

|  | Minuten |
|--|---------|
| Schiessbaumwolle allein                                    | 9       |
| Schiessbaumwolle und 3 Tropfen Ricinusöl                   | 19      |
| Schiessbaumwolle und 3 Tropfen Vaseline<br>von Chesebrough | 44      |

Ich hielt es für möglich, dass während des Trocknens der fertigen Explosivstoffe, welche Ricinusöl oder Vaseline enthielten, flüssige Bestandtheile abgetrieben werden könnten, welche die Wärmeprobe beeinflussten, und deshalb wurde Mineralgallerte (Vaseline) 72 Stunden hintereinander einer Temperatur von 38° ausgesetzt und der Verlust hierbei wurde mit 0,061 Proc. gefunden. 3 Tropfen dieses Rückstandes von der so exponirten Vaseline und von Ricinusöl wurden dann in Äther wie früher gelöst, wobei ein anderes Muster von Schiessbaumwolle guter Qualität verwendet wurde. Ich will hier sogleich anführen, dass alle vergleichenden Wärmeproben mit 1,500 g des Explosivstoffes bei einer Temperatur von 80° gemacht wurden, da dies die nächstliegende runde Zahl nach metrischem Systeme zu den in England vorgeschriebenen 25 grains bei 180° F. ist.

Die Resultate waren folgende:

|   | Minuten |
|---|---------|
| Schiessbaumwolle allein mit Äther begossen                            | 16      |
| Schiessbaumwolle mit in Äther gelöstem, getrocknetem Ricinusöl        | 32      |
| Schiessbaumwolle mit in Äther gelöster getrockneter Mineralgallerte   | 22      |
| Schiessbaumwolle mit in Äther gelöster ungetrockneter Mineralgallerte | 22      |

Ich hatte nun den unzweifelhaften Beweis, dass es eine Anzahl von Bestandtheilen rauchloser Pulver gibt, welche die Wärmeprobe verschleiern, und auch eine gute Erklärung dafür, warum manche Pulver sich bei der Jodkaliumwärmeprobe so launisch verhielten. Ein Pulver, das z. B. am Abend gemahlen und sofort geprüft wurde, gab eine längere Dauer der Wärmeprobe, als wenn man es erst am nächsten Morgen prüfte. Grob gemahlene Körner gaben eine schlechtere Wärmeprobe als fein gemahlene. Manchmal gab ein Pulver, welches viele Monate aufbewahrt war, eine bessere Wärmeprobe als ein frisch bereitetes. All dies ist dem Grade der Vertheilung des Pulvers zuzuschreiben, wenn die Wärmeprobe angestellt wird, und der grösseren oder geringeren Menge von Aceton oder anderen Bestandtheilen, welche zurückgehalten wurden und während der Dauer der Wärmeprobe verdampft werden konnten. Überdies ist die Mühle, welche zum Mahlen von rauchlosem Pulver bisher diente, eine solche, welche nicht zerreibt, sondern das Pulver nur zersplittert und, obzwar nur jene Körner für die Probe verwendet werden, die auf einem gewissen

Siebe zurückgehalten bleiben, so finden doch grosse Unterschiede in der Grösse statt, wodurch verschiedene Mengen von Lösungsmitteln entwickelt werden können. Alle diese Versuche bewiesen mir endgiltig, dass die Jodkaliumwärmeprobe, wie sie gegenwärtig vorgeschrieben ist, für die meisten rauchlosen Pulver und auch für manche Sprengstoffe nicht angewendet werden kann, nachdem das Jod, welches in Freiheit gesetzt werden soll, von einigen in den Explosivstoffen enthaltenen Bestandtheilen angegriffen wird. Wenn Sie in Betracht ziehen, dass die Wärmeprobe eine der Hauptgrundlagen für die Bestimmung der Eignung eines Pulvers zu längerer Aufbewahrung ist, und dass jedes Land der Welt eine ähnliche amtliche Probe vorgeschrieben hat, so werden sie die Wichtigkeit meiner Entdeckung begreifen. Ein Fabrikant und selbst die Regierungsfabriken können sich unmöglich dem aussetzen, dass ihre Lieferungen zurückgewiesen werden und sie manchmal grosse Geldverluste erleiden durch eine ungeeignete Prüfungsmethode.

[Schluss folgt.]

### Ist die zur Zeit geltende Handelsbasis für den Thomasmehlhandel richtig?

Eine agricultur-analytische Studie von

Dr. Max Passon,

I. Assistent an der landwirthschaftlichen Versuchsstation für die Provinz 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 der Gesamtposphorsäure und des Feinmehlgehaltes untersucht werden. Unter citratlöslicher Phosphorsäure war lediglich die in Wagner's Lösung nach der von ihm vorgeschriebenen Methode lösliche zu verstehen.

