

gestellten Diaphragmen sind ziemlich hellklingende, außerordentlich poröse Körper, die dem elektrischen Strom einen minimalen Widerstand entgegensetzen, der trotz der erheblicheren Dicke der Wand des Diaphragmas in keinem Falle höher ist als der anderer Diaphragmen. Chemisch verhalten sie sich gegen verdünnte und heiße Säure vollständig indifferent. Ich verwendete derartige Diaphragmen jahrelang in heißen Säuren, ohne daß sie notleidend wurden<sup>1)</sup>. Die Korundiaphragmen sind an mechanischer Festigkeit allem anderen bekannten Material weit überlegen, „sie sind einfach nicht zum Umbringen“. Für die praktische Verwendung ist dieser Faktor bei der Amortisation von Anlagen von maßgebender Bedeutung, so daß der etwas teurere Preis nicht mehr ins Gewicht fällt.

Die Elektrochemiker unter Ihnen wird es gewiß interessieren, daß man infolge der Nichtschwindung der Korundmasse sowohl Hohl- wie Plattendiaphragmen von außerordentlicher Größe daraus herstellen kann. Bei den Fabrikaten anderer Provenienz ist dies wegen des großen Fabrikationsausfalles nach meinen Erfahrungen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

Zum Schluß möchte ich Sie bitten, sich zu vergegenwärtigen, daß gerade die Herstellung und das Studium des Verhaltens neuer keramischer Massen sich auf einem nach modernen wissenschaftlichen chemischen Anschauungen so wenig aufgehelltem Gebiete bewegt, daß „die neue keramische Masse“, über welche ich die Ehre hatte, Ihnen vorzutragen, nicht mehr als einen schwachen Versuch zur Lösung einer die technische Chemie gewiß interessierenden Aufgabe bedeuten soll und kann. Aber vielleicht wird es gelingen, denselben zu vertiefen und zu vervollkommen, wenn Sie, meine geehrten Herren, als die berufensten Vertreter der wissenschaftlichen und technischen Chemie mir Ihre wertvolle Unterstützung dadurch zu teil werden lassen, daß Sie mir Ihre Erfahrungen, die Sie bei dem Gebrauch der Korundmassen machen, nicht vorenthalten und mich auf die an denselben vorzunehmenden Verbesserungen hinweisen. Ich danke Ihnen schon jetzt für ihre Mitarbeit!

Bei dieser Gelegenheit möchten wir darauf hinweisen, daß die Deutsche Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld gelegentlich der Be-

sichtigung ihres Werkes durch die Mitglieder des Vereins Deutscher Chemiker eine Ausstellung von zum Teil in der Öffentlichkeit überhaupt noch nicht gezeigten Steinzeugfabrikaten veranstaltet hatte, eine Ausstellung, die besonders für die technischen Chemiker von großem Interesse war. Von Apparaten seien genannt: Guttmanische Salzsäure-Kondensationsbatterie, Absorptionsturm mit Kugelfüllung (System Guttman), Salzsäurekondensation, Druckfaß (Montejus), selbststehender Druckfaß nach Linder, Fraipontscher Emulseur, eine Zentrifugalpumpe, eine Handhebelpumpe, eine stehende Kolbenpumpe für Antrieb mittels Schwungrades oder Riemenscheibe eingerichtet; Leistung 1 l pro Hub, eine stehende Zwillingspumpe; Leistung 4 l pro Hub, Exhaustoren (Ventilatoren) von mächtigen Abmessungen, Rührwerkgefaß, Zentrifuge mit Lauftrommel und Abflußrinne aus Steinzeug, eine Steinzeugrohrkühlschlange, Parobeksche Scheibenkühler in zwei Exemplaren und eine Kühlschlange aus dem neuen Dr. Buchnerschen Patentmaterial; ferner eine ganze Vakuumdestillationsanlage mit allen Zubehören. Besonders beachtet wurden hiervon die Apparate, welche dazu dienen können, in den chemischen Fabriken das Gußeisen durch säurebeständiges Steinzeug zu ersetzen. *Die Redaktion.*

## Zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von Prof. Dr. O. BÖTTCHER-Möckern.

In Heft 3 dieser Z. hat R. Sorge seine Erfahrungen über die Untersuchung der Thomasmehle auf den Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure nach der vom Verbands der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. d. R. festgesetzten Methode (Landw. Vers.-Stat. 59, 312), nach welcher in kieselsäurereichen Thomasmehlen die Kieselsäure abgeschieden werden soll, mitgeteilt und glaubt nachgewiesen zu haben, daß selbst in kieselsäurearmen Thomasmehlen bei Abscheidung der Kieselsäure nach den Verbandsvorschriften immer erheblich weniger Phosphorsäure gefunden wird, als ohne Abscheidung der Kieselsäure. Er führt diese Differenzen auf die vermehrte Löslichkeit der Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge in Ammoniumzitrat zurück, da nach seiner Ansicht die „Phosphorsäureniederschläge, die man nach Abscheidung der Kieselsäure erhält, außerordentlich langsam filtrieren, so daß die Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge bedeutend längere Zeit mit der Ammoniumzitrat enthaltenden Flüssigkeit in Berührung bleiben. Hierbei können einige Milligramme des Niederschlages noch in Lösung gehen.“

Zunächst kann ich die Angaben Sorges, daß die Phosphorniederschläge, die man nach Abscheidung der Kieselsäure erhält, „außerordentlich langsam filtrieren“, nicht bestätigen, da ich eine derartige Beobachtung noch niemals gemacht habe; im hiesigen Laboratorium werden nur Goochtiigel benutzt, und durch diese filtrie-

<sup>1)</sup> Als ein besonderer fabrikatorischer Vorzug der Diaphragmen ist zu erwähnen, daß die Deutsche Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld sich eine eigene Meßanlage einrichtete zur Bestimmung des Widerstandes der Diaphragmen, damit die Konsumenten stets gleichmäßiges Material erhalten.

ren die Lösungen nach Abscheidung der Kieselsäure ganz vorzüglich, auf keinen Fall langsamer als bei der direkten Fällung normaler Thomasmehle. Aber selbst wenn die Filtration nach Abscheidung der Kieselsäure wirklich langsamer vor sich gehen sollte, so kann hierdurch keine vermehrte Auflösung der Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge verursacht werden, wie aus folgenden Untersuchungen hervorgeht: 50 ccm einer Phosphatlösung wurden mit 50 ccm Ammoniumzitrat (Märckersche Lösung) und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt,  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt und hierauf 2 Bestimmungen sofort filtriert, während bei je 2 die Filtration erst nach 1-, 2- und 3tägigem Stehen vorgenommen wurde. Hierbei wurden an Magnesiumpyrophosphat gefunden:

Sofort filtriert g	Nach 1tägigem Stehen filtriert g	Nach 2tägigem Stehen filtriert g	Nach 3tägigem Stehen filtriert g
0,2845	0,2849	0,2850	0,2846
0,2841	0,2844	0,2845	0,2835

Aus diesen Zahlen geht also hervor, daß die Berührungszeit ohne Einfluß auf die Löslichkeit der Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge in Ammoniumzitratlösung ist. Das ist auch durchaus selbstverständlich, da eine Lösung, in der ein Niederschlag erzeugt wird, mit Teilen der zur Fällung gekommenen Substanz immer voll gesättigt bleiben muß und daher bei längerer „Berührung“ nichts mehr auflösen kann, viel eher etwas abgeben muß. Dagegen kann die Menge der Ammoniumzitratlösung die Löslichkeit der betr. Niederschläge vermehren, wenn nicht auch der Zusatz von Magnesiamixtur erhöht wird, wie folgende Bestimmungen zeigen: Je 50 ccm der obigen Phosphatlösung wurden einmal mit 50 ccm, dann mit 100 ccm und endlich mit 150 ccm Ammoniumzitratlösung (Märckersche Lösung) und 25 ccm gewöhnlicher Magnesiamixtur versetzt und nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Schütteln abfiltriert usw. Die erhaltenen Mengen an Magnesiumpyrophosphat betrugen:

50 ccm Phosphat- lösung + 50 ccm Ammoniumzitrat usw. g	50 ccm Phosphat- lösung + 100 ccm Ammoniumzitrat usw. g	50 ccm Phosphat- lösung + 150 ccm Ammoniumzitrat usw. g
0,2845	0,2788	0,2790
0,2840	0,2780	0,2772
0,2830	0,2774	0,2776
0,2841	0,2768	0,2770

Hierauf können aber die Differenzen, welche Sorge gefunden hat, nicht zurückgeführt werden, denn nach den Vorschriften des Verbandes der Landw. Vers.-Stat. sind die Mengenverhältnisse nach Abscheidung der Kieselsäure absolut

genau dieselben, wie bei der direkten Bestimmung ohne Abscheidung der Kieselsäure, und auf keinen Fall ist der Gehalt an Ammoniumzitrat ein größerer.

