

Gummiverdickung. Nach dem Trocknen wird in der oben beschriebenen Weise gedämpft. Die Schwarzbildung ist auch für ein grösseres Auditorium weithin sichtbar, zugleich tritt das weisse Muster überall dort scharf hervor, wo in Folge der Anwesenheit von Natriumacetat Chlorsäure nicht frei werden kann. Der Versuch eignet sich ganz besonders für die Vorlesung.

5. Färben von Baumwolle mit basischen Farbstoffen. Diese Operation nimmt beträchtliche Zeit in Anspruch, wenn Garne gefärbt werden sollen, denn das Beizen dieser erfordert 12-stündiges Einlegen in Tanninlösung, das Färben lässt sich also im Colleg nur mit vorgebeiztem Material demonstrieren. Dagegen dauert das Beizen von Baumwollgewebe mit der Klotzmaschine nur wenige Minuten, und darum leistet hier die bei 1 beschriebene Klotzvorrichtung vortreffliche Dienste. Experimentelle Schwierigkeiten erheben sich dabei nicht, es sei darum betreffs der Einzelheiten der Ausführung und Weiterbehandlung mit Brechweinstein auf die Handbücher der Färberei verwiesen.

6. Drucken von Alizarin mit Beizlösung. Die Anwendung des Handdrucks führt in diesem Falle zu Resultaten, die nach meiner Ansicht ebenfalls als Vorlesungsversuche Werth haben dürften. Denn beim Färben vorgebeizter Stoffe mit Alizarin entwickeln sich die Farblacke nur langsam. Hängt man dagegen Kattunstücke, die mit Alizarin und Beizflüssigkeit bedruckt wurden, in den gläsernen Dampfapparat, so zeigt sich schon in wenigen Minuten in scharf ausgeprägter Weise das Verhalten des Farbstoffes gegen die dissociirenden Acetate von Aluminium, Chrom und Eisen.

Betreffs der Darstellung der Beizflüssigkeiten sei auf das vortreffliche Werk von H. Wolff „Die Beizen“ (Hartleben's chem. techn. Bibliothek, 1885) verwiesen. Man bereitet z. B. nach der dort auf S. 33 gegebenen Vorschrift aus 100 g Aluminiumsulfat in 200 ccm Wasser und 113 g Bleizucker in 300 Theilen Wasser eine Lösung von Aluminiumsulfataacetat und drückt 25 ccm derselben mit 60 g Verdickung und 15 g 20-proc. Alizarinpaste auf. Das beim Dämpfen entstehende Roth kann natürlich nicht so feurig ausfallen, wie bei dem bekanntlich weniger einfachen technischen Verfahren des Alizarindruckes. Indessen dürfte das Resultat vollkommen genügen, falls es sich nicht speciell um die Ausbildung von Färbereichemikern handelt. —

Sollen Versuche der vorbeschriebenen Art nicht in der Vorlesung, sondern in einem Practicum von den Studirenden ausgeführt

werden, so ist jedesmal zum Schluss die betreffende Stoffprobe gründlich mit heißer 0,2-proc. Seifenlösung zu waschen. Nur dann erhält man ein reines Weiss auf farbigem Grunde.

Es ist selbstverständlich, dass sich die Demonstration der Farbstoffanwendungen nicht auf die angegebenen Experimente zu beschränken braucht, denn mit Hülfe der mitgetheilten Methoden lassen sich fast alle Verfahren des Zeugdrucks nachahmen, nur die Recepte müssen entsprechend abgeändert und erweitert werden. Beispielsweise kann man Bunteffekte auf farbigem Grunde erzielen, indem man den Druckmischungen farbige Pigmente und Albumin beifügt. Ferner gelingt es, mit Blöcken, die auf einander abgepasst sind, das Verfahren des mehrfarbigen Druckes vorzuführen.

Es würde mich freuen, wenn das Mitgetheilte hier oder dort für den technologischen Unterricht von Nutzen wäre, wobei ich natürlich nur an solche Fälle denke, in denen dem Vortragenden eigene Erfahrungen in der coloristischen Technik nicht zu Gebote stehen. —

Bei der Ausarbeitung der beschriebenen Vorlesungs- und Practicumsversuche wurde ich eine Zeit lang durch Herrn Dr. A. Kufferath in der vortrefflichsten Weise unterstützt, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Beitrag zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen nach der Molybdänmethode.