Maassgebend für diese Beschlüsse waren Vegetationsversuche von Wagner, deren kurzes Facit war, dass die Thomasmehle nicht im Verhältniss ihres Gehaltes an Gesamtposphorsäure vegetativ wirksam sind, sondern in einem bald grösseren, bald kleineren Bruchtheil derselben. Und um diesen Bruchtheil der Gesamtposphorsäure analytisch festzustellen, gab Wagner eine Lösung an, die aus Ammoncitrat und freier Citronensäure bestehend, soviel von der

Thomasmehlphosphorsäure in Lösung brachte, als nach dem natürlichen Vegetationsversuch zur Geltung kam. Er verlangte, dass an Stelle des Feinmehlgehaltes die Garantie für einen bestimmten Löslichkeitsgrad des Thomasmehles zu setzen sei.

„Das Thomasmehl“, so bemerkt Wagner in seinen Düngungsfragen, Heft I, Seite 23<sup>1)</sup>, „muss gehandelt werden nach seinem Gehalt an Gesamtposphorsäure, und diese Phosphorsäure muss bezahlt werden nach Maassgabe ihres Löslichkeitsgrades, oder aber, was ja viel einfacher ist, das Thomasmehl wird wie Superphosphat gehandelt, d. h. es wird in ihm die durch Analyse festgestellte lösliche Phosphorsäure bezahlt und die ausserdem noch vorhandene in Citrat unlösliche Phosphorsäure bleibt ausser Rechnung.“

Danach soll ausdrücklich die citratlösliche Phosphorsäure ähnlich behandelt werden, wie die wasserlösliche, was mir jedoch aus mehreren Gründen nicht angängig erscheint, wenigstens dann nicht, wenn man die Wagner'sche Lösung nach seiner Vorschrift anwendet.

Man muss, wenn man die Anschauungen Wagner's als grundlegend betrachtet, zunächst zu der Annahme gelangen, dass in den Thomasmehlen eine bestimmte Phosphorsäureverbindung von scharfem chemischen Gepräge vorhanden sei, die bei einem halbstündigen Schütteln mit Wagner's Lösung quantitativ in Lösung ginge und den leicht löslichen Bruchtheil des Phosphates ausmachte, ähnlich dem Monocalciumphosphat der Superphosphate, und dass daneben noch schwerer lösliche Phosphate vorhanden wären. Wäre diese Annahme richtig, so liesse sich gegen die Wagner'sche Methode gar nichts einwenden, allein es fehlt, wie ich des Weiteren erweisen werde, für diese Annahme jede wissenschaftliche Begründung.

Nachdem Gerlach und ich (Chemzg. 1896 No. 11) nachgewiesen haben, dass sich fast allgemein derselbe Bruchtheil der Thomasmehlphosphorsäure in einer 1,4 proc. Lösung von freier Citronensäure löst, und dass bei den wenigen Abweichungen, wo von freier Citronensäure, wie auch anderweitige Erfahrungen bestätigten, mehr oder, wie O. Foerster (Chemzg. 1896) beobachtet hat, auch weniger Phosphat gelöst wird, immerhin die Schwankungen so gering sind, dass es sich durch Vegetationsversuche vielleicht gar nicht oder doch nur sehr schwer nachweisen liesse, welches die richtigen, die pflanzenphysiologisch wahren Werthe sind,

<sup>1)</sup> Dritte umgearbeitete Auflage. 1896. Verlag von Paul Parey, Berlin.

so schien es mir, dass die Wagner'sche Lösung einer gewissen Willkür nicht entbehrte, und die so rasche allgemeine Anerkennung dieser Methode schien mir übereilt bei ihrer enormen Wichtigkeit für den Thomasmehlhandel. Es ging daher mein nächstes Bestreben dahin, weitere analytische Forschungen über diese Methode anzustellen, um bei der Wichtigkeit des Gegenstandes volle Klarheit zu gewinnen. Die nächste Folge war eine Ausarbeitung der analytischen Methoden, welche alle Differenzen ausschliessen sollten, Arbeiten, die in dieser Zeitschrift 1896 mit Mach, Heft 5, dann weiter Heft 10 veröffentlicht sind.

