

mir ganz gut einen Fall denken, dass ein Explosivstoff eine Constante nahe an 0 habe und dass doch die Zersetzung bei erhöhten Temperaturen lange Zeitzwischenräume benötige. Andererseits kann man lange Zeit zu warten haben, ehe die Zersetzung eingeleitet ist; wenn sie aber einmal begonnen hat, mag sie sich rasch entwickeln.

Wenn wir berücksichtigen, dass, wie vorhin gezeigt,  $8\frac{1}{2}$  Minuten nötig sind, um

auf dem Reagenspapiere überhaupt keine Reaction oder nur eine solche erscheint, welche die erforderliche Schärfe der Reaction selbst nach stundenlangem Erwärmen nicht zeigt. Ein Gleches wird bei meiner Diphenyldiaminprobe der Fall sein, und die Gründe für diese Launen der Wärmeprobe sind schwer zu finden. Ich glaube, sie sind zum Theile dem physikalischen Zustande des Explosivstoffes zuzuschreiben, aber in sehr vielen

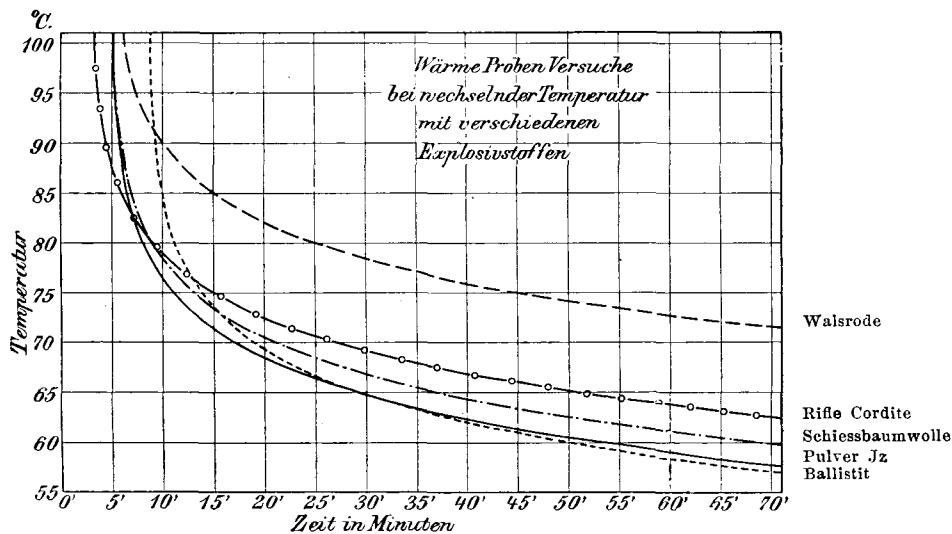


Fig. 77.

den Inhalt eines Probirröhrcchens auf  $70^{\circ}$  zu erwärmen, so mag es überraschend scheinen, dass die Constante mancher Pulver auf der graphischen Tabelle 5 Minuten und die von Schiessbaumwolle nur 3 Minuten ist. Dies ist aber der Thatsache zuzuschreiben, dass bei diesen die Zersetzung schon bei einer niedrigeren Temperatur als  $80^{\circ}$  beginnt. Der Werth eines Explosivstoffes für die Wärmeprobe wird deshalb um so geringer sein, je niedriger dessen Constante ist gegenüber der Zeit, welche erforderlich ist, um das Gleichgewicht zwischen der äusseren und inneren Temperatur des Probirröhrcchens herzustellen. Es wird deshalb nothwendig sein, eine Minimalgrenze für die Constante — etwa mit 5 Minuten — zu bestimmen, und zur Vermeidung grösserer Differenzen die Berechnung der Constante aus zwei Bestimmungen zu machen, welche um  $20^{\circ}$  von einander verschieden sind.

Ich glaube nicht, dass mit meiner Diphenyldiaminprobe allen Einwendungen begegnet werden kann, welche von Zeit zu Zeit gegen den Werth der Wärmeprobe als solche erhoben wurden. Diejenigen, welche solche Proben gut kennen, wissen, dass sehr verschiedene Resultate manchmal unter gleichen Bedingungen erhalten werden, dass häufig

Fällen wird die Behandlung des Explosivstoffes während der Erzeugung für sehr grosse Unterschiede verantwortlich sein. Die Wärmeprobe wird stets bis zu einem gewissen Grade eine empirische bleiben, aber der durch sie bisher erzielte wohlthätige Einfluss hat bewiesen, dass sie eine Nothwendigkeit ist.