(Mittheilung der Agriculturchemischen Versuchs-Station Breslau.)

Von H. Neubauer.

Zur Bestimmung der wirksamen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen wurden dieselben nach den Angaben von Paul Wagner früher mit einer freien Citronensäure enthaltenen Ammoniumcitratlösung geschüttelt. Neben der citratlöslichen Phosphorsäure lösen sich hierbei auch sehr merkliche Mengen von Kieselsäure. Da dieselbe nun die Neigung hat, sich auf Zusatz von Molybdänlösung zugleich mit der Phosphorsäure als eine der Phosphorsäureverbindung analog zusammengesetzte Molybdänverbindung theilweise abzuscheiden, war eine Verunreinigung des Niederschlags mit Kieselsäure zu befürchten, namentlich, wenn man sich gezwungen sah, die Flüssigkeit längere Zeit mit Molybdänlösung zu behandeln wegen der Verzögerung, die die Anwesenheit grösserer Mengen von Citronensäure auf die Ausfällung der Phos-

phorsäure ausübt. Es war deshalb eine besonders wirksame Molybdänlösung nötig, um trotz der Gegenwart von viel Citronensäure die Phosphorsäurefällung so rasch bewirken zu können, dass die Kieselsäure nicht erst Zeit zur Abscheidung findet, und Wagner schrieb in Folge dessen die ausschliessliche Benutzung der früher schon von ihm angegebenen ammonnitratreichen Molybdänlösung vor. Diese wirksame Wagner'sche Lösung beschleunigt aber die Abscheidung eines Theiles der Kieselsäure auch, und man muss deshalb bald abfiltriren.

Die Wagner'sche Molybdänlösung ist also zunächst bestimmt gewesen zur Ausfällung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehllösungen, die nach der alten Wagner'schen Vorschrift mit saurer Ammoncitratlösung hergestellt waren. 50 ccm einer solchen Lösung enthielten 3 g Citronensäure. Nun werden aber auf Grund neuer Versuche von Wagner schon seit einigen Jahren die Thomasmehle nicht mehr mit saurer Ammoncitratlösung, sondern mit 2-proc. Citronensäurelösung behandelt. Die Benutzung der stark wirkenden Wagner'schen Molybdänlösung ist jedoch beibehalten worden, trotzdem die nach dem neuen Verfahren zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure hergestellten Lösungen in 50 ccm nur noch 1 g Citronensäure enthalten. Die ehemalige Phosphorsäurefällung stark verzögernde Citronensäure kann, da jetzt nur ein Drittel davon zugegen ist, ihren Einfluss nur in schwachem Grade geltend machen: die Anwendung der ammonnitratreichen Molybdänlösung ist also wahrscheinlich nicht mehr nötig. Ebenso fällt aber auch die verzögernde Wirkung der Citronensäure auf die Ausscheidung der in Lösung gegangenen Kieselsäure zum grössten Theil weg, die beschleunigende Wirkung der grossen Ammonnitratmenge bleibt aber bestehen. In der That sind Beobachtungen über Verunreinigung der Phosphorsäureniederschläge durch Kieselsäure nach Einführung des neuen Wagner'schen Citronensäureverfahrens öfter gemacht worden als bei dem alten Citratverfahren.

Durch diese Erwägungen wurde ich zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen veranlasst, die beweisen sollen, dass die Verwendung der ohne Zusatz von Ammonnitrat hergestellten, früher allgemein benutzten Molybdänlösung, die ich der Kürze halber „alte Molybdänlösung“ nennen will, vor der der Wagner'schen Vortheile bietet.

Die alte Molybdänlösung enthält in 2 l: 150 g Ammoniummolybdat und 1 l Salpetersäurelösung vom spec. Gew. 1,2. Die Wagner'sche Molybdänlösung enthält in 2 l: die-

selben Reagentienmengen und 400 g Ammonnitrat.