Schon in der ersten Arbeit, der mit Gerlach zusammen veröffentlichten, ist erwiesen, dass die wenigen Thomasmehle, welche mit freier Citronensäure einen höheren Werth lieferten als mit Wagner'scher Lösung, sofort eine Depression bis zum Wagner'schen Werthe zeigten, wenn man nur wenig Ammoncitrat, in gegebenem Falle den zehnten Theil von der nach Wagner nöthigen Menge, der 1,4 proc. Citronensäurelösung zusetzt. Dass somit, um gleichwerthige Zahlen zu erreichen, die Gegenwart von Ammoncitrat in der Analysirlösung nöthig war, war damit erwiesen; welcher der abweichenden Werthe zwischen freier Citronensäure und Wagnerlösung der vegetativen Absorption durch die Pflanzen entsprach, blieb bis jetzt meines Wissens eine offene Frage.

Wenn ich sage: Ammoncitrat war nöthig, so ist das wohl zu speciell gefasst, ich meine Alkalicitrat hat dieselbe Wirkung; man erhält die Wagner'schen Werthe scharf, und wie ich nach allen wissenschaftlichen Versuchen der Überzeugung bin, auch allgemein, wenn man Natrium- oder Kaliumcitrat statt Ammoncitrat in der Lösung hält, immer vorausgesetzt, dass freie Citronensäure in der Stärke von 1,4 Proc. erhalten bleibt.

Da nun das Moleculargewicht der krytallisirten Citronensäure 210 beträgt, so ist 1,4 Proc. Citronensäure gleich  $\frac{2}{30}$  n. Theoretisch musste daher  $\frac{1}{10}$  n. Alkalicitrat, in dem das Alkali das dritte Dreissigstel der Citronensäure absättigte, ebenso wirken wie die Wagner'sche Lösung. Diese Voraussetzung hat sich, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, vollständig bestätigt. Angewandt wurde Monokaliumcitrat, in der Weise hergestellt, dass 210 g Citronensäure und 56 g Ätzkali zum Liter gelöst wurden, also Normallösung. Dann liess ich auf 5 g Thomasmehl im  $\frac{1}{2}$  l 50 cc =  $\frac{1}{10}$  n. dieser Lösung aufgefüllt mit Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde im Rotirapparat einwirken und erhielt folgende

Werthe, mit Wagner scharf übereinstimmend, selbst bei den Mehlen, die mit freier Citronensäure behandelt, höhere Werthe gegeben:

Tabelle I.

| No. | Wagner'sche Lösung Proc. | $\frac{1}{10}$ n. Monokaliumcitrat Proc. | 1,4 proc. freie Citronensäure Proc. |
|-----|--------------------------|--|-------------------------------------|
| 1   | 15,55                    | 15,46                                    | —                                   |
| 2   | 13,75                    | 13,72                                    | —                                   |
| 3   | 14,85                    | 14,81                                    | —                                   |
| 4   | 16,29                    | 16,20                                    | —                                   |
| 5   | 8,24                     | 8,17                                     | 8,87                                |
| 6   | 7,04                     | 7,00                                     | 9,11                                |
| 7   | 15,03                    | 15,16                                    | 16,06                               |

Eine weitere Arbeit von mir (diese Zeitschrift 1896, Heft 22), in der nachgewiesen wird, dass im Allgemeinen die Wagner'schen Werthe zu erzielen sind, wenn man auf 5 Th. Thomasmehl 7 Th. krystallisirte Citronensäure in 500 cc  $\frac{1}{2}$  Stunde wirken lässt, zeigt wohl auf das Deutlichste, dass ein einfaches Reactionsverhältniss vorliegt, das im Grunde in der von Wagner selbst angegebenen Lösung, wenn man nur die freie Citronensäure berücksichtigt, festgehalten ist, das Verhältniss 5 : 7. Es muss nach dem Vorgesagten ohne Weiteres zugegeben werden, dass da, wo bei dem Allgemeinverhältniss 5 : 7 andere Werthe erhalten werden, die Abweichungen sofort gehoben werden, wenn man etwas Alkalicitrat (die Menge scheint nicht von Belang zu sein) dem lösenden Reagens zufügt. Im Wesentlichen kommt es nur auf den Aciditätsgrad an. Welches die Ursachen sind, dass das Alkalicitrat bald eine verminderte, in einzelnen Fällen nach Foerster auch eine erhöhte Ausbeute an Phosphorsäure bewirkt, ist noch nicht erforscht, und dürfte diese Frage in nächster Zeit wohl noch als unbeantwortbar gelten. Jedenfalls ist die Rolle, die es spielt, nur eine Rolle zweiter Ordnung.