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

Eine agricultur-analytische Studie von

Dr. Max Passon,

I. Assistent an der landwirtschaftlichen Versuchsstation für die Provinz Posen.

*Schluss von S. 244.*

Was nun den weiteren Punkt anbetrifft, dass bei den quantitativen Verhältnissen, wie sie Wagner angeordnet hat, es häufig vorkommt, dass die Citronensäuremenge nicht ausreicht, um alle Phosphorsäure, oder vielmehr alle Basen, die an Phosphorsäure und Kieselsäure gebunden im Thomasmehl gebunden sind, aufzulösen, so will ich auch hier wieder auf eine Arbeit von Dubbers<sup>4)</sup>

<sup>4)</sup> Über Citratlöslichkeit und Zusammensetzung der Thomasschlacken. Druck von Löber & Co., Frankfurt a. M. 1897.

verweisen, der in einer Reihe von Schlacken diese Beziehungen einer näheren Untersuchung unterwirft. Es würde hier zu weit führen, wollte ich alle Zahlen Dubber's hier anführen, doch auf eine Tabelle von 10 Mehlen will ich mit auszüglicher Kürze hier zurückgreifen. Er untersucht die Mehle auf ihren Gehalt an Phosphorsäure, Kieselsäure, Kalk, Eisenoxydul und Mangan und vier weitere noch auf Magnesia und Eisenoxyd und stellt, sich an Jensch anschliessend, auf Grund der gefundenen Werthe den Citronensäurebedarf fest, um Säuren als Basen in Lösung zu bringen, und setzt nun diesen Citronensäurebedarf in Beziehung zur Citratlöslichkeit der Phosphorsäure nicht nur nach einer  $\frac{1}{2}$  stündigen Rotation, sondern auch nach einer 3 bis 4 stündigen. Ich bringe seine Tabelle in der Reihenfolge, wie er sie auf Grund der wachsenden Citratlöslichkeit nach 3 bis 4 stündiger Rotation anordnet, und füge in letzter Rubrik, darauf zurückgreifend, dass Wagner 7 g freie Citronensäure auf 5 g Thomasmehl wirken lässt, das Verhältniss des von Dubbers gefundenen Citronensäurebedarfs (= 100) zu den 7 g Wagner's, somit eine aus dem Citronensäurebedarf und der von Wagner zugestandenen Menge herausgerechnete Citratlöslichkeit.

Tabelle VI.

No.	Citratlöslichkeit nach einer $\frac{1}{2}$ stündigen Rotation	Citratlöslichkeit nach einer 3 stündigen Rotation	Citronensäurebedarf g	Herausgerechnete Citratlöslichkeit aus dem Citronensäurebedarf u. der in Wagner's Lösung enthaltenen freien Citronensäure
13	68	73	8,75	80
15	82	85	8,22	85*
6	74	85	7,81	90**
4	79	87	8,13	86*
12	79	87	7,44	94
14	82	88	8,00	87,5*
2	80	90	7,03	99**
11	83	93	7,33	95*
5	86	98	6,29	(100)**
0	84	94	6,13	(100)**

„Aus dieser Zusammenstellung scheint, so sagt Dubbers, ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung (Basicität) der Schlacke, ihrer Citratlöslichkeit nach Wagner und ihrem Citronensäurebedarf deutlich hervorzugehen: je grösser der theoretische Citronensäureverbrauch sich berechnet, desto geringer ist im Allgemeinen die Löslichkeit nach Wagner; diese Beziehung ist zwar nicht vollkommen regelmässig vorhanden, aber doch unverkennbar.“

