

Gase aus Gasgemischen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>61)</sup>, Elberfeld. Es wurde gefunden, daß Holzkohle die nitrosen Gase selbst bei großer Verdünnung absorbiert. Der technische Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man die Gase nach der Absorption in konzentrierter Form bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit wieder austreiben kann, wodurch eine leichtere Umwandlung in Salpetersäure ermöglicht wird.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß K a r l K a i s e r <sup>62)</sup>, Wilmersdorf, nach einer Patentanmeldung das Ausbringen an Stickoxyden bei der Einwirkung des Flammenbogens dadurch erhöhen will, daß er dem zu oxydierenden Gase geringe Mengen Ammoniakgas beimischt.

Die Gewinnung von Salpetersäure resp. von Nitraten und Nitriten aus Ammoniak erscheint vorläufig nicht sehr aussichtsreich.

Dr. Frank, Charlottenburg, und Dr. Nicodem Caro<sup>63)</sup> verwenden als Kontaksubstanz ein Gemenge von Thoroxyd mit anderen Oxyden der seltenen Erden. Das Thoroxyd hat den Vorzug, daß bei seiner Bildung aus dem salpetersauren Salz eine starke Aufblähung der Masse eintritt. Da das Oxyd sich dann aus intermediär entstehendem Nitrat immer wieder von neuem bildet, so behält der Kontaktkörper seine Reaktionsfähigkeit.

Dr. K a r l K a i s e r <sup>64)</sup>, Wilmersdorf, vervollkommet den Reaktionsverlauf durch Vorwärmung der zur Verdünnung des Ammoniakgases nötigen Luft, wodurch ein besseres Ausbringen erzielt werden soll.

(Schluß folgt.)

## Zur Frage der Bestimmung der Phosphorsäure.

Mitteilung aus dem Laboratorium Stein zu Kopenhagen.

VON GUNNER JØRGENSEN.

(Eingeg. d. 16./2. 1911.)

Dr. N. v. Lorenz hat in der Österr. Chem.-Ztg. Nr. 1 (1911) einen Aufsatz: „Zur Phosphorsäurebestimmung durch direkte Wägung des Ammoniumphosphormolybdates“ veröffentlicht, in welchem er einige kritische Bemerkungen über meinen Aufsatz: „Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure“<sup>1)</sup> vorbringt, die mich zu einer Antwort zwingen.

Um die Sachlage völlig zu beleuchten, und um gleichzeitig die Beschwerden v. L o r e n z ' zu widerlegen, will ich mit einer historischen Entwicklung meiner Arbeiten auf diesem Gebiete beginnen und auch der Frage über die Phosphorsäurebestimmung etwas näher treten.

Im Jahre 1905 sandte ich eine Beantwortung einer von „Det kgl. Danske Videnskabernes Selskab“ 1902 ausgeschriebenen Preisaufgabe ein. Sie wurde mit dem ausgesetzten Preise gekrönt und in „Det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter“

aufgenommen unter dem Titel: „Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat und als Ammoniumphosphomolybdat.“

In dieser Dissertation findet man unter viel anderem eine neue, gründlich durchgearbeitete Modifikation der Molybdän-Magnesiummethode, mittels welcher man die Phosphorsäuremengen in den gewöhnlichen Phosphaten mit einer Genauigkeit von etwa 1 : 1000 bestimmen kann. Der Unterschied zwischen dieser und den früheren Methoden ist der, daß ich die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats mittels einer neutralen Magnesiumlösung in einer ammoniakalischen, fast kochenden Lösung des Phosphates unternehme, wie ich auch die besten Bedingungen, unter welchen die Molybdänfällung auszuführen ist, angegeben habe, indem ich bei 50° mit einem eben hinreichenden Überschuß von einer recht starken Molybdänlösung fälle.

Diese Methode ist später in vielen Laboratorien durchgeprüft worden, wodurch sowohl ihre Genauigkeit als ihre Handlichkeit bestätigt worden ist, wie sie auch seit 1908 in Dänemark bei den Dünger- und anderen Phosphatanalysen offiziell angenommen worden ist, wo sie sehr gut bewährt und gute Dienste geleistet hat.

Der Sekretär der internationalen Kommission für die Analyse der Dünger- und Futtermittel hat nach Durchprüfung meiner Magnesiumfällungsmethode eine Variation derselben in Vorschlag gebracht, die meiner Ansicht nach nicht so praktisch, jedoch aber bei sorgfältiger Ausführung von fast demselben Genauigkeitsgrad zu sein scheint.

