegriffenen Körner mit citronensaurem Kalk stattfindet, was das spätere Angreifen derselben hindert.

Es wird also nach diesem missglückten Versuche, die Schüttelzeit abzukürzen, versucht werden müssen, ob sich die Abkürzung auf anderem Wege wird erreichen lassen.

Basicitätsbestimmung. Die von Wagner versuchte sogen. Basicitätsbestimmung und ihre Berücksichtigung bei der Bestimmung der Citratlöslichkeit wurde wieder aufgenommen. Wagner hatte bekanntlich mit einer abgemessenen Menge 1 prozentiger Citronensäure geschüttelt und zurücktitriert, wobei aber der Farbenumschlag schlecht zu erkennen ist und auch die Phosphorsäure in Lösung geht. Ich versuchte es zunächst auf folgendem Wege:

I. 5 g Mehl wurden mit 300 cc Wasser unter Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt, sodann durch ein trockenes Faltenfilter gegeben, und 200 cc des Filtrates mit Normalschwefelsäure neutralisiert. Diese Methode kann unter anderem deshalb keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen, weil bei kalkreichen Mehlen schon während des Schüttelns und Filtrirens Kohlensäure angezogen wird, und zwar in so beträchtlicher Menge, dass sich auf der Oberfläche mehr oder weniger starke Häutchen bilden. Ausserdem scheint neben dem freien Kalk eine im Wasser schwerer lösliche Verbindung, wahrscheinlich ein Kalksilicat, vorhanden zu sein, das sich nur ganz allmählich — in Wochen nicht vollständig — im Wasser löst und Phenolphthalein röthet. Eine genaue Basicitätsbestimmung ist also, wie gesagt, auch so unmöglich, immerhin aber gibt diese Bestimmung ein ungefähres Bild von der grossen Verschiedenheit der Mehle in dieser Beziehung. Da bei einem so grossen Gehalt an freiem Kalk, wie ihn einige Schlacken zeigen, das Bedenken aufstieg, ob nicht die Grenze des Lösungsvermögens für den Kalk bei nur

300 cc Wasser nahezu erreicht sei, so wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt bei gleichzeitig verlängerter Schüttelzeit:

II. 5 g Mehl wurden mit 1000 cc Wasser 1 Stunde lang geschüttelt.

No.	I.		II.		Proc. CaO
	mit 300 cc Wasser 1/2 Std. geschüttelt	mit 1000 cc Wasser 1 Std. geschüttelt	2,6 cc N.-Schwefels.	= 1,5	
1	2,4 cc				
2	3,2	-	3,4	-	= 1,9
3	12,1	-	14,8	-	= 8,3
4	0,5	-	1,0	-	= 0,6
5	10,5	-	14,0	-	= 7,9
6	1,4	-	1,8	-	= 1,0

Wirklich scheint also bei I für No. 3 und No. 5 nicht genügend Wasser vorhanden gewesen zu sein, und auch die Schüttelzeit war wohl reichlich kurz bemessen.

Ordnet man die Mehle nach steigender Basicität, so springt der offensichtliche Zusammenhang mit dem Grad der Löslichkeit sofort deutlich in die Augen.

No.	Normal-Schwefels.	d. ges. P_2O_5 löslich
4	1,0 cc	97 Proc.
6	1,8	93
1	2,6	93
2	3,4	90
5	14,0	85
3	14,8	87

Deutlich ist auch der Einfluss der Basicität auf das Lösungsvermögen der vorgeschriebenen Menge Wagner'scher Lösung zu erkennen aus der absoluten Menge gelöster Phosphorsäure: während bei den schwächer basischen Mehlen die gelöste Phosphorsäure 130 bis 140 mg $Mg_2P_2O_7$ entspricht, sind bei den stark basischen Mehlen No. 3 und No. 5 beträchtlich geringere Mengen, nur etwa 100 mg $Mg_2P_2O_7$ entsprechend, in Lösung gegangen. Da indessen die wasserlöslichen Basen nicht ausschliesslich die wirkliche Basicität bestimmen, diese vielmehr auch noch abhängig ist vom Eisen-, Eisenoxydul- und Eisenoxydgehalt, Mangan und Thonerde, endlich auch noch vom Gehalt an Kohlensäure und an löslicher Kieselsäure, so darf man eine ganz strenge Beziehung zwischen Löslichkeit und diesem einen, allerdings wichtigen Basicitätsfaktor, dem Kalk, nicht erwarten.

Um nun bei der Löslichkeitsbestimmung auf diese verschiedene Basicität der Mehle Rücksicht zu nehmen, wurde versucht, die wässrige Lösung ohne vorhergegangene Filtration gleich in der Schüttelflasche unter Zusatz von Phenolphthalein zu neutralisieren, um dann nachher die übliche Menge Wagnerlösung zuzusetzen. Hierbei sind jedoch scharfe und untereinander übereinstimmende Werthe nicht zu erhalten, weil auch nach wochenlangem Schütteln und Stehenlassen stets wieder eine mehr oder minder starke

Röthung eintritt (Phosphorsäure geht dabei, wenn vorsichtig neutralisiert wird, nicht in Lösung).