Wirft man einen Blick auf die letzte Spalte der Tabelle VI und vergleicht damit die Zahlen der nach 3 bis 4 stündiger Rotation erhaltenen Citratlöslichkeit, so findet

man, dass die mit einem Stern bezeichneten höchst wünschenswerth übereinstimmen; die mit zwei Sternen bezeichneten geben Abweichungen, zum Theil etwas grosse, immer aber ist die herausgerechnete Zahl höher als die gefundene; diese Abweichungen würden aber verminderd, wenn bei den Thomasmehlen auch Magnesia und Eisenoxyd festgestellt worden wäre; der Citronensäurebedarf würde alsdann höher sein, als angegeben und dementsprechend würden sich die Zahlen der letzten Spalte niedriger stellen, somit die herausgerechneten den gefundenen Werthen näher gerückt werden. Zwei Zahlen, die ohne Stern, obzwar alle Bestandtheile festgestellt sind, geben in der letzten Rubrik 7 Proc. mehr. Hier wären Controlen sehr erwünscht, wenn auch die Abweichungen in engeren Grenzen liegen als manche, die zwischen Vegetationsversuch und Citratlöslichkeit festgestellt sind.

Jedenfalls scheint es auch durch diese Betrachtungen als erwiesen, dass der von Wagner vorgeschlagene Gehalt an freier Citronensäure nicht ausreicht, um alle leicht löslichen Phosphate in Lösung zu bringen, am allerwenigsten nach einer halbstündigen Rotation.

Um nun einen Anhalt zu gewinnen, wie viel Citronensäure nöthig wäre, in einer einmaligen halbstündigen Rotation in Lösung zu bringen, und diese Verhältnisse einem näheren Studium zu unterziehen, zog ich ein Thomasmehl zur Untersuchung, dessen

Ges.  $P_2O_5 = 20,75$  Proc. }  
Ges. CaO = 55,20 - } 1:2,66 betrugten.

Ich liess auf 5 g dieses Thomasmehles, in  $\frac{1}{2} l$  gelöst, verschiedene Mengen Citronensäure einwirken und fand

Tabelle VII.

Citronensäure	Proc. $P_2O_5$	Proc. CaO	1:2,66
3,5 g lösten	9,55	und 27,28	25,40
7 - -	15,24	- 42,00	40,74
10,5 - -	16,96	- 43,08	45,11
14 - -	17,77	- 46,26	47,27
17,5 - -	18,12	- 48,70	48,20
21 - -	18,21	- 49,30	48,94
24,5 - -	18,38	- 49,40	48,89
28 - -	18,39	- 49,70	48,92
70 - -	20,40		

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass selbst 70 g Citronensäure in  $\frac{1}{2} l$ , als

) Das Verhältniss der Gesammtphosphorsäure zum Gesammtkalk ist, wie ich hier beiläufig bemerken will, 1:2,66. In die letzte Rubrik setzte ich die auf Grund dieses Verhältnisses aus der Phosphorsäure berechneten Mengen Kalk. Man sieht, dass die gefundenen und berechneten Mengen sich einander sehr nähern. Läge eine grössere Reihe von Analysen vor, so würden aller Voraussicht nach die Mittelwerthe eine gewünschte Übereinstimmung ergeben.

14 proc. Citronensäure, die zehnfache Menge wie in der Wagner'schen Lösung, noch nicht im Stande ist, in der Kälte und bei halbstündiger Rotation weder die gesammte Phosphorsäure noch den gesamten Kalk des Thomasmehles in Lösung zu bringen, anderseits soll noch, was zwar selbstverständlich ist, hervorgehoben werden, dass mit wachsender Menge Citronensäure auch grössere Mengen von Phosphorsäure und Kalk in Lösung gehen, dass aber bei 17,5, 21, 24,5 und 28 g Citronensäure eine gewisse Constantz der Löslichkeit von Phosphorsäure und Kalk eintreten, denn es werden doch von diesen sehr erheblich verschiedene Mengen des Lösungsmittels 18,12 bis 18,39 Proc. Phosphorsäure und 48,70 bis 49,70 Proc. Kalk gelöst.

Citratlöslich in dem Sinne, als Thomasmehlphosphorsäure von Citronen gelöst wird, sind diese grundverschiedenen Mengen alle; welcher dieser Werthe auch nur annähernd der Bodenlöslichkeit entspricht, das zu erforschen könnten nicht genug Vegetationsversuche mit den verschiedensten Bodenarten und unter den abweichendsten Bedingungen angestellt werden, wenn denn durchaus eine Citratlöslichkeit als Handelsbasis dienen soll.

