

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 zuzulassenden Verschiebungen.

Da es nun auf eine scharfe Feststellung des Löslichkeitsfactors nicht ankäme, so möchte ich hier nicht unerwähnt lassen die Thatsache, die ich in Heft 3 dieser Zeitschrift constatirte, nämlich, dass die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure<sup>6)</sup> im Thomasmehl sich verhält wie die Gesamtcitratlöslichkeit des Thomasmehles; es wäre die dort vorgeschlagene Untersuchungsmethode, die Gesamtcitratlöslichkeit 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 Goochtiiegel filtrirt, auf der Wärmplatte trocknet und aus der Gewichtszunahme das Ungelöste und somit den Löslichkeitsfactor ermittelte.

Allein eine auch auf solchen Grundsätzen aufgebaute Handelsbasis wäre nur ein Aushilfsmittel, 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 Modificationen 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

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 vorwärtstrebenden 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. Hefte 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 10proc. 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

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

zugefügt werden, um alle Basen in Phosphate zu verwandeln (1 bis 2 g reines Natriumbiphosphat). Wird dieses vernachlässigt, so bildet sich ein unlösliches Calciumaluminat, und somit geht ein Theil der Thonerde für die Bestimmung verloren; dagegen löst sich ein Theil des Kalkes auf und somit wird der ganze Verdienst der Methode annullirt. Der Verfasser beachtet diese Vorichtsmaassregel nicht, die um so wichtiger ist, je reicher die Phosphate an Carbonaten sind. Hätte er aber in seinen synthetischen Versuchen Calciumcarbonat beigegeben, so würde er sich von der Richtigkeit dieser Behauptung überzeugt haben.

Die Behandlung durch die Natronlauge muss in einem metallenen Gefässe geschehen (Nickel z. B.), und das Gemisch soll mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde gegen  $100^{\circ}$  erwärmt werden; ich anempfehle eine Stunde.

Mit Unrecht wendet der Verfasser Glas an, das ja angegriffen wird, und wahrscheinlich um diesen Übelstand zu verringern, verkürzt er die Zeit auf 10 Minuten; unter diesen Umständen muss man aber befürchten, dass die Reaction nicht vollständig sei.

Nach dem Erkalten wird die Lösung in eine graduirte Flasche gegossen; man füllt bis zur Marke auf, giesst die Flüssigkeit auf ein trockenes Filter und nimmt einen aliquoten Theil des Filtrates.

Gewöhnlich verwende ich 250 cc, von denen ich 200 cc nehme, so dass ich mit 1 g Substanz operire. Der Flüssigkeit wird nun etwas Natriumphosphat beigegeben, welches keinen Niederschlag hervorrufen soll, wenn das früher zugegebene Quantum genügend war. Nun werden 3 bis 4 g Chlorammonium zugegeben, und der anfangs entstehende Niederschlag wird in HCl gelöst; zuletzt wird noch mit Vorsicht verdünntes Ammoniak zugegeben, so dass die erwärmte Flüssigkeit nur einen schwachen Geruch ausbreitet. Man erhitzt zum Sieden, der Niederschlag ist vollständig. Nun wird sogleich filtrirt, wobei man aber den klaren Theil decantirt, denn ist einmal der Niederschlag auf dem Filter, so geht die Filtration sehr langsam vor sich. Mit einem Wasserstrahl wäscht man den Hals der graduirten Flasche aus, da an den Wänden immer etwas Thonerde haften bleibt; dann wird das ausgetropfte Filter wieder auf die graduirte Flasche gebracht und 2 bis 3 mal mit verdünnter 10proc. Salzsäure aufgefüllt, um den Niederschlag wieder aufzulösen, was sehr rasch geht (sogar in der Kälte). Das Filter ist in einigen Augenblicken gewaschen.