Diese neue Variation unterscheidet sich von meiner Methode wesentlich darin, daß man vor der Magnesiumfällung nur bis 60–80° erwärmt, was die Anbringung eines Thermometers in der heißen, ammoniakalischen Lösung notwendig macht, wodurch man, weil man das Gefäß nicht schließen kann, einen Verlust an Ammoniak befürchten muß, wie man auch beim Abfiltrieren des Magnesiumniederschlags das Thermometer zu reinigen hat.

Es war die Absicht des Sekretärs, den internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London 1909 zur Annahme dieser neuen Variation der Phosphorsäurefällung unter dem Namen: „Die Londoner Methode“ als internationale Schiedsanalysenmethode für die Rohphosphate zu bewegen.

Der Vorschlag des Sekretärs wurde aber vom Kongresse nicht angenommen.

Um auch meine Methode für andere als die deutsch lesenden Chemiker zugänglich zu machen, sowie auch, weil sich einige Mißverständnisse von seiten des Sekretärs in der Wiedergabe meiner Methode eingeschlichen hatten, habe ich kurz nach dem Kongreß in London mein Verfahren in „The Analyst“<sup>2)</sup> kurz beschrieben.

Ich gebe hier in derselben Weise mein Verfahren für die Rohphosphate wieder, weil die ursprüngliche deutsche Veröffentlichung sehr umfassend und deshalb nicht so übersichtlich ist.

### 1. Die Reagenslösungen.

a) Die Molybdänlösung. 100 g reines Ammoniummolybdat werden in 280 ccm Ammo-

<sup>61)</sup> Diese Z. 23, 1662 (1910).

<sup>62)</sup> Diese Z. 23, 2292 (1910).

<sup>63)</sup> D. R. P. 224 329; diese Z. 23, 2098.

<sup>64)</sup> Diese Z. 23, 2190 (1910).

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. 46, 370 (1907).

<sup>2)</sup> The determination of phosphoric acid in Mineral Phosphates Analyst 34, 392 (1909).

niakflüssigkeit (spez. Gew. 0,97) gelöst, und von dieser Lösung werden nach Filtrierung 300 ccm langsam, unter starkem Umschütteln in 700 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,21) gegossen. Die Lösung steht danach 24 Stunden lang.

Die Ammoniakflüssigkeit wird durch Mischung von 84 ccm starker Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,91) mit 196 ccm Wasser und die Salpetersäure durch Mischung von starker Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) mit etwa dem gleichen Volumen Wasser hergestellt.

b) Die Ammoniumnitratlösung. Enthält 40 g Ammoniumnitrat und 10 g Salpetersäure in 1 l. Läßt sich durch Mischung von 90 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) mit etwa 1500 ccm Wasser, Versetzung mit 80 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,91) und Ergänzung bis auf 2 l darstellen.

c) Die Magnesiumlösung ist durch Lösung von 50 g reinem Magnesiumchlorid ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) und 150 g Ammoniumchlorid im Wasser und Ergänzung bis auf 1 l herzustellen.

d) Die Ammoniakflüssigkeit enthält im Liter 25 g Ammoniak.

## 2. Das Verfahren.

5 g des Rohphosphates werden in einen 250 ccm Meßkolben gebracht und mit 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,21) während einer Viertelstunde schwach gekocht. Die Lösung wird dann bis Zimmertemperatur gekühlt, bis auf die Marke mit Wasser gefüllt, geschüttelt und filtriert.

50 ccm dieser Lösung (= 1 g Substanz) werden in einer 250 ccm fassenden, flaschenförmigen Kochflasche (oder einem Becherglas) mit 165 ccm der Molybdänlösung versetzt, die Kochflasche wird in ein Wasserbad, dessen Temperatur  $50^\circ$  ist, während 10 Min. gestellt und zuweilen geschüttelt (oder gerührt). Danach wird der Inhalt gekühlt, entweder durch Stehen über Nacht oder durch viertelstündiges Tauchen in kaltes fließendes Wasser.

Der Molybdänniederschlag wird durch ein dichtes Filter (etwa 9 cm) abfiltriert und durch etwa zehnmaliges Dekantieren mit je 20–25 ccm der Ammoniumnitratlösung gewaschen. Hat man Grund, eine unvollständige Fällung der Phosphorsäure zu befürchten (z. B. wenn die Molybdänlösung begonnen hat, Krystalle abzuscheiden), versetzt man das Filtrat mit mehr Molybdänlösung, erwärmt die Flüssigkeit bis auf  $50^\circ$  und läßt sie über Nacht stehen. Um die Vollständigkeit des Auswaschens zu kontrollieren, kann man das Waschwasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure und zwei Raumteilen Weingeist versetzen, wodurch keine Fällung von Gips eintreten darf.

Der gewaschene Molybdänniederschlag wird in etwa 100 ccm der Ammoniakflüssigkeit gelöst, nötigenfalls durch das beim Dekantieren benutzte Filter filtriert, das jedenfalls durch achtmaliges Waschen mit je etwa 10 ccm der Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen wird, so daß die Gesamtflüssigkeit etwa 180 ccm ausmacht.