Nach diesen Forschungen musste man zu der Annahme gedrängt werden, dass allgemein selbst sehr grosse Mengen Citronensäure nicht oder kaum im Stande wären, die gesammte Phosphorsäure der Thomasmehle in Lösung zu bringen, selbst bei andauernder Rotation. Dies trifft aber nur zu, wenn man die ganze Citronensäuremenge auf einmal auf das Thomasmehl wirken lässt, nicht hintereinander. Die Verhältnisse gestalten sich gänzlich anders, sowie man auf ein und dieselbe Menge Thomasmehl wiederholentlich Citronensäure oder Wagner'sche Lösung einwirken lässt, indem man die bei einer Rotation gesättigte Portion Lösung abfiltrirt und den Rest des Thomasmehles einer weiteren Einwirkung des Lösungsmittels aussetzt. Schon in der von Gerlach und mir veröffentlichten Arbeit (Chemzg. 1896, No. 11) sind drei Thomasmehle angeführt, bei denen es gelang, durch wiederholtes (3 bis 4 maliges) Auslaugen die gesammte Phosphorsäure derselben in Lösung zu bringen. Zur Bestätigung der damals beobachteten Thatsachen wiederholte ich den Versuch mit einem Thomasmehl, das 20,75 Proc. Gesammtphosphorsäure enthielt. Es wurden gelöst

in erster Rotation	15,26	Proc. Phosphorsäure
- zweiter	4,48	- - -
- dritter	1,20	- - -
	20,94	- - -

Der Fehler von nicht ganz 0,2 Proc. vertheilt sich auf drei Analysen und darf bei den

vielen Umständlichkeiten gerade dieser Arbeit nicht verwundern. Als Lösungsmittel wurde Wagner'sche Lösung angewandt, so dass hier nach die dreifache Menge schon genügte, um alle Phosphorsäure zu lösen. Derselbe Versuch wurde mit 1,4 Proc. freier Citronensäure wiederholt und ergab folgende Werthe:

gelöst in erster Rotation	15,31	Proc. Phosphorsäure
- zweiter	4,52	- - -
- dritter	0,98	- - -
	20,81	- - -

Die beiden Versuche stimmen wünschenswerth überein, auch geht aus dem zweiten Versuch hervor, dass bei einer Einwirkung hintereinander schon die dreifache Menge freier Citronensäure, wie bei der Wagner'schen Lösung alle Phosphorsäure löst, als 21 g, während nach den Versuchen von verschiedenen Mengen Citronensäure (Tabelle VII) nur einmal einwirkend 21 g nicht 20,8 Proc., sondern nur 18,2 Proc. Phosphorsäure aus demselben Thomasmehl auflösten.

Da die Wirkung der Citronensäure hintereinander eine so auffallend bessere war, so wiederholte ich denselben Versuch mit demselben Thomasmehl noch einmal, wandte aber statt 1,4 Proc. freie Citronensäure halb so starke, also 0,7 proc. an. Es ergab:

erste Rotation	9,55	Proc. Phosphorsäure
zweite	7,39	- - -
dritte	2,56	- - -
vierte	1,05	- - -
	20,55	- - -

Auch von 0,7 proc. Citronensäure wurde alle Phosphorsäure gelöst, nur musste eine viermalige Rotation angewendet werden. Insgesamt wirkten bei diesem Versuch auf 5 g Thomasmehl nur 14 g Citronensäure nach einander ein und lösten 20,55 Proc. Phosphorsäure, während 14 g auf einmal einwirkend nur 17,77 Proc. Phosphorsäure zu lösen vermochten. Es ist also offenbar, dass je dünner die Lösung, desto weniger braucht man von ihr insgesamt, aber wohlgerne hinter einander angewandt, um die gesammte Phosphorsäure unverfälschter Thomasmehle aufzulösen. Und es leuchtet nach allen diesen Resultaten ohne Weiteres ein, dass noch dünneren Lösungen verhältnismässig noch besser wirken würden, und nur in dieser Richtung sind die Wege zu finden, um den Nachweis zu erbringen, dass der theoretisch herausgerechnete Citronensäurebedarf auch wirklich (als untere Grenze) genügt, um alle Phosphorsäure in Lösung zu bringen; man müsste eben mit ganz dünnen Lösungen andauernd arbeiten.