Dagegen beendet Herr Dr. von Grueber das Auswaschen des Niederschlages auf dem

Filter (was viel Zeit braucht), dann wird er getrocknet, geglüht, gewogen und als reines neutrales Aluminiumphosphat berechnet, was absolut falsch ist. Versuche, die ich während mehr wie zwei Jahre anstellte, erlauben mir dieses mit der grössten Sicherheit zu behaupten. Erstens ist die Zusammensetzung des durch Ammoniak gefällten Aluminiumphosphates immer basisch, sogar bei Anwesenheit von überschüssigem Ammoniumphosphat (das der Verfasser übrigens gar nicht beifügt.) Andererseits reisst der Niederschlag, der aus einer Natronsalze enthaltenden Flüssigkeit gefällt wird, eine beträchtliche Menge dieser letzteren in Form von Phosphaten mit, und keine Methode so wenig als das genannte Auswaschen bringen sie heraus. Dieses Übergewicht kann über 10 Proc. betragen. Der erhaltene Niederschlag erträgt die Hitze des Gebläses nicht, ohne zu schmelzen, während das reine Aluminiumphosphat vollständig unschmelzbar ist.

Diese zwei Nachtheile sind entgegengesetzter Wirkung und können sich theilweise aufheben. Dieser Fall ist wahrscheinlich dem Verfasser passirt. Deshalb ist eine zweite Fällung nothwendig, diese geschieht in Abwesenheit der alkalischen Salze und in solchen Verhältnissen, dass man ein neutrales Phosphat erhält; es ist dies für mich der Gegenstand langer Studien gewesen.

Man kann die Fällung vermittels Ammoniak, Ammoniumacetat, oder Ammoniumhyposulfit vornehmen; ich ziehe das letztere vor, denn es gibt einen körnigen Niederschlag, der sich sehr leicht filtriren und auswaschen lässt;  $\frac{1}{2}$  Stunde Siedens genügt, um eine vollständige Fällung zu erhalten, was viel rascher geht als mit reiner Thonerde.

Um das neutrale Phosphat genau zu erhalten, habe ich folgende Bedingungen fixirt: der Lösung werden zuerst 3,5 cc einer 10proc. Ammoniumphosphatlösung beigegefügt, dann wird dieselbe möglichst genau neutralisirt; man löst die anfangs entstandene Trübung in einigen Tropfen HCl, die mit Vorsicht zugegeben werden; nun wird bis zur Marke (250 cc) aufgefüllt und zuletzt noch 1,5 bis 2 g Ammoniumhyposulfit zugegeben; man lässt die Flüssigkeit mit aufgedecktem Trichter  $\frac{1}{2}$  Stunde sieden und schliesslich gibt man noch 4 bis 5 Tropfen Ammoniumacetat hinzu, diese letzte Vorsicht ist indessen nicht nöthig.

Der so erhaltene Niederschlag ist nun genau neutrales Aluminiumphosphat. In 250 cc kann sich der Gehalt an Ammoniumphosphat (zu 54 Proc.  $P_2O_5$ ) von 0,2 bis 0,5 g ändern ohne dass die Zusammensetzung geändert wird; unterhalb und oberhalb dieser

Grenzen ändert sich die Zusammensetzung mit ziemlicher Schnelligkeit, um basisch oder sauer zu werden; man sieht aber, dass man bei Anwendung von 0,35 g eine genügend breite Sicherheitsgrenze hat, um jegliche Fehler zu vermeiden.

Der Niederschlag wird mit Leichtigkeit gewaschen. Man glüht zuletzt vor dem Gebläse, denn das Aluminiumphosphat hält eine letzte Spur  $H_2O$  mit grosser Energie zurück. Das Gewicht des Niederschlages mit 0,418 multiplicirt, gibt uns das Gewicht der Thonerde.

Diese Methode ist verhältnissmässig rasch, und es kann die Bestimmung in einem Tage beendet werden; die Methode ist von absoluter Genauigkeit, was ich in zahlreichen synthetischen Versuchen bewiesen habe.

Da ich aber hier nicht in alle Einzelheiten eintreten kann, bitte ich meine Abhandlung zu lesen, die im Januar und Februar 1896 im „Bulletin de la Société chimique de Paris“ erschien.