Reitmair (diese Ztschr. 1896, Heft 7) versucht, sich auf ältere Arbeiten berufend, wie auf die von Herzfeld und Feuerlein (diese Zft. 1881, 191) und Grupe und Tollens (J. f. Landw. 1882, 1), für diese Ursachen eine plausible Erklärung zu geben, indem er die Bildung von Doppelsalzen annimmt, Dinge, die hier näher auszuführen nicht der Ort ist. Auch Foerster (Chemzg. 1896, 131) sucht dafür eine Erklärung zu bringen, jedoch sind die Angaben dieser Herren noch nicht genügend wissenschaftlich erhärtet, als dass man diese Fragen als endgiltig gelöst betrachten könnte.

Um näher darauf einzugehen, dass der Aciditätsgrad die erste Rolle spielt, und dass man auch mit anderen Säuren einen

Bruchtheil der Thomasmehlphosphorsäure lösen kann, welcher sich der Wagner'schen Citratlöslichkeit nähert und gegen die Vegetationsversuche kaum bedeutendere Abweichungen zeigt, sei es mir gestattet, etwas weit auszugreifen und zu diesem Zwecke mit den Vegetationsversuchen Wagner's selbst zu beginnen.

Ich muss schon die Tabelle Wagner's, die er auf Seite 20 seiner Düngungsfragen Heft I der dritten Auflage aufstellt, hier beibringen, weil ich öfter darauf zurückgreifen will. Dieselbe ist hier wörtlich wiedergegeben.

Tabelle II. Wagner's Tabelle.

| Thomasschlacken-Feinmehl aus Mahlwerk: | Gehalt an Gesamtposphorsäure Proc. | Gehalt an „citratlöslicher“ Phosphorsäure Proc. | Von je 100 Th. Gesamtposphorsäure sind „citratlöslich“ Theile: | Setzt man die „Citratlöslichkeit“ der im Thomasmehl I enthaltenen Phosphorsäure = 100, so berechnen sich f. die übrigen Thomasmehle die folgenden Zahlen: | Setzt man die durch den Vegetationsversuch gefundene „Löslichkeit“ d. im Thomasmehl I enthaltenen Phosphorsäure = 100, so berechnen sich für die übrigen Thomasmehle folgende Zahlen: |
|--|------------------------------------|---|--|---|---|
| 1                                      | 8,49                               | 8,44  | 99   | 100   | 100   |
| 2                                      | 16,84                              | 14,17   | 84   | 85  | 80  |
| 3                                      | 18,04                              | 14,48   | 80   | 81  | 72  |
| 4                                      | 16,31                              | 11,68   | 71   | 72  | 72  |
| 5                                      | 18,56                              | 13,47   | 73   | 73  | 66  |
| 6                                      | 18,49                              | 13,91   | 75   | 76  | 63  |
| 7                                      | 23,90                              | 9,28  | 39   | 39  | 40  |
| 8                                      | 22,78                              | 10,79   | 47   | 48  | 38  |
| 9                                      | 24,62                              | 10,34   | 42   | 42  | 38  |
| 10                                     | 19,57                              | 8,67  | 44   | 45  | 31  |
| 11                                     | 24,29                              | 9,12  | 38   | 38  | 30  |

„Überblickt man diese Zahlen, schreibt Wagner selbst S. 21, so wird man finden, dass die verschiedenen Thomasmehle durchschnittlich in annähernd gleichem Verhältniss „citratlöslich“ sind, als sie beim Vegetationsversuch sich als wirksam erwiesen haben.“

Und nun, um auf den Aciditätsgrad zurückzukommen, sehen wir zu, wie sich andere Säuren verhalten, und in welchem Verhältniss diese Bruchtheile der Phosphorsäure zur Citratlöslichkeit Wagner's stehen, und ob die Abweichungen diejenigen der Wagner'schen Citratlöslichkeit vom Vegetationsversuch bedeutend übertreffen.

Ich habe zunächst  $\frac{1}{2}$  l 1 proc. Schwefelsäure auf 5 g verschiedener Thomasmehle wirken lassen und führe in Tabelle III den in dieser Lösung löslichen Bruchtheil der Phosphorsäure als hydrosulfatlösliche Phosphorsäure neben der Wagner'schen citratlöslichen auf. Ich will vorweg noch bemerken, dass die Acidität der Wagner'schen Lösung, wie schon erwähnt,  $\frac{2}{30}$  n. Citronensäure ist, dass dieser Acidität nach der alkalibindenden Kraft  $\frac{1}{10}$  n. Schwefelsäure entspräche, d. h. 9,8 g Schwefelsäure im Liter, ein Werth,

der sich der von mir angewandten Schwefelsäure, 10 g im Liter, ganz nähert.