Und fragen wir uns, welcher Fall wohl in der Natur eintrifft bei der Bodenlöslichkeit der Phosphate, so kann man wohl ohne

Weiteres sagen, der letztere, d. h. nicht eine bestimmte Menge irgend welcher Lösungsreagentien im Boden sind es, die mit einem Mal auf das Thomasmehl im Boden aufschliessend wirken, sondern die leichten Säuren der Pflanzenwurzeln, die immerwährend sich neu bilden, und der Bodengahre, sowie die vom Regenwasser mitgeführten atmosphärischen Lösungsmittel, wie besonders auch die Kohlensäure sind es, die nach und nach in monate- und jahrelanger Arbeit langsam lösend auf die Thomas-Phosphate einwirken und sie in die für die Pflanzen verdauliche Modification überführen. Und nicht ein bestimmter Bruchtheil der Thomasmehlphosphorsäure ist es, der da trotz aller Vegetationsversuche sicherlich zur Geltung gelangt, sondern ihre Gesammtphosphorsäure, wenn auch freilich nicht in wenigen Tagen oder Wochen oder Monaten der Dauer eines Vegetationsversuchs, wie die Superphosphatphosphorsäure, aber gewiss doch in Monaten, selbst wenn sich auch die Wirkung auf zwei oder drei Jahre vertheilen sollte.

Und ist wirklich, was in dünner Citronensäure löslich ist, auch von Pflanzen assimilirbar, dann ist, beiläufig bemerkt, die Thomasphosphorsäure gegenüber der Superphosphatphosphorsäure sehr preiswerth; sie dürfte nach kaufmännischer Rechnung nur soviel billiger sein, als durch ihre langsamere Wirkung ein Zinsverlust des in ihr angelegten Capitals eintritt, wenn man andererseits nicht wieder gerade diese langsamere Wirkung als besonderen Vorzug auffassen will. Da nun die Superphosphatphosphorsäure nach kurzer Zeit im Boden die citratlösliche Modification annimmt, so hiesse es zu sehr auf die Arbeitsleistung der Bodenreagentien verzichten, wollte man dieser wasserlöslichen Phosphorsäure gar zu sehr den Vorzug geben vor der Thomasmehlphosphorsäure. Nur da, wo es sich darum handelt, junge Pflanzen mit Phosphorsäure kräftig zu unterstützen, gebürt ihr sicherlich der Vorzug.

Da nun aus allem Vorgesagten hervorgeht, dass bei wiederholter Rotation durch Wagner'sche Lösung alle Phosphorsäure den normalen Thomasmehlen entzogen werden kann, so bringe ich noch eine Reihe von Versuchen, durch die erwiesen wird, dass sich aus den Thomasmehlen, selbst aus denen von sogenannter schlechter Citratlöslichkeit, die gesammte Phosphorsäure direct auswaschen lässt mittels Wagner'scher Lösung. Es wurde in der Weise operirt, dass 2 g Thomasmehl mit 25 cc der verdünnten Wagner'schen Lösung immer wieder im Becher decantirt wurden, dann etwa nach je 10 Minuten die Lösung durch ein quantitatives

Filter abgegossen wurde, und diese Operation wurde solange fortgesetzt, bis im Filtrat mit Molybdänlösung keine oder nur noch Spuren von Phosphorsäure nachzuweisen war. Es war vorauszusetzen, dass falls nicht alle Phosphorsäure citratlöslich war, dann noch der citratunlösliche Theil derselben im Rückstand gefunden werden musste, es wurde daher jedesmal die Gesammtphosphorsäure des Rückstandes bestimmt. Ich bitte in folgender Tabelle VIII die beiden letzten Rubriken der in Wagner's Lösung unlöslichen Phosphorsäuremengen besonders nicht zu übersehen.

Tabelle VIII.