Dass die alte Lösung viel weniger Kieselsäure ausfällt als die Wagner'sche, zeigt folgender Versuch. Je 25 ccm einer phosphorsäurefreien Lösung von Kaliumsilicat, entsprechend 0,2585 g Si O₂, wurden mit je 100 ccm alter und Wagner'scher Lösung versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde erst nach 20 Stunden abfiltrirt, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, dann durch längeres Digeriren mit Ammoniak gelöst, mit Magnesiamischung gefällt, nach 5 Stunden filtrirt und in der bei Phosphorsäurebestimmungen üblichen Weise ausgewaschen und geblüht.

Ergebniss mit alter Molybdänlösung 0,0087 g,
- - Wagner'scher - 0,0872 g.

Nach den von mir angestellten Versuchen erzielt man aus 50 ccm Thomasmehllösung mittels 100 ccm alter Molybdänlösung vollständige Fällung der Phosphorsäure, wenn man auf 15 Minuten in ein auf 80° erhitztes Wasserbad einstellt, nach dem Herausnehmen ein paar Secunden lang leicht mit einem Glasstab umröhrt, bis der Niederschlag eben vollständig aufgewirbelt ist, und noch 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur ruhig stehen lässt, bevor man filtrirt. Bei den folgenden Versuchen wurde meist absichtlich länger erhitzt und stehen gelassen, weil es mir ja darauf ankam, festzustellen, ob auch unter diesen Umständen keine beachtenswerthen Mengen von Kieselsäure mit abgeschieden werden.

Zur einwandfreien Feststellung des Phosphorsäuregehalts der benutzten vorschriftmässig hergestellten Thomasmehllösungen erschien folgender Weg am einfachsten und zweckmässigsten:

Die Lösung wird mit Wagner'scher Molybdänlösung gefällt und genau nach Wagner weiter behandelt. Der Magnesianiederschlag enthält dann sicherlich alle Phosphorsäure, aber vielleicht auch etwas Kieselsäure. Zur Entfernung der letzteren wird der ausgewaschene, aber nicht geblühte Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingetrocknet. Die nun unlöslich gewordene Kieselsäure wird nach Digestion des Rückstandes mit Salzsäure abfiltrirt, geblüht und gewogen. Im Filtrat wird die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Da die Wagner'sche Vorschrift nicht ganz eindeutig ist, erscheint es nicht überflüssig, hervorzuheben, dass ich stets auf 10 Minuten in ein auf 80° erhitztes Wasserbad einstellte. Die Temperatur desselben sank trotz darunter befindlicher Flamme zunächst auf ca. 70°, stieg aber langsam wieder auf 80°. Bei den nach den

obigen Angaben ausgeführten Fällungen mit alter Molybdänlösung wurde unter ganz gleichen Temperaturverhältnissen gearbeitet. Nach ca. 10 Minuten hatte das Wasserbad 80° wieder erreicht oder wenigstens fast erreicht. Eine unvollständige Fällung habe ich übrigens auch bei etwas niedrigerer Temperatur (ca. 70°) nie beobachtet. Ausgewaschen wurde der mit alter Molybdänlösung erhaltene Niederschlag

mit verdünnter alter Molybdänlösung und so dann genau nach Wagner weiter verarbeitet. Nur wurde bis zur Gewichtsconstanz geäugt und die dabei auftretenden geringen Mengen flüchtigen Phosphorsäureanhydrids berücksichtigt.

Ausserdem wurden durch Eindampfen von 50 ccm ursprünglicher Thomasmehllösung mit Salzsäure etc. die vorhandenen Mengen citronensäurelöslicher Kieselsäure bestimmt.