Tabelle III.

| Thomasmehl<br>No. | Nach Wagner.<br>50 cc der erhaltenen<br>Lösung ergaben: | Hydrosulfatmethode.<br>50 cc der erhaltenen<br>Lösung ergaben: |
|-------------------|---|--|
|                   | g $Mg_2 P_2 O_7$  | g $Mg_2 P_2 O_7$   |
| 1                 | 0,1332  | 0,1262   |
| 2                 | 0,1362  | 0,1344   |
| 3                 | 0,1376  | 0,1400   |
| 4                 | 0,1387  | 0,1382   |
| 5                 | 0,1497  | 0,1504   |
| 6                 | 0,1428  | 0,1347   |
| 7                 | 0,1198  | 0,1126   |
| 8                 | 0,1132  | 0,1076   |
| 9                 | 0,1320  | 0,1300   |
| 10                | 0,1098  | 0,1122   |
| 11                | 0,1292  | 0,1371   |
| 12                | 0,1335  | 0,1229   |
| 13                | 0,1148  | 0,097  |
| 14                | 0,0752  | 0,1190   |

Setzt man, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, die nach Wagner gefundene Citratlöslichkeit gleich 100, so findet man für die Hydrosulfatlöslichkeit folgende Werthe:

Tabelle IIIa.

|   |        |    |        |
|---|--------|----|--------|
| 1 | 94,74  | 8  | 95,05  |
| 2 | 98,69  | 9  | 98,48  |
| 3 | 101,74 | 10 | 102,19 |
| 4 | 99,64  | 11 | 106,12 |
| 5 | 100,48 | 12 | 92,06  |
| 6 | 94,33  | 13 | 84,49  |
| 7 | 93,99  | 14 | 158,25 |

Setzt man den vorigen Zahlen entsprechend die in der Wagner'schen Tabelle II gegebenen Citratlöslichkeiten der einzelnen Thomasmehle gleich 100 und berechnet so den Procentsatz der durch die Vegetation gefundenen Löslichkeit, so findet man:

Tabelle IIIb.

|   |        |    |        |
|---|--------|----|--------|
| 1 | 100,00 | 7  | 102,57 |
| 2 | 94,12  | 8  | 79,17  |
| 3 | 88,88  | 9  | 90,48  |
| 4 | 100,00 | 10 | 68,88  |
| 5 | 90,41  | 11 | 78,95  |
| 6 | 82,90  |    |        |

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt auf das Deutlichste, dass die Abweichungen dieser Werthe von den Wagner'schen, wenn man von No. 13 und 14 absieht, durchweg geringer sind als die Abweichungen, welche der Vegetationsversuch gegenüber der Wagner'schen Citratlöslichkeit aufweist. No. 13 hält sich wohl noch auf der äussersten Grenze, No. 14 ist eine ausländische Schlacke, sonst mir nicht bekannter Herkunft, über Antwerpen eingeführt. Immerhin bliebe noch übrig, durch Vegetationsversuche mit vorsichtigster Vermeidung aller Fehlerquellen<sup>2)</sup> solchen Abweichungen nach-

zuforschen und den wahren Werth der Schlacke festzustellen, da es keineswegs unmöglich ist, dass vielleicht der hohe Werth der richtige ist.

No. 13 und 14 ausgenommen zeigt die höchste Differenz zwischen der Hydrosulfatlöslichkeit und der Wagner'schen Citratlöslichkeit No. 12 mit 7,94 Proc. und No. 11 mit 6,12 Proc., alle anderen kommen den Wagner'schen Werthen sehr nahe, während die Differenzen zwischen dem Vegetationsversuch und der Wagner'schen Citratlöslichkeit von den 11 angeführten Fällen 7 Mal 9 Proc. übersteigt und bei No. 8 und 11 20 und 21 Proc., bei No. 10 sogar 31 Proc. erreicht.

Nach diesen Betrachtungen wäre es ebenso recht und billig (oder wenn man will, durchaus nicht mehr falsch), wenn man an Stelle der Citratlöslichkeit der Thomasmehle ihre Hydrosulfatlöslichkeit, also ihre Löslichkeit in 1 proc. Schwefelsäure zur Handelsbasis erheben wollte.

Nebenbei gemerkt, fallen die Werthe der Wagner'schen Vegetationsversuche fast durchweg geringer aus als die Citratlöslichkeiten, sodass man unwillkürlich zu der Vermuthung gelangen muss, dass die Wagner'sche Lösung noch zu stark ist, und um die Zahlen ins Gleichgewicht zu bringen, müsste dieselbe noch geringere Mengen von freier Citronensäure enthalten, als thatsächlich in ihr vorhanden sind. Eine Lösung, die nur 1 bis 1,2 Proc. freie Citronensäure neben dem Ammoncitate enthielte, würde meiner Ansicht nach, eine bessere Übereinstimmung erzielen.