No.	Ges. $P_2O_5$ Proc.	Nach Wagner's Methode lösli. $P_2O_5$ Proc.	Nach Wagner's Methode un- lösli. $P_2O_5$ Proc.	In Wagner's Lösung unlösliche $P_2O_5$ Proc.
1	20,75	15,26	5,49	—
2	20,86	17,02	3,84	—
3	18,02	16,15	1,87	0,04
4	17,74	14,05	3,69	0,06
5	16,45	12,34	4,11	0,04
6	19,71	16,24	3,47	0,03
7	18,69	16,91	1,78	0,04
8	18,85	17,02	1,83	—
9	24,38	17,61	6,77	0,13
10	20,13	9,60	10,53	0,33

Man wird mir hier zunächst den Einwurf machen, dass ich bedeutend grössere Mengen Wagner'scher Lösung angewandt habe, und dass dadurch ganz andere Verhältnisse geschaffen werden, aber man wird doch anerkennen müssen, dass es grundsätzlich richtiger ist, mit einem Ueberschuss des Lösungsmittels zu arbeiten als mit offenbar nicht ausreichender Menge, und kein Mensch würde eine Methode anerkennen, die z. B. zur Bestimmung der ganz besonders leicht löslichen Phosphorsäure der Superphosphate vorschläge, Superphosphat mit einer ganz ungenügenden Menge Wasser auszuziehen, ein Fall, der freilich bei dem enorm leicht löslichen Monocalciumphosphat sich in die Praxis garnicht übersetzen liesse, doch ist es wohl nicht von Belang, nach einem anderen und passenderen Beispiel zu suchen.

Doch kehren wir nach diesem Einwurf zu unserer Tabelle zurück. Wir sehen in den beiden letzten Spalten zwei Reihen von Zahlen, die von einander ganz beträchtlich abweichen und die doch beide mit Wagner'scher Lösung erhalten sind. Die vordere Spalte gibt den Procentsatz der Phosphorsäure von verschiedenen Thomasmehlen an, der nach der Wagner'schen Methode (also  $\frac{1}{2} l$  verdünnte Wagner-Lösung und  $\frac{1}{2}$  stündige Schüttezeit) unlöslich bleibt, die folgende Spalte denjenigen Procentsatz,

der nach Aufgabe dieser beiden Bedingungen in überschüssiger Wagner-Lösung unlöslich bleibt.

Prägen wir uns diese so verschiedenen Werthe ins Gedächtniss, und kehren wir zu den hier schon einmal erwähnten Worten Wagner's zurück: „Das Thomasmehl muss gehandelt werden nach seinem Gehalt an Gesammtphosphorsäure, 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.“

Es ist wohl ganz selbstverständlich, dass Wagner unter der in Citrat unlöslichen Phosphorsäure denjenigen Theil meint, der nach seiner Methode unlöslich bleibt; und gegen diesen an sich ausgezeichneten Grundgedanken liesse sich ja auch absolut nichts einwenden, falls dieser unlösliche Rest der Phosphorsäure tatsächlich in dem von ihm angegebenen Lösungsreagens nicht mehr in Lösung ginge, dies trifft aber, wie wiederholentlich erwiesen, keineswegs zu; im Gegentheil, der ganze, oder doch fast der ganze Rest dieser Phosphorsäure wird von seiner Lösung aufgenommen.

Nun ist man berechtigt, die Frage aufzuwerfen: Ist es richtig, diesen Theil der Phosphorsäure, der doch von Wagner's Lösung aufgenommen wird, als citrat-unlöslich hinzustellen, und ausserhalb der Preisberechnung zu lassen? Muss man diese Frage verneinen und erklärt es als nicht richtig, dass ein grosser, oft sehr grosser Theil von doch leicht löslicher Phosphorsäure bei der Preisregulirung ausser Acht gelassen werden soll, so ist die ganze Vereinbarung der Beschlüsse vom 2. Mai 1895 nicht länger aufrecht zu erhalten, und die Handelsbasis, nach der seitdem die Thomasmehle gehandelt werden, ist zu verwerfen.

