

schlag des Phenolphthaleins tritt ein, wenn alles Hydroxyd und Silicat neutralisiert und das Carbonat in Bicarbonat umgewandelt ist; bei Methylorange geschieht der Umschlag nach der Neutralisation des gesamten Alkalies.

Eine Mischung von Silicat und Sulfid oder Silicat, Sulfid und Carbonat ist nicht mit Phenolphthalein, wohl aber genau mit Methylorange titrbar.

Eine Mischung von Silicat, Sulfid, Carbonat und Hydroxyd liefert mit Phenolphthalein Resultate, die mit den theoretisch verlangten bis auf  $\frac{1}{10}$  ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl übereinstimmen. Der Umschlag in farblos tritt ein, wenn  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{NaOH}$  vollständig neutralisiert und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  in  $\text{NaHCO}_3$  resp.  $\text{NaHS}$  übergegangen ist. Der Umschlag des Methylorange tritt genau ein, wenn alles Alkali neutralisiert worden ist.

Diese Thatsachen finden ihre Anwendung in dem Analysengange der Zellstoff-Schmelzsoda, wie er im Obigen beschrieben ist.

Dieselbe Wirkung auf die Titration des Silicates wie das Ätznatron, aus dem bei der Titirung Chlornatrium entsteht, besitzt auch das Chlornatrium, wenn es von vornherein zugesetzt wird. Die bei der Titration von Natriumsilicat auftretende Ungenauigkeit beruht auf dem Verhalten der Kieselsäure. Eine Alkalisilicatlösung ist hydrolytisch gespalten in Alkalihydrat und colloïdale Kieselsäure, welche letztere als Säure auf Phenolphthalein wirkt. Bei Gegenwart einer genügenden Menge Chlornatrium wird die Kieselsäure ausgesalzen, d. h. in eine Form übergeführt, in welcher sie nicht mehr als Säure auf Phenolphthalein wirkt.

Die Ungenauigkeit der Titration von Natriumcarbonat mit Phenolphthalein wird erhöht durch eine zu starke Concentration der Lösung. Das Natriumcarbonat kann jedoch mit einer für technische Analysen ausreichenden Genauigkeit mittels Phenolphthalein titriert werden, wenn gleichzeitig eine genügende Menge von Chlornatrium oder aber von Ätznatron, aus dem ja beim Titiren zunächst  $\text{NaCl}$  entsteht, vorhanden ist, und zwar dann, wenn auf 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mindestens 1,75 Mol.  $\text{NaCl}$  kommt, vorausgesetzt, dass die Concentration höchstens 1 Gramm-Molekel der Natriumsalze (alles als Chlornatrium berechnet) im Liter ist. Bei dieser Concentration ist das Natriumchlorid ohne Einwirkung auf die Bestimmung des Schwefelnatriums durch Titration mit Salzsäure und Phenolphthalein und Methylorange als Indicatoren.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

## Ein Vorschlag zur Umgestaltung und Vereinfachung der Phosphatanalyse.

Von Max Passon.

Bei den meisten der jetzt üblichen Analysirmethoden kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, dass dieselben mehr oder minder einer gewissen Willkürlichkeit nicht entbehren, deren Grund darin zu suchen ist, dass man sich daran gewöhnt hat, zur Einwaage immer ganze Gramme, ein Vielfaches derselben, und in wenigen Fällen auch einfache Bruchtheile derselben zu nehmen. Ich will des Beispiels halber nur auf die Phosphatanalyse, wie sie in Düngerfabriken, landwirthschaftlichen Versuchsstationen und Handelslaboratorien üblich ist, näher eingehen.

Da ist die Vorschrift bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure, man wäge 20 g Superphosphat in eine 1 Liter-schüttelflasche u. s. w.; bei der Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Thomas-schlacken, man wäge 10 g Thomasmehl, bei Knochenmehlen und Rohphosphaten 5 g Substanz in einen  $\frac{1}{2}$  Literkochkolben u. s. w.; bei der Bestimmung der citronensäure-löslichen Phosphorsäure, man wäge 5 g in eine  $\frac{1}{2}$  Liter-schüttelflasche und schüttele mit 2 proc. Citronensäurelösung aus, u. s. w.