Weitere Versuche stellte ich mit Salzsäure an. Der Acidität entsprechend, müsste eine Salzsäure von  $\frac{1}{5}$  n. ähnliche Werthe liefern als  $\frac{2}{30}$  n. freie Citronensäure und  $\frac{1}{10}$  n. Schwefelsäure. Diese Erwartungen bestätigten sich nicht;  $\frac{1}{5}$  n. Salzsäure lieferte somit höhere Werthe, und das mag wohl zum Theil daran liegen, dass die Kalksalze der Phosphorsäure in Salzsäure leichter löslich

Düngemittel<sup>4)</sup> (Darmstadt, E. F. Winter'sche Buchdruckerei, 1887) zwölf Forderungen fest, die für den wissenschaftlichen Werth bei Düngeversuchen nicht ausser Acht zu lassen sind. In Punkt 3 wird auch mit Recht verlangt, dass die Saatgutqualität bei allen Versuchen gleichzustellen ist; ich möchte hier, wenigstens bei Topfversuchen, nicht allein die durchschnittliche Keimfähigkeit beachten wissen, sondern auch die möglichst absolute gleiche Keimkraft der Samen, eine Forderung, die nur erfüllt werden könnte, wenn man nicht die auserlesenen Körner, wie sie sind, sondern die bereits gekeimten Samen von grösster Gleichheit einpflanzte. Denn es ist klar, dass ein oder zwei schwächliche Körner bei der geringen Zahl von Pflanzenindividuen eine Depression des Ernteergebnisses herbeiführen können.

<sup>2)</sup> Wagner stellt in seiner Schrift: „Die Thomasschlacke, ihre Bedeutung und Anwendung als

sind als in anderen Säuren, und dass so schwerlösliche Salze, wie Gyps und Tricalciumcitrat, welche Reste des zu lösenden Körpers isoliren können, nicht entstehen können. Ich musste daher, um zum Ziele zu gelangen, eine dünnere Salzsäure anwenden, und gelangte auf dem Probirwege zu annehmbaren Resultaten mit einer Salzsäure, die nach Analyse 5,55 g Chlorwasserstoff im Liter enthielt. 5,48 g im Liter entspräche, beiläufig gesagt,  $\frac{3}{20}$  n., sodass die von mir angewandte Salzsäure etwa dieser Concentration entspricht.

Folgende Tabelle von 10 untersuchten Thomasmehlen bringt neben einander die nach Wagner und die mit obiger Salzsäure gefundenen Werthe:

Tabelle IV.

| No. | Nach Wagner.<br>50 cc der erhaltenen<br>Lösung ergaben: | Hydrochloratmethode.<br>50 cc der erhaltenen<br>Lösung ergaben: |
|-----|---|---|
|     | g $Mg_2 P_2 O_7$  | g $Mg_2 P_2 O_7$  |
| 1   | 0,1018  | 0,1063  |
| 2   | 0,1417  | 0,1532  |
| 3   | 0,1178  | 0,1192  |
| 4   | 0,1216  | 0,1210  |
| 5   | 0,1140  | 0,1152  |
| 6   | 0,1196  | 0,1120  |
| 7   | 0,1305  | 0,1378  |
| 8   | 0,1347  | 0,1347  |
| 9   | 0,1062  | 0,1039  |
| 10  | 0,1025  | 0,0955  |

Ich will auch hier dieselben Betrachtungen anstellen, wie mit den mit 1 proc. Schwefelsäure gefundenen Zahlen. Setzt man auch in diesem Falle die nach Wagner gefundene Citratlöslichkeit gleich 100, so ergeben sich für die Hydrochloratlöslichkeit folgende Werthe:

|   |        |    |        |
|---|--------|----|--------|
| 1 | 104,42 | 6  | 93,65  |
| 2 | 108,12 | 7  | 105,59 |
| 3 | 101,19 | 8  | 100,00 |
| 4 | 98,68  | 9  | 97,84  |
| 5 | 101,06 | 10 | 93,17. |

Auch hier sieht man wieder, dass die grösste Abweichung von den Wagner'schen Werthen 8,12 Proc. bei No. 2 beträgt, eine Abweichung, die zwischen seinen analytischen und vegetativen Werthen im schlimmsten Fall um fast das Vierfache übertroffen wird.