Wenn daher auf die Basicität überhaupt Rücksicht genommen werden soll, so könnte es wohl nur in der Weise geschehen, dass das Mehl ebensolange mit Wasser geschüttelt wird, als es nachher mit Wagnerlösung geschehen soll; dann wird rasch filtrirt und neutralisiert. Die so ermittelte Säuremenge wird bei der nachfolgenden Löslichkeitsbestimmung mehr zugesetzt, ähnlich wie dies früher von Wagner in seiner Methode I geschah. Dabei wäre jedoch z. B. dem verschiedenen Eisengehalte verschiedener Mehle noch keine Rechnung getragen. Ist denn dies aber überhaupt nothwendig, oder lässt sich durch einen grösseren Überschuss des Lösungsmittels die Verschiedenheit der Basicität ausgleichen?

Zusatz einer grösseren Menge des Lösungsmittels. Um die aufgeworfene Frage zu beantworten, wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt: 5 g Mehl wurden mit der doppelten Menge Wagnerlösung (1000 cc) geschüttelt: I. $1\frac{1}{2}$ Stunde lang, II. 1 Stunde lang. Zum Vergleich sind die nach Wagner gefundenen Zahlen nebenan gesetzt, diejenigen der Basicität gleichfalls.

No.	Wagnerlösung				Basicität cc Normal-Schwefelsäure	
	1000 cc		500 cc			
	I. 1/2 Stunde Proc.	II. 1 Stunde Proc.	I. 1/2 Stunde Proc.	II. 1 Stunde Proc.		
2	17,98 = 90	18,69 = 94	16,36 = 80		3,4	
3	12,45 = 87		11,24 = 79		14,8	
4	16,36 = 90		15,42 = 86		1,0	
5	13,82 = 94	14,41 = 98	10,85 = 74		14,0	
6	15,65 = 89		14,57 = 83		1,8	

Die Differenzen zwischen Wagnerlöslichkeit und Löslichkeit in doppelter Menge Wagnerlösung ($1\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt) betragen geordnet nach steigender Basicität:

No.	Basicität	Wagn. Proc.	Dopp. Wagn.	Differenz
4	1,0 cc N.-Schwefels.	86	90 Proc.	4
6	1,8	83	89	6
2	3,4	80	90	10
5	14,0	74	94	20
3	14,8	79	87	9

Vernachlässigen wir die Unregelmässigkeit zwischen den beiden letzten Mehlen, so scheint sich für die übrigen die Beziehung zu ergeben: je grösser die Basicität ist, desto grösser wird auch der Unterschied im Resultat gegenüber demjenigen nach Wagner bei Anwendung einer grösseren Menge Wagnerlösung. Dies ist ganz natürlich, da die auf das Phosphat wirkende Citronensäurelösung um so verdünnter und schwächer sein muss, je mehr davon vorher schon an die freien Basen ge-

bunden worden ist. Es ist also der Über-
schuss der Wagnerlösung so gross zu be-
messen, dass dagegen die grössere oder ge-
ringere Basicität der Schlacken nicht mehr
ins Gewicht fällt; sicherlich genügt aber
auch bei der doppelten Menge Wagner'scher
Lösung die Zeit von $\frac{1}{2}$ Stunde nicht, wie
aus den beiden durchgeföhrten 1 stündigen
Versuchen hervorgeht, um alle lösliche Phos-
phorsäure in Lösung zu bringen.

Wenn die Voraussetzungen richtig sind,
so muss die Probe aufs Exempel sich machen
lassen: wenn man, wie früher erwähnt, mit
300 cc Wasser schüttelt und, ohne abzufiltriren,
mit Schwefelsäure neutralisiert, sodann
die 200 cc concentrirte Wagnerlösung zusetzt
und $\frac{1}{2}$ Stunde lang schüttelt, so erhält
man folgende Zahlen:

No.	gelöste P_2O_5	Wagner- löslich	Basicität
4	15,74 Proc.	15,42	1,0 cc N.-Schwefels.
6	14,59	14,57	1,8
2	16,13	16,36	3,4
5	12,49	10,85	14,0
3	12,44	11,24	14,8

Wie man sieht, ist die Löslichkeit gegenüber Wagner erhöht (wenn man absieht von No. 2, wo vielleicht ein Analysenfehler vorliegt), und zwar bei den Mehlen mit hoher Basicität (No. 3 und No. 5) bedeutend mehr als bei denen mit geringerer Basicität; dass die Löslichkeit nicht um ebensoviel gesteigert ist, wie bei Anwendung doppelter Menge Lösung, findet seine naheliegende Erklärung darin, dass im vorliegenden Falle nur die wasserlöslichen Basen vorweg abgesättigt wurden, während der Einfluss der übrigen Basen, z. B. des verschiedenen Eisengehaltes, nicht durch vorherige Absättigung aufgehoben wurde, sondern durch die geringe Menge Wagnerlösung mitgesättigt werden musste.