Die Folge dieser Vorschriften ist, dass man die in Milligrammen gefundene Menge pyrophosphorsaurer Magnesia mit dem Factor 0,64 oder 1,28 multipliciren muss, je nach der zur Bestimmung angewandten Menge, um die Procentualzahl zu erhalten, oder dass man, was bequemer ist, aus Tabellen die Procentualzahl heraussucht, wobei man bald den in der Tabelle stehenden Werth entweder direct nimmt oder erst denselben noch mit einer einfachen Zahl multipliciren oder dividiren muss.

Es scheint mir erheblich einfacher zu sein, wenn man den Factor für die Procentualzahl der Phosphorsäure, nicht bei der Schlusswägung zur Anwendung bringt, sondern ihn in die Einwaage hinein verlegt, wobei dann jedes gefundene Milligram pyrophosphorsaurer Magnesia = 0,1 Proc. Phosphorsäure bedeutet, man braucht dann nur hinter die zweite Decimale der gefundenen Zahl ein Komma zu setzen, dann zeigt die Waage direct den Prozentgehalt des untersuchten Düngemittels an.

Die Vorschrift für die Superphosphatanalyse erfährt dann nur die einfache Änderung, dass man anstatt 20 g 12,8 g zur Einwaage nimmt.

Ich habe erhalten:

		I. nach der üblichen Methode Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	II. nach der neuen Methode Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
bei			
Superphosphat	No. 1	17,88	17,77
-	- 2	18,03	17,86
-	- 3	18,28	18,22
-	- 4	18,38	18,32
-	- 5	18,00	18,02
Ammoniak-Superphosphat	- 6	12,36	12,38

Für die Untersuchung auf Gesammtphosphorsäure würde die alleinige Vorschrift gelten: Man wäge 6,4 g Knochenmehl, Thomasmehl, oder was sonst untersucht werden soll, in einen  $\frac{1}{2}$  Literkochkolben ein u. s. w. Auch hier bedeutet dann jedes Milligramm gewogener pyrophosphorsaurer Magnesia = 0,1 Proc. Phosphorsäure, und nach Abstreichung zweier Decimalstellen steht die Prozentzahl fertig da.

Ich fand Gesammt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

		I. nach der üblichen Methode Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	II. nach der neuen Methode Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
bei Thomasmehl	No. 1 . . .	17,55	17,36
-	- 2 . . .	16,64	16,74
- Knochenmehl	- 1 . . .	21,07	21,02
-	- 2 . . .	31,26	31,34

Ich komme nun zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure nach Wagner.

Durch frühere Arbeiten habe ich nachgewiesen\*), dass man die Einwaage des Thomasmehles beliebig ändern kann, wenn man nur das Verhältniss von Thomasmehl zu Citronensäure wie 5:7 festhält. Damals wurde noch nach citratlöslicher Phosphorsäure untersucht, ein Modus, der bekanntlich in die Untersuchung nach citronensäurelöslicher Phosphorsäure umgeändert worden ist, wobei das Verhältniss von Thomasmehl zu Citronensäure von 5:7 auf 5:10 erweitert wurde. Ich habe nach meinen früheren Erfahrungen keinen Augenblick daran gezweifelt, dass auch bei Beibehaltung dieses Verhältnisses die Einwaage verändert werden könnte, was die Analyse ja auch bestätigt hat.

Ich wog 6,4 g Thomasmehl in eine  $\frac{1}{2}$  Litterschüttelflasche ein und benutzte zum Ausschütteln des Thomasmehles eine entsprechend verstärkte Citronensäurelösung von 25,6 g im Liter, sonst Alles beibehaltend, wie Wagner es vorschreibt.

\*) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, No. 22.