Die Dinge liegen also so, dass man auch hier wieder mit demselben Rechte den Anspruch erheben könnte, es sollte anstatt mit der Wagner'schen Lösung mit  $\frac{3}{20}$  n. Salzsäure derjenige Bruchtheil der Phosphorsäure in den Thomasmehlen festgestellt werden, der für die Pflanzen den Vegetationsversuchen nach zur Wirksamkeit gelangt.

Man wird ohne Weiteres zugeben, dass darauf eine Basis für den Handel der Thomasmehle festzulegen ebenso berechtigt ist, wie auf die Wagner'sche Citratlöslichkeit.

Um noch einmal auf die freie Citronensäure zurückzukommen! Es ist hinlänglich nachgewiesen, dass  $\frac{2}{30}$  n. Citronensäure in bei weitem den meisten Fällen dieselben Werthe liefert, wie die Wagner'sche Lösung. Betrachtet man nun die Zahlen der Thomasmehle, welche abweichen, näher, z. B. die drei, die mit Monokaliumcitrat untersucht sind (Tabelle I), so findet man, dass die Werthe so bedeutend von den Wagner'schen abweichen, wie wir sie bei den mit Schwefelsäure und Salzsäure untersuchten Mehlen kaum erheblicher vorfinden. Setzen wir bei diesen Mehlen die Wagner'schen Werthe gleich 100, so berechnen sich die mit 1,4 proc. Citronensäure gefundenen bei

No. 5 = 109,16

No. 6 = 129,45

No. 7 = 106,90.

Wenn man nun zuerkennt, dass in den meisten Fällen die freie Citronensäure die Wagner'sche Lösung ersetzen kann, so gibt es doch wieder Fälle, wo ebenso wie bei den anderen Säuren, sammt der Wagner'schen Lösung eine Unsicherheit der Bewertung der Thomasmehle herbeigeführt würde, die auch den durch diese Lösung (1,4 proc. Citronensäure) gefundenen Werth als Handelsbasis unmöglich macht.

Nachdem ich nun gezeigt habe, dass es eine ganze Reihe von Lösungen gibt, mit denen man unter Innehaltung gewisser Umstände die Wagner'schen Werthe, oder doch solche, die diesen sehr nahe kommen, erhalten kann, wird es Aufgabe des zweiten Theiles dieser Arbeit sein, zu erweisen, dass mit ein und derselben Wagner'schen Lösung sehr verschiedene Resultate erreicht werden, wenn man die Nebenumstände der Methode einer Verschiebung unterwirft; und gerade hier zeigt sich besonders scharf der tiefeinschneidende grundlegende Unterschied zwischen der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate und der citratlöslichen Phosphorsäure der Thomasmehle. Bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure findet eine einfache Lösung des Monocalciumphosphates statt, wie etwa Zucker in Wasser sich löst, und ein noch so grosser Überschuss von Wasser löst deshalb nicht eine Spur mehr Phosphorsäure; bei der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure findet nicht eine einfache Lösung statt, sondern eine chemische Reaction, wie etwa die Lösung von Zink in Schwefelsäure, und die Innehaltung gewisser quantitativer Verhältnisse<sup>3)</sup>, wie sie Wagner vor-

<sup>3)</sup> Wie bereits einmal erwähnt, lässt sich dieses quantitative Verhältniss durch das Verhältniss 5:7, d. h. auf 5 Th. Thomas 7 Th. der krystallisirten

schreibt, ist aus dem Grunde nicht gut zu heissen, weil in den meisten Fällen, und besonders für kalk- und phosphorsäurereiche Thomasmehle, nicht genügend von dem lösenden Reagens vorhanden ist, um alle Phosphorsäure, die, wie des Weiteren nachgewiesen wird, in Wagner'scher Lösung doch löslich ist, auch wirklich aufzulösen, andererseits auch selbst die in vorgeschriebener Menge Wagner'schen Lösung lösliche Phosphorsäure häufig in einer halbstündigen Schüttelzeit nicht völlig aufgenommen wird.

Einige Versuche, die ich über diesen letzten Punkt (Chemzg. 1896, No. 11) anstellte, schienen dafür zu sprechen, dass in einhalbstündiger Schüttelzeit alles Lösliche auch wirklich gelöst wird, und dass selbst bei wesentlicher Überschreitung der Zeit nur geringfügige Mengen mehr gelöst würden. Dem traten zuerst entgegen O. Foerster (a. a. O.) und Reitmair (d. Zft. 1896, Heft 7), der sich hierüber folgendermaassen äussert: „Dies trifft (dass bei längerer Schüttelzeit nur geringfügige Differenzen eintreten) nach meinen Erfahrungen in manchen Fällen auch wirklich zu; bei manchen Schlacken gibt eine längere fortgesetzte Digestion erheblich höhere Resultate, sodass unter Umständen eine Ungenauigkeit von 5 bis 10 Minuten bemerkbare Fehler bedingt.“ Weitere Untersuchungen über diesen Punkt stellte Dubbers (d. Zft. 1896, Heft 15) an. Es sei mir gestattet, eine Tabelle von ihm hier aufzunehmen, welche auf das Deutlichste erkennen lässt, dass in einer halbstündigen Schüttelzeit nicht alle sogenannte leichtlösliche Phosphorsäure aufgelöst wird.