Die Differenzen, welche Sorge nach Abscheidung der Kieselsäure und ohne Abscheidung derselben gefunden hat, werden also durch andere Ursachen herbeigeführt: vielleicht ist durch Anwendung zu hoher Temperatur beim Eindampfen Pyrophosphorsäure gebildet worden, welche dann nicht mitgefällt wird und durch Kochen mit Salzsäure erst in Orthophosphorsäure umgewandelt werden muß.

Ich habe in einigen Thomasmehlen, die bei der Vorprobe geringe Flockenbildung zeigten, von neuem die Phosphorsäure ohne Abscheidung und nach Abscheidung der Kieselsäure bestimmt und stets nach beiden Methoden fast dieselben Werte erhalten:

	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ohne Abscheidung der Kieselsäure g	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> nach Abscheidung der Kieselsäure g
Thomasmehl Nr. 1	0,1305 0,1315	0,1318 0,1312
desgl. Nr. 2	0,1441 0,1443	0,1436 0,1430
desgl. Nr. 3	0,1410 0,1401	0,1386 0,1400
desgl. Nr. 4	0,1293 0,1284	0,1280 0,1285
desgl. Nr. 5	0,1032 0,1030	0,1035 0,1023

Aus diesen Analysen geht also hervor, daß nach den Verbandsvorschriften bei richtiger Ausführung auch richtige Zahlen erhalten werden, und daß die Annahme Sorges, es werde bei Abscheidung der Kieselsäure ein Teil des Ammoniummagnesiumphosphatniederschlags gelöst und deshalb ein zu niedriges Resultat gefunden, eine irrige ist.

Weiterhin hat Sorge in einigen Phosphorsäureniederschlägen, die ohne Abscheidung der Kieselsäure erhalten wurden, die Kieselsäure bestimmt und die Filtrate von diesen Kieselsäurerückständen nochmals auf ihren Gehalt an Phosphorsäure untersucht; die Summe von in diesen Niederschlägen enthaltener Kieselsäure und im Filtrat von ihr gefällter Phosphorsäure war nicht gleich der ursprünglich gefundenen Menge Magnesiumpyrophosphat, wenn bei dieser zweiten Fällung nochmals Magnesiamixtur und Märckersche Zitratlösung zugesetzt wurde, dagegen stellten sich keine Differenzen ein, wenn er mit Magnesiamixtur ohne Zusatz von Märckerscher Zitratlösung fällte.

Auch hieraus schließt Sorge, daß bei Gegenwart von Ammoniumzitrat eine vermehrte Löslichkeit der Ammoniummagnesiumphosphatniederschläge eintritt, und daß daher die nach der Verbandsmethode bei Abscheidung der Kieselsäure in Thomasmehlen erhaltenen Phosphorsäurewerte zu niedrig ausfallen. Dieser

Schluß ist meiner Meinung nach ebenfalls nicht gerechtfertigt, da jene Differenzen eher auf folgende Weise zu erklären sind: die Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur und Ammoniumzitrat ist eine Kompensationsmethode, die hierbei erhaltenen Niederschläge stellen kein reines Magnesiumpyrophosphat dar, sondern dieselben enthalten verschiedene Verunreinigungen,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  usw.: löst man nun diese Niederschläge in Salzsäure und fällt nochmals mit Magnesiamixtur unter Zusatz von Ammoniumzitrat, so werden die in denselben enthaltenen geringen Mengen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  usw. durch das Ammoniumzitrat in Lösung gehalten, die Kompensation kann nicht eintreten, und das Gewicht des Niederschlages muß natürlich ein geringeres werden. Ganz sicher ist also ein Zusatz von Ammoniumzitrat bei der zweiten Fällung unnötig und schädlich, da hierdurch nur unrichtige Werte gefunden werden.