Wir wollen zugeben, dass die Beziehungen zwischen Citratlöslichkeit und Wirksamkeit der Thomasmehle, welche Wagner durch seine nahezu klassischen Arbeiten entdeckt hat, in aller Strenge zutreffen, und auch weiterhin auch von anderen noch erhärtet werden, so dürfen diese Thatsachen auch von der Handelswelt sicherlich nicht ausser Acht gelassen werden, und dürfte dieser Theil der Phosphorsäure, der nach einer Methode wie die Wagner'sche ermittelt, sich vollständig mit dem Wirkungswert des ersten Jahres deckt, gewiss auf

einen Vorzugspreis Anspruch erheben, jedoch darf der Rest keineswegs vernachlässigt werden, da in diesem Theil der Phosphorsäure diejenige zu suchen ist, welche die nicht zu erkennende Nachwirkung der Thomasmehle zur Folge hat. Dieser Theil der Phosphorsäure musste im Preise der andern nur so viel nachstehen, als etwa ein zweijähriger Zinsverlust ihn herabdrückt.

Eine derartige Preisregelung würde keineswegs eine Übervorteilung des consumirenden Landwirths bedeuten, ihm würde in der That für sein Geld geliefert, was diesem Geldwerth wirklich entspricht, andererseits wäre für den Fabrikanten eine grössere Stäte und Sicherheit dieses Handels erreicht. Greifen wir, um ein Beispiel anzuführen, etwa das Thomasmehl No. 10 der letzten Tabelle heraus. Dasselbe enthält 20,13 Proc. Gesammtphosphorsäure; davon werden nach dem jetzigen Handelsmodus nur 9,60 Proc. als citratlösliche Phosphorsäure bezahlt, während 10,53 Proc. ausser Rechnung gelassen werden, also die grössere Hälfte, die sicherlich doch, da sie bis auf ganz geringe Mengen in Wagner's Lösung löslich ist, voraussichtlich eine sehr günstige Nachwirkung zeigen würde. Würde dieser Theil der Phosphorsäure auch nur mit 10 Pfg. für das Pfund bezahlt, so wäre der Doppelcentner 2,10 Mark mehr werth, ein Gegenstand, der für den Fabrikanten wohl nicht zu unterschätzen ist.

Wenn nun der jetzige Modus der Handelsbasis als bedenklich bei Seite zu schieben ist, wie einen anderen finden? Fassen wir den ersten Theil von Wagner's hier bereits zweimal erwähnten Worten ins Auge, so finden wir schon eine Antwort, die gewiss annehmbar ist:

„Das Thomasmehl muss gehandelt werden nach seinem Gehalt an Gesammtphosphorsäure und diese muss bezahlt werden nach Maassgabe ihres Löslichkeitsgrades.“

Hier entsteht nur die eine aber sehr grosse Schwierigkeit, welcher Löslichkeitsgrad angenommen werden soll, man könnte bei Wagner'scher Lösung bleiben, oder  $\frac{1}{10}$  n. Monoalkalicitrat annehmen oder 1,5 Proc. freie Citronensäure ohne Vernachlässigung des Restes. Doch alle diese Methoden würden uns nicht viel weiter bringen und die Handelscontrole erleichtern. Besser daher, glaube ich, wäre es, wenn man wie früher die Gesammtphosphorsäure als alleinige Handelsbasis einführt und einen gewissen Löslichkeitsfactor, der den Preis der Thomasmehle in gewissen Grenzen verschieben könnte, um dem reellen Werth der Waare

möglichst nahe zu kommen. Dieser Löslichkeitsfactor brauchte natürlich nicht mit peinlichster Genauigkeit festgestellt zu werden, sondern etwa in Sprüngen von 5 zu 5 Proc. An Stelle der alten Feinmehlgarantie träte dieser Löslichkeitsfactor. Welches Reagens, um diesen zu ermitteln, am brauchbarsten wäre, darüber möchte eine vereinte Commission aller Interessenten sich einigen, ebenfalls über die Höhe der festzusetzenden Preise und die Höhe der durch den Factor zulässenden Verschiebungen.

Da es nun auf eine scharfe Feststellung des Löslichkeitsfactors nicht ankäme, so möchte ich hier nicht unerwähnt lassen die Thatache, die ich in Heft 3 dieser Zeitschrift constatirte, nämlich, dass die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure<sup>6)</sup> im Thomasmehl sich verhält wie die Gesammtcitratlöslichkeit des Thomasmehles; es wäre die dort vorgeschlagene Untersuchungsmethode, die Gesammtcitratlöslichkeit festzustellen, eine nennenswerthe Arbeitserleichterung. Man könnte den Citratlöslichkeitsfactor also so feststellen, dass man 5 g Thomasmehl mit 1,5 Proc. freier Citronensäure in  $\frac{1}{2}$  l eine Stunde rotiren lässt, alsdann den nicht gelösten Theil durch den Goochiegel filtrirt, auf der Wärmlatte trocknet und aus der Gewichtszunahme das Ungelöste und somit den Löslichkeitsfactor ermittelte.