Löslichkeit in 1,4 proc. Citronensäure. Es ist im Vorausgehenden die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die unregelmässigen Ergebnisse der mit Unterbrechung geschüttelten Mehle zusammenhinge mit dem steten Trüblaufen der Lösungen, nämlich mit Ausscheidungen, welche sich während des Lösungsvorganges bilden, dabei die noch nicht angegriffenen Körner umhüllen und so deren weitere Auflösung vereiteln. Um diese Frage zu verfolgen, wurde eine Versuchsreihe mit 500 cc reiner 1,4 proc. Citronensäure angestellt, und zwar zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde und 4 Stunden andauernd geschüttelt. Es wurde erwartet, dass das Endergebniss mit demjenigen 4 stündigen Schüttelns mit Wagnerlösung übereinstimmen würde; jedoch erwartete ich gleichzeitig, schon bei kürzerer Schüttelzeit constante

Zahlen zu erreichen, weil ich schon vor Jahren die Beobachtung gemacht hatte, dass bei Anwendung von 1,4 proc. Citronensäure¹⁾ ähnliche Resultate wie mit Wagnerlösung, gewöhnlich jedoch um eine Kleinigkeit höhere Zahlen erhalten wurden, Beobachtungen, welche zuerst im October 1894 durch Hoyermann auf der Versammlung der Düngerfabrikanten zu Berlin mitgetheilt wurden.

Endlich erwartete ich, dass bei Anwendung reiner Citronensäure auch durch unterbrochenes Schütteln ein besseres Resultat würde erhalten werden können als mit Wagnerlösung, weil diese Lösungen klar filtriren und so ein Umbüllen ungelöster Körner mit citronensaurem Kalk vermieden werden würde.

Die Versuche ergaben:

No.	Wagn.- lös. $\frac{1}{2}$ Std.	löslich in 500 cc 1,4 proc. Citronensäure		löslich in Wagnerlösung 4 Stunden
		$\frac{1}{2}$ Std.	4 Stunden	
1	16,20	17,00	18,56 = 97 Proc.	17,79 = 93 Proc.
2	16,38	16,55	18,20 = 91	17,92 = 90
4	15,42	15,97	17,13 = 95	16,70 = 93
5	10,85	11,88		
6	14,57	15,05		

Wie die drei durchgeföhrten Versuche schon zeigen, ist die erwartete Übereinstimmung zwischen Wagnerlösung und 1,4 proc. Citronensäurelösung auch bei 4 stündiger Schüttelzeit einigermaassen vorhanden. Auch zeigt sich wieder, dass reine Citronensäure etwas höhere Zahlen ergibt als Wagnerlösung, dass aber auch hier halbstündige Schüttelzeit nicht ausreicht.

Hervorzuheben ist nun die auch von Reitmayer erwähnte Beobachtung, dass die völlig klar filtrirten citronensauren Lösungen nach einiger Zeit einen krystallischen Niederschlag abzusetzen beginnen; dies geschieht um so rascher und um so stärker, je mehr freien Kalk und je weniger Eisen die Schlacke enthält. Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass Schlacken mit wenig freiem Kalk beim Schütteln mit Unterbrechungen besseren Erfolg geben werden, während bei stark basischen Schlacken durch die Ausscheidung leicht eine Störung des Lösungsvorganges eintreten könnte.

Zusammensetzung der Wagner-
lösung. Da indessen die reine Citronensäure auch auf Rohphosphate eine stärker lösende Wirkung hat als das Ammoncitrat, so dürfte es sich doch wohl empfehlen, die Wagner'sche Lösung beizubehalten und nur den offenbar unzureichenden Gehalt an freier

¹⁾ Der Ausdruck 1,4 proc. Citronensäure ist nicht ganz scharf, es müsste richtiger heissen: „14 g Citronensäure im Liter enthaltend“.

Säure zu ergänzen. (Auch der Ausdruck „freie Säure“ ist natürlich nur als der Kürze halber gewählt zu betrachten, da man ja in der Lösung sicherlich nicht das gesättigte Salz und freie Säure neben einander voraussetzen darf; vielmehr ist die ganze Säure an Ammoniak gebunden zu denken, so dass also nur saure citronensaure Verbindungen in der Lösung anzunehmen sind.)