Auch bei dieser Abänderung zeigt die Waage direct die Procente an, und ich erhielt folgende Werthe:

		I. nach der üblichen Methode Proc. citr. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	II. nach der neuen Methode Proc. citr. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
bei Thomasmehl	No. 1 . . .	15,35	15,30
-	- 2 . . .	15,94	16,21
-	- 3 . . .	14,69	15,01
-	- 4 . . .	15,64	15,36
-	- 5 . . .	18,56	18,72
-	- 6 . . .	19,17	19,30

Der Einwurf, dass die Einwaage selbst in Folge der getheilten Gewichte unbequemer ist, lässt sich leicht dadurch entkräften, dass es ja ein leichtes ist, Einheitsgewichte als Normalgewichte herzustellen von 12,8 g oder 6,4 g, wenn man es nicht vorzieht, nur das kleinere Gewicht herstellen zu lassen und im gegebenen Falle doppelt auf die Waagschale zu setzen, oder, und dieses wäre der zweite Weg, auch vom Superphosphat nur 6,4 g in eine  $\frac{1}{2}$  Litterschüttelflasche einzuwägen.

Auch scheint mir die Einführung solcher Normalgewichte in die Analyse nicht nur aus praktischen Gründen, sondern auch wissenschaftlich berechtigter zu sein, da die Einwaage nicht mehr willkürlich angenommen, sondern durch das Wesen der Analyse selbst begründet ist.

Bei Massenanalysen, wie sie häufig zu gewissen Zeiten gemacht werden müssen, würde diese Neuerung, die ja in der Zuckerpolarisiranalyse, wo Normalgewichte eingeführt sind, ihren Vorläufer hat, eine nicht unerhebliche Arbeitsersparnis bedeuten, neben der Vermeidung rechnerischer Fehlerquellen. Sowohl der Analytiker, der seinen Analysenbefund in das Analysenhauptbuch einzutragen hat, wie auch der betreffende Analysenexpedient, dem die Nachkontrolle der Zahlen untersteht, würden es als nicht unbedeutende Arbeitserleichterung empfinden und damit Zeit ersparen, wenn jede Rechnung oder Anwendung der Tabelle bei der Analyse ausgeschaltet würde, was auf diesem Wege ja der Fall ist.

Was aber für die Phosphatanalyse gilt, hat auch Geltung für einen grossen Theil der anderen gewichtsanalytischen Bestimmungen, dies wäre für jeden einzelnen Fall zu überlegen, und man könnte häufig für die zu bestimmenden Körper solche Normalgewichte einführen.

Ja, auch bei manchen Titrermethoden liesse sich die Einwaage so abändern, dass jedes Zehntel Cubikcentimeter = 0,1 Proc.

oder eine ähnliche einfache Zahl für den zu suchenden Körper bedeutete, nur könnte man meistens keine Normalgewichte einführen, weil häufig die Titrirflüssigkeit in ihrem Gehalt etwas wechselt, aber man könnte für jede neu hergestellte Titrirflüssigkeit, nachdem dieselbe gestellt ist, sich eine Normal-Tara schaffen, die dann eben so lange gilt, als die Titrirflüssigkeit ausreicht.

Ich habe vorbeschriebene Änderung zunächst nur für die Phosphatanalyse in Vorschlag gebracht, weil ich für dieses Gebiet ohne Umstände Belegzahlen liefern konnte.

Ein anderer Weg, der zu demselben Ziele führt, dass die Waage gleich die Procente direct indicirt, ist, dass man die Einwaage, wie sie jetzt üblich ist, beibehält, und den betreffenden Analysenfactor in die Pipetten hinein verlegt. Man braucht alsdann an dem jetzigen Analysenusus gar nichts zu ändern, als nur die Pipette.