Tabelle V.

| No.   | Ges.<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Löslich in Wagner's Lösung |                                    |           |                                    |           |                                    |           |                                    |
|-------|---------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|
|       |                                       | 1/2 Std.                   |                                    | 2 Std.    |                                    | 4 Std.    |                                    | 6 Std.    |                                    |
|       |                                       | Proc. der                  |                                    | Proc. der |                                    | Proc. der |                                    | Proc. der |                                    |
|       |                                       | Schlacke                   | Ges. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Schlacke  | Ges. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Schlacke  | Ges. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Schlacke  | Ges. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Proc. |                                       |                            |                                    |           |                                    |           |                                    |           |                                    |
| 1     | 19,14                                 | 16,20                      | 84                                 | 17,66     | 92                                 | 17,79     | 93                                 | 18,05     | 94                                 |
| 2     | 19,87                                 | 16,38                      | 80                                 | 17,34     | 87                                 | 17,92     | 90                                 | 18,01     | 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                                 | 16,70     | 93                                 |
| 5     | 14,69                                 | 10,85                      | 74                                 | 12,16     | 83                                 | 12,51     | 85                                 | 12,67     | 86                                 |
| 6     | 17,63                                 | 14,57                      | 83                                 | 15,87     | 90                                 | 16,35     | 93                                 | 16,26     | 93                                 |

Man sieht, dass die Menge der löslichen Phosphorsäure mit längerer Schüttelzeit wächst. Ein Grund hierfür, wie wohl auch Dubbers (a. a. O.) erwähnt, mag wohl zum Theil wenigstens die verschiedene Körnung der Schlacken sein, denn es ist offen-

Citronensäure unter Absehung von Ammoncitrat ausdrücken.

bar, dass grobkörniges Mehl den lösenden Einflüssen der Säure schwerer zugänglich ist als Feinmehl. Auch ich habe nach der Dubbers'schen Arbeit nochmals ein Mehl auf den Einfluss der Schüttelzeit geprüft und fand bei

1/2 stündiger Schüttelzeit 15,36 Proc. citratlösliche  
3 - - - 17,41 - } Phosphorsäure.

Wie diese Zahlen zeigen, hat der Zufall mir ein Thomasmehl in die Hände gespielt, welches ganz besonders deutlich das Ungenügende einer halbstündigen Schüttelzeit zeigt.

Nach diesem kann man Dubbers nur vollkommen beistimmen, wenn er in derselben Arbeit sagt: Die Vorschrift „1/2 Stunde schütteln“ ist grundsätzlich ebenso zu verwenden, 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 er völlig ausgewaschen ist.

[Schluss folgt.]

### Mittheilungen aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der technischen Hochschule in Brünn.

Von

Professor Jos. Habermann.

[Schluss von S. 205.]

#### 3. Ein Apparat zur selbstthätigen Wasserspeisung bei Dampfentwicklern.

In den vorstehenden zu Fig. 65 gemachten Ausführungen habe ich die Bemerkung gemacht, dass es sich bei der Verwendung von Äther und anderen brennbaren Flüssigkeiten mit niederem Siedepunkt als Heizflüssigkeiten empfiehlt, den durch die Fig. 65 versinnbildeten Apparat nicht durch die directe Flamme, sondern durch zugeleiteten Wasserdampf anzuheizen. Die Berücksichtigung dieser Empfehlung hat aber zur Folge, dass es bei Anwendung der gewöhnlichen Hilfsmittel kaum möglich ist, einen Trockenapparat, wie es manchmal erwünscht ist, durch mehrere Tage und Nächte ohne Unterbrechung in Betrieb zu erhalten, weil der Dampfentwickler stets nach einigen Stunden neues Speisewasser erhalten muss. Der durch die Fig. 69 versinnbildete Apparat, welchen ich vor etwa Jahresfrist erdacht und seither ausprobiert habe, ist geeignet, diese Schwierigkeit zu beheben, indem derselbe dem Dampfentwickler das nöthige Wasser nach Bedarf selbstthätig zuführt.