Die Wagner'sche Lösung (concentrirt) enthält nun:

150 g Citronensäure und 27,93 g Ammoniak im Liter;

das dreibasische, vollgesättigte Salz würde enthalten:

150 g Citronensäure und 36,43 g Ammoniak im Liter;

das zweibasische würde enthalten:

150 g Citronensäure und 24,29 g Ammoniak; das einbasische endlich würde enthalten:

150 g Citronensäure und 12,14 g Ammoniak.

Die Wagner'sche Lösung steht also in ihrem Verhältniss von Citronensäure zu Ammoniak zwischen dem dreibasischen und dem zweibasischen Salz. Da nun aber nach allen Erfahrungen allein das saure Salz das wirksame ist, so wäre durch eine geringfügige Abänderung in der Zusammensetzung der Lösung das zweibasische Salz herzustellen: auf 150 g Citronensäure 24,29 g Ammoniak im Liter. Oder nach der üblichen Ausdrucksweise: 100 g Citronensäure sind gesättigt durch Ammoniak, 50 g sind frei. Demnach sind in den anzuwendenden 200 cc der concentrierten Lösung, die auf 500 cc verdünnt wird, vorhanden: 10 g freie Citronensäure, 20 g als Ammoncitrat, gegenüber der bisherigen Lösung: 7 g Citronensäure frei, 23 g als Ammoncitrat.

Versuche mit dieser Lösung ergaben (zum Vergleich sind die Ergebnisse mit 500 cc Wagnerlösung daneben gesetzt):

No.	in zweibas. Salz löslich in		in 500 cc Wagn.-Lösung löslich in 4 Stunden
	1/2 Stunde	1 1/2 Stunden	
2		18,82	17,92
3	13,70	14,16	12,38
4		16,72	16,61
5		13,95	13,51
6	15,74	15,95	16,35

Auch bei Anwendung dieser Lösung von zweibasischem Salz waren klare Filtrate nicht zu erzielen.

Es wäre deshalb vielleicht die Lösung des einbasischen Salzes in Aussicht zu nehmen: 150 g Citronensäure, 12,14 g Ammoniak; davon anzuwenden 100 cc, verdünnt auf 500 cc und enthaltend: 10 g freie Säure und 5 g als Ammoncitrat. Möglicherweise wird dieses allen Anforderungen genügen, da nach Gerlach und Passon's

Mittheilungen eine starke Einschränkung des Gehaltes an Ammoncitrat ohne Schaden zulässig ist. Gleichzeitig wäre der Verbrauch der theuren Citronensäure um die Hälfte vermindert; vielleicht sind so die ersehnten klaren Filtrate zu erzielen und auf diese Weise die Analysendifferenzen zu vermeiden.

Es scheint klar aus allen Analysen-Ergebnissen, dass nur dann genügend übereinstimmende Resultate erzielt werden können, wenn eine genügende Menge saures Ammoncitrat zur Auflösung verwendet und genügend lange geschüttelt wird. Jedenfalls muss gefordert werden, dass die Analysendifferenzen auf alle Fälle kleiner bleiben als die Latitüde von 0,75 Proc. P₂O₅, was bisher durchaus nicht der Fall ist; es kann dies nur dann erreicht werden, wenn auch die stark basischen Schlacken genügende Absättigung erfahren.

Ein neuer Verschluss für Säuretransportgefässe.

Es ist ein beim Versand von Säuren, besonders Salz- und Salpetersäure, kaum zu vermeidender Missstand, dass bei Eintritt der wärmeren Jahreszeit der Bruch der Säuregefässe ein stark zunehmender ist. Die Gefässe sind mehr oder weniger leicht der Erwärmung durch die Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die infolge dessen eintretende Ausdehnung der Luft über der Säure und die Entwicklung von Gasen aus der Säure bringen einen Druck im Gefäß hervor, der bei nicht ganz gleichmässiger und vorzüglicher Beschaffenheit der Gefässwände eine Sprengung des Ballons naturgemäß herbeiführt. Es entsteht hierdurch oft ganz bedeutender Materialschaden, und beim Springen von Salpetersäureballons ist das Abbrennen der ganzen Ladung fast nie zu vermeiden.

Diese Übelstände werden durch Verwendung der Dr. Stadler'schen Ballonstopfen beseitigt, da bei ihnen infolge einer Durchbohrung des Stopfens bequem ein Druckausgleich zwischen Balloninnerem und äusserer Luft eintreten kann.

In die konische Durchbohrung der Stadler'schen Stopfen setzt man ein beiderseits offenes Glasrohr ein, durch das Luft und sich entwickelnde Gase entweichen können. Da die Erwärmung und Gasentwicklung nur allmählich eintritt, so kann die Rohröffnung so klein genommen werden, dass eine Verunreinigung durch einfallenden Staub oder ein Verschütten oder Herausspritzen des Balloninhalts ausgeschlossen ist.