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

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

Durch meine Beziehung als langjähriger Mitarbeiter der Zeitschrift für angewandte Chemie erhielt ich soeben Kenntniss von Ihnen im Stile eines offenen Briefes an mich geschriebenen Artikel. Gestatten Sie, dass ich sofort antworte. Ich hätte nicht versäumt, Ihre früheren Arbeiten bei meiner Publication anzuziehen, wenn ich dieselben gekannt hätte, ebenso bestimmt kann ich Ihnen die Versicherung geben, dass ich vor der Eröffnung des Congresses mit mehreren Mitgliedern über die Publication meiner Arbeit sprach, die ich aber unterliess, weil dieselbe mir noch nicht reif zu sein schien und ich keinen verfehlten Versuch machen wollte, das Gute durch das Bessere zu ersetzen. Ich stehe deshalb auch keinen Augenblick an, rückhaltslos Ihre Priorität in dieser Sache durch Ihre Publication vom 1. Juli 1895 in den „Comptes rendus de l'Académie des Sciences“ anzuerkennen, da ich zu dieser Zeit kaum an die Nothwendigkeit einer neuen Methode dachte. Erst das abnormale Verhalten verschiedener Floridaphosphate betreffs des Zurückgehens der daraus hergestellten Superphosphate erregte in mir den Wunsch, nicht nur die Sesquioxyde, sondern den Einzelgehalt an Eisen und Thonerde zu bestimmen, da mir auch heute noch

scheinen will, dass man Unrecht thut, dem Eisen allein und unter allen Umständen die Schuld für die Fabrikationsschwierigkeiten zuzumessen.

Auch mich hat die ganze Frage der Bestimmung der Sesquioxyde, seitdem die Verarbeitung der Mineralphosphate in den Vordergrund trat, lebhaft interessirt, was ich schon i. J. 1883 durch ein Rundschreiben an die interessirten Kreise documentirte und Vorschläge anbahnte, um die sog. conventionelle Methode, die auf der Ausfällung der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Auflösung der phosphorsauren Erden durch Zusatz von Essigsäure bestand, aus dem Wege zu räumen, da dieselbe oft um 50 Proc. falsche Resultate ergab. Demgegenüber erschienen die Glaser'sche Methode, die im Rahmen der Latitude und jedenfalls richtig gehandhabt übereinstimmende und zuverlässige Resultate über den Gehalt an Sesquioxyden ergab, wahrhaft epochemachend, und man wird mein lebhaftes Bedauern begreifen, als dieselbe auf dem internationalen Congress zu Brüssel als unbrauchbar hingestellt wurde. Aus diesem Grunde entschloss ich mich, als ich in letzter Stunde zu dem Pariser Congress delegirt wurde, dort die Methode von Glaser zu vertheidigen, da man sich bereits in England und Amerika nach ihr als maassgebend für die Abschlüsse in Phosphaten gewöhnt hatte, obwohl die Verbesserung durch die Einzelbestimmung von Eisen und Thonerde von mir bereits durchgeprobt war, ich glaubte aber, dem Handel nichts, das nicht allseitig oder wenigstens vielseitig anerkannt war, anbieten zu dürfen, da derselbe Neuerungen ungern aufnimmt und durch sie beunruhigt wird. Hätte ich vor dem Congress Ihre Publicationen in den Comptes rendus gekannt, so würde ich nicht verfehlt haben, Ihre Methode als die zuverlässigere und correcter die Anforderungen erfüllende hinzustellen. Die Abweichungen, welche die von mir publicirte Methode von der Ihrigen zeigt, werde ich gewissenhaft prüfen und später an dieser Stelle darauf zurückkommen. Der vorliegende Fall zeigt deutlich, ein wie glücklicher Griff der Vorschlag des Herrn D. Sidersky war, dass der Congress eine Zusammenstellung der in sämtlichen Ländern üblichen Methoden für die Handelsanalysen herausgeben möchte, wozu sich Sidersky die Unterstützung von Herrn Dr. Cluss und mir ausbat. Da der Congress die Abfassung der Broschüre bewilligte, zweifle ich nicht, dass manches Goldkorn, wie das von Ihnen, Herr Lasne, rechtzeitig dadurch seine internationale Prägung erhält.