Allein eine auch auf solchen Grundsätzen aufgebaute Handelsbasis wäre nur ein Aus hilfsmittel, das nur so lange beibehalten werden dürfte, bis eine bessere Handelsgrundlage für alle Phosphate gefunden ist. Darin dass die Wagner'sche Methode und auch die hier vorgeschlagenen anderen Modifizierungen nur für Thomasmehle allein Geltung haben sollen, nicht auch für Knochenmehle und andere Phosphate, lässt nicht den Gedanken von der Hand weisen, dass sie als Werthmesser für Phosphate nur sehr mangelhaft sind; und es muss eins der nächsten Ziele der Agriculturchemie sein, einen anderen Werthmesser ausfindig zu machen, der nicht nur für eine Klasse von Düngemitteln Geltung haben soll, sondern allgemein für alle, also ein Reagens, welches die Phosphate alle nach Maassgabe ihrer Verdaulichkeit durch die Pflanzen in verschiedenstem Maasse löst, die wirksamen in reichlicher Menge, die unwirksamen aber ungelöst lässt, so eine Art Verdauungsflüssigkeit.

Das eingehendste Studium der im Boden wirkenden lösenden Kräfte ist hierbei Voraussetzung. Viel ist noch zu thun und

<sup>6)</sup> und wie aus Tabelle VII dieser Arbeit unverkennbar hervorgeht, auch der Kalk.

harte Arbeit aufzuwenden, bis alle Räthsel der Phosphorsäureassimilirbarkeit in allen Einzelheiten in voller Klarheit vor uns liegen, doch hoffen wir, dass es auch hier der vorwärtsstrebenden Wissenschaft gelingen wird, das vorgesteckte Ziel zu erreichen.

### Über die Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten.

(Antwort von Henri Lasne an Herrn Dr. von Grueber.)

Mit Erstaunen habe ich in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ im 24. Heft vom 15. Dec. 1896 den Artikel gelesen, den ich nun hier beantworte.

Herr Dr. von Grueber sagt, dass er zur Zeit des Chemikercongresses in Paris die Glaser'sche Methode als die beste und praktischste empfahl, dass er aber seitdem eine bessere gefunden hätte, die er nun beschreibt.

Diese Methode lässt er nun drucken, ohne jegliche Rücksicht auf meine früheren Arbeiten. Die von ihm vorgenommenen Veränderungen sind nicht glücklich gewählt.

Das Phosphat wird mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdampft und dann wird der Rückstand wieder mit Salzsäure behandelt. Dieses ist nothwendig, um die Kieselsäure unlöslich zu machen und um das Fluor zu entfernen. Gewöhnlich behandle ich 5 g Substanz, die ich nach dem Eindampfen zur Trockne in 75 cc 10 proc. Salzsäure auflöse. Man erwärmt wenigstens  $\frac{1}{2}$  Stunde gegen 100°. Von dem Filtrat, das man zu einem bestimmten Volumen ergänzt, nimmt man einen aliquoten Theil zur Bestimmung der Thonerde.

Das durch den Verfasser angegebene Volumen, das gleich 0,5 g ist, scheint mir zu gering zu sein für die gewöhnlichen Phosphate, die weniger als 2 Proc. Thonerde enthalten. Zur Bestimmung nehme ich gewöhnlich 1 g, indem ich zuerst die 5 g Substanz in 500 cc auflöse; von diesen werden 125 cc durch Natronlauge behandelt, und indem ich 100 cc davon nehme, operire ich mit 1 g. Für solche Phosphate, die sehr wenig Thonerde enthalten, wie z.B. die Kreidephosphate und die Phosphate aus Algier, ist es sogar nöthig mit grösseren Mengen zu operiren.

Man behandelt diese Lösung mit einem Überschuss von Natronlauge (ich nehme für 125 cc der Lösung 5 g reines Natron). Natriumphosphat muss aber der Natronlauge