Ferner hat Sorge in den Phosphorsäureniederschlägen, die er bei der Analyse verschiedener kieselsäurearmen Schlacken erhielt, die Kieselsäure bestimmt und stets dieselbe Menge hiervon gefunden, einerlei ob die Kieselsäure vor der Fällung abgeschieden war oder nicht. Ich bemerke hierzu zunächst, daß die von ihm ohne Abscheidung und nach Abscheidung der Kieselsäure gefundenen Kieselsäuremengen nur 0,9–1,5 mg betragen, und daß also die Richtigkeit des Resultates hierdurch nur sehr wenig beeinträchtigt wird; denn bei Anwendung von 0,5 g Substanz würde hierdurch das Resultat für die Phosphorsäure nicht einmal um 0,2% im ungünstigsten Falle zu hoch ausfallen, während der Analysenspielraum 0,75% beträgt. Auch bei den meisten kieselsäurereichen Thomasmehlen ist der Kieselsäuregehalt in den Phosphorsäureniederschlägen kein so hoher, daß die Richtigkeit des Resultates erheblich darunter leidet: ich habe in einigen Thomasmehlproben, welche bei der Vorprobe eine starke Flockenausscheidung gaben, also sehr kieselsäurereich waren, die Kieselsäure in den erhaltenen Phosphorsäureniederschlägen bestimmt und folgende Werte erhalten:

Nr.	Ohne Abscheidung der Kieselsäure	Menge $\text{SiO}_2$ darin
	g	g
Thomasmehl 1	0,1430	0,0020
	0,1428	0,0012
" 2	0,1485	0,0020
	0,1490	0,0018
" 3	0,1520	0,0010
	0,1507	0,0005

Bedingung ist natürlich, daß, wie ich stets angegeben habe, nach Herstellung des Zitronensäureauszuges sofort mit zitrathaltiger Magnesiamixtur gefällt und nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Schütteln sofort filtriert wird.

Die Angaben Sorges, daß „bei der sogen. Abscheidung der Kieselsäure nach der Verbandsmethode sich in den Phosphorsäureniederschlägen noch dieselbe Menge Kieselsäure findet, als wenn man nicht abscheidet, also nach der bisherigen Methode verfährt,“ kann ich ebenfalls nicht bestätigen. Wenn die von Sorge gefundenen Mengen Kieselsäure auch so gering sind, daß die Richtigkeit des Resultates nicht wesentlich darunter leiden würde, so habe ich doch folgende Analysen ausgeführt, welche zeigen, daß nach Abscheidung der Kieselsäure nach der Verbandsmethode nur noch Spuren von Kieselsäure mitgefällt werden, die bei solchen Analysen gar nicht in Betracht kommen.

Nr.	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ohne Abscheidung der $\text{SiO}_2$	Menge $\text{SiO}_2$ darin	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach Abscheidung der $\text{SiO}_2$	Menge $\text{SiO}_2$ darin
	g	g	g	g
Thomasmehl 1	0,1430	0,0020	0,1400	0,0003
	0,1428	0,0012	0,1405	0,0000
" 2	0,1485	0,0020	0,1470	0,0000
	0,1490	0,0018	0,1470	0,0006
" 3	0,1520	0,0010	0,1500	0,0003
	0,1507	0,0005	0,1510	0,0000
" 4	0,1032	—	0,1035	0,0005
	0,1030	—	0,1023	0,0005

Was endlich die Notwendigkeit der Kieselsäureabscheidung bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen anbetrifft, so ist nach meinen Erfahrungen diese Arbeit tatsächlich in den meisten Fällen unnötig, denn, wie ich schon früher nachgewiesen habe (Chem.-Ztg. 1903 Nr. 22) und wie auch aus den neuen Analysen hervorgeht, erhält man bei allen normalen Thomasmehlen, die mit 2%iger Zitronensäurelösung hellgrüne Lösungen geben, selbst wenn durch die Vorprüfung ein hoher Gehalt an Kieselsäure angezeigt wird, nach der direkten Fällung mit Zitratlösung und Magnesiamixtur noch vollkommen richtige Zahlen, wenn die Methode richtig ausgeführt wird, d. h. wenn alle Manipulationen schnell hintereinander zur Ausführung gelangen.

Die Vorprüfung der Thomasmehle auf einen hohen Gehalt an Kieselsäure bietet nur ein sicheres Mittel, um diejenigen Thomasmehle mit Leichtigkeit herauszufinden, bei denen Vorsicht geboten ist. Dieselbe ist notwendig, weil doch wieder Thomasmehle vorkommen können, die bei der direkten Fällung zu hohe Werte liefern, wie die seiner Zeit von dem Werk „Deutscher Kaiser“ hergestellten Produkte.