Laufende No.	Gelöste Kieselsäure SiO ₂ Proc.	Wahrer Gehalt an P ₂ O ₅ Proc.	Alte Molybdänlösung				Wagnersche Molybdänlösung			
			Dauer des Erhitzeos Minuten	Dauer des Stehens bei Zimmer- temperatur Stunden	geglühter Nieder- schlag als P ₂ O ₅ ber. Proc.	im geglühten Nieder- schlag SiO ₂ Proc.	Dauer des Stehens bei Zimmer- temperatur Stunden	geglühter Nieder- schlag als P ₂ O ₅ ber. Proc.	im geglühten Nieder- schlag SiO ₂ Proc.	
1	5,46	14,98	30	5	14,93	0,10	5	15,13	0,16	
2	6,88	15,94	do.	do.	15,97	0,06	do.	16,10	0,16	
3	6,94	16,38	do.	do.	16,40	0,06	do.	16,50	0,14	
4	7,24	18,05	do.	48	18,07	0,08	48	20,87	2,47	
5	12,36	17,76	do.	16	17,79	0,04	1	17,98	0,20	
			15	½	17,85	fehlt	1	17,98	0,20	
			do.	1	17,86	fehlt	1½	17,90	0,18	
			do.	21	17,83	0,02	2	18,04	0,20	
							4	18,01	0,22	
							16	18,58	0,98	
							19	19,10	1,52	

In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, ausgedrückt in Procenten des verwandten Thomasmehls.

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich zunächst, dass man sehr wohl auch bei Verwendung von Wagner'scher Molybdänlösung eine wesentliche Verunreinigung der Niederschläge durch Kieselsäure vermeiden kann, wenn man nur bald filtrirt. Selbst bei dem an citronensäurelöslicher Kieselsäure abnorm reichen Thomasmehl No. 5 erhielt ich nach vierstündigem Stehenlassen ein nicht viel zu hohes Ergebniss. Vielleicht sind meine Niederschläge deswegen nicht so stark mit Kieselsäure verunreinigt als die anderer Versuchsansteller¹⁾, weil ich alles Umrühren beim Arbeiten nach Wagner vermieden habe, da die Wagner'sche Vorschrift nichts davon sagt.

Ebenso unzweifelhaft geht aber auch aus den vorstehenden Zahlen hervor, dass die Verwendung der alten Molybdänlösung entschieden vortheilhafter ist. Die Lösung ist einfacher und billiger herzustellen, der damit erzeugte gelbe Niederschlag ist dichter und wird deshalb nicht so leicht beim Decantiren aufgeschlämmt und mit auf das Filter gespült. Diese willkommenen Vortheile sind aber unwe sentlich gegenüber dem einen grossen Vorzug vor dem Arbeiten mit der Wagner'schen Molybdänlösung, den ich durch die vorstehenden Ausführungen in das rechte Licht zu stellen bemüht war, dass man des lästigen

Zwanges, die Fällungen bald zu filtriren, ent hoben ist und unbesorgt mit dem Filtriren bis zum nächsten Tage warten kann.

Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

Von Dr. E. Haagn.

Herr Dr. Fr. Riedel hat in Heft 34 dieser Zeitschrift eine Kritik der Ausführungen Prof. Lunge's, sowie meiner kurzen Abhandlung veröffentlicht. Die Kampfesweise des Herrn Riedel ist schon von Herrn Prof. Lunge treffend gekennzeichnet worden, so dass ich auf ein detaillirtes Eingehen auf die Angriffe verzichten kann. Wie genau es Herr Riedel mit den Fundamenten nimmt, auf denen er seine Theorie baut, erweist sich, wenn man seine Ausführungen über umkehrbare Reactionen mit dem gleichbenannten Capitel in Nernst's Theoretischer Chemie, 1. Auflage S. 341—343 vergleicht.

Ich will nun aber auf die Theorie des Herrn Riedel zu sprechen kommen.

Wenn man Jemand darüber belehren will, was der Technik frommt und was „der tüchtige Betriebsführer mit Geringschätzung bei Seite wirft“, so wäre es wohl angebracht, dass man seine eigene Theorie vom praktischen Standpunkt einer Kritik unterwirft. Was der Betriebsführer braucht, sind Zahlen, die er dann in Geldwerth umrechnen kann. Im Nachstehenden will ich nun kurz zeigen, zu welchen Zahlenwerthen man bei der von

¹⁾ Siehe namentlich Emmerling, Landw. Vers.-Stat. Bd. 56 (1901) S. 16.