Für die Superphosphatanalyse käme alsdann eine Pipette von 32 cem Inhalt zur Anwendung, die gleiche bei der Untersuchung der Thomasmehle auf Gesammtphosphorsäure. Und überall da, wo man 5 g Substanz auf einen halben Liter Lösung bringt, also bei Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Rohphosphaten, Knochenmehlen u. s. w. und bei der Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure nach Wagner müssten Pipetten von 64 cem Inhalt zur Anwendung kommen. Solche Special-Pipetten sind bei der Firma F. Tiessen, Fabrik chemischer Apparate, Breslau, zu haben; ihre Anwendung insbesondere bei der Phosphatanalyse bedeutet eine ziemlich wesentliche Zeiterparniss.

Ich überlasse es dem Urtheil der Fachgenossen, diese Vorschläge in Erwägung zu ziehen und sich event. für das eine oder andere der vorgeschlagenen Verfahren zu entscheiden.

### Methoden zur Untersuchung künstlicher Düngemittel.

Von Dr. F. Kretschmer<sup>1)</sup>, Abtheilungsvorsteher an der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Bonn.

Die in der Landwirtschaft verwendeten Kunstdünger werden nach ihrem Gehalte an Pflanzennährstoffen gehandelt, und es besteht deshalb für Käufer und Verkäufer in erster Linie das Bedürfniss, in jedem einzelnen Falle den Gehalt der in Rede stehenden Waaren genau festgestellt zu sehen.

Hierzu dienen die landwirtschaftlichen Versuchsstationen, und es wird vielleicht eine

kurze Schilderung der augenblicklich zur Ermittlung der einzelnen Pflanzennährstoffe gebräuchlichen, theilweise bedeutend abgekürzten Methoden, die Beschreibung einzelner Apparate u. s. w. im Zusammenhange von Interesse sein.

Ich beginne mit der Bestimmung der verschiedenen Arten des

#### Stickstoffs.

Der Salpeterstickstoff wird in wässriger Lösung durch Reduction mittels Natronlauge und Aluminiumblech und darauf folgendes Überdestilliren in vorgelegte Titrirschwefelsäure ermittelt. 10 g Salpeter werden zu 1 Liter gelöst. 50 ccm der Lösung = 0,5 g Substanz werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und unter Zugabe von 20 ccm Natronlauge und ca. 3 g Aluminiumblech im Destillationskolben bei vorgelegten 25 ccm Titrirschwefelsäure 12 Stunden oder über Nacht sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist die Reduction vollendet, der Stickstoff wird in Form von Ammoniak überdestillirt und von der Titrirschwefelsäure absorbirt.

Durch Zurücktitriren mittels verdünnter Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indicator findet man den an die Schwefelsäure gebundenen Ammoniak beziehungsweise Salpeterstickstoff.

Der Ammoniakstickstoff wird bestimmt, indem wir beim schwefelsauren Ammoniak 0,5 g, bei Mischdüngern 1 g in Arbeit nehmen. Die Lösung wird mit 200 ccm Wasser und einer genügenden Menge gebrannter Magnesia (3—4 g) versetzt, das Ammoniak in 25 ccm vorgelegte Titrirschwefelsäure überdestillirt und weiter wie beim Salpeterverfahren.

Der organische Stickstoff, sowohl in löslicher, als auch in unlöslicher Form, wird nach der Methode Kjeldahl-Wilfahrt bestimmt.

1 g Substanz wird mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber aufgeschlossen, das Quecksilber mit Schwefelkalium gefällt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Stickstoff in Form von Ammoniak, wie vorhin, abdestillirt u. s. w.

Bei Guano und anderen Düngemitteln, bei denen Rücksicht auf einen etwaigen geringen Gehalt an Salpeterstickstoff genommen werden muss, welcher nicht für sich allein, sondern mit dem übrigen Stickstoff zusammen als Gesamtstickstoff bestimmt werden soll, wird statt der Schwefelsäure Phenolschwefelsäure zum Aufschliessen angewendet.

Der bei den Stickstoffbestimmungen benutzte Destillationsapparat besteht aus einer Glasröhre von ca. 2 cm Durchmesser, welche an dem einen Ende, mit welchem sie in die

<sup>1)</sup> Auszug aus einem Vortrage, gehalten am 3. August im rheinischen Bezirksvereine zu Bonn.