Die diese Lösung enthaltende Kochflasche wird mit einem Uhrglas völlig bedeckt und bis zu eben eintretender Dampfblasenentwicklung erhitzt, das Gefäß wird jetzt vom Feuer entfernt und tropfenweise, unter stetigem Umschütteln mit 30 bis

35 ccm der Magnesiumlösung versetzt. Die Flasche wird wieder bedeckt und während des Kühlens, besonders in der ersten Zeit nach der Fällung, oftmals geschüttelt. Bei einigermaßen langsamem Zutropfeln der Magnesiumlösung nimmt der Niederschlag fast immer, bevor die Fällung beendet ist, eine dicht krystallinische Form an, wenn nicht, muß man sogleich nach der Fällung fast ununterbrochen schütteln, bis er in die dichte Form umgebildet worden ist. Nach mindestens vierstündigem Stehen kann der Niederschlag abfiltriert werden; längeres Stehen — auch mehrtägiges — beeinträchtigt das Ergebnis nicht. Sehr zweckmäßig sind die Tiegel mit Platinschwammfilter. Nach vollständigem Auswaschen mit der Ammoniakflüssigkeit wird einmal mit Weingeist gewaschen, wonach der Tiegel auf einem Argand'schen Brenner getrocknet und danach allmählich erhitzt wird. Zuletzt wird entweder auf dem Gebläse oder auf einem kräftigen Bunsenbrenner gegläht. Wird der Niederschlag durch ein gewöhnliches Papierfilter abfiltriert, so ist es unstatthaft, das vom Niederschlag getrennte Filter in einer Platinspirale zu verbrennen, weil hierdurch mehrere Milligramme der anhaftenden Partikelchen fortgerissen werden; man kann aber das Filter und den Niederschlag zusammen im Platintiegel erhitzen.

Bei der Untersuchung einiger der gewöhnlichen Kunstdüngemittel, bei welcher die eben beschriebene Methode zu befolgen ist, sind die folgenden Mengen der verschiedenen Lösungen zu benutzen:

|                       | Für 50 ccm eines wässerigen Auszuges von 1 gr 18–20%igen Superphosphat ccm | Für 100 ccm eines 2% Zitronensäure enthaltenden Auszuges von 1 gr 10 bis 15%igen Thoma-Phosphat ccm |
|-----------------------|--|---|
| Molybdänlösung . .    | 75   | 100   |
| Ammoniakflüssigkeit . | 100  | 75  |
| Magnesiumlösung . .   | 15–20  | 12–15   |

„In der ausführlichen Veröffentlichung<sup>3)</sup> findet sich außer den hier mitgeteilten Abschnitten eine umfassende Literaturangabe sowohl über andere Methoden als über die Variationen der Molybdän- und der Magnesiummethode, ferner viele Versuche über die letztgenannten Methoden in ihrer gewöhnlichen Ausführung, sowie auch einige Löslichkeits- und Gleichgewichtsmessungen, die Phosphorsäureanalysenfrage betreffend“<sup>4)</sup>.

Damals glaubte ich, daß weitere Veröffentlichungen von meiner Seite über diese Frage überflüssig werden würden. Dann legte aber P. Christensen einen Aufsatz vor<sup>5)</sup>, in welchem er die direkte Molybdänmethode empfahl, und worin er verschiedene Behauptungen aufstellte, die meinen Erfahrungen zuwiderliefen. Hierdurch veranlaßt, veröffentlichte ich mein ganzes Untersuchungsmaterial die direkte Molybdänmethode betreffend<sup>6)</sup>, während ich in der ursprünglichen Dissertation nur die Hauptergebnisse mitgeteilt hatte. In jener Abhandlung von 1907 verwies ich sowohl auf die Originaldissertation von 1905 als auf den 1906 veröffentlichten

<sup>3)</sup> Siehe oben.

<sup>4)</sup> Aus einem ausführl. Auszug in Z. anal. Chem. **45**, 273 (1906).

<sup>5)</sup> Om Metoder til Bestemmelse af Fosforsyre i Kunstgødning.

<sup>6)</sup> Z. anal. Chem. **46**, 370 (1907).

Auszug, der, wie oben angeführt, besagt, daß die Originaldissertation „eine umfassende Literaturangabe“ enthält.

Hätte N. v. Lorenz in einer meiner früher erschienenen Arbeiten nachgesehen, von welchen die erste, wie ich damals schrieb, durch Kgl. Hof-Boghandler Andr. Fr. Høst & Søn, Kopenhagen, zu beziehen ist, würde er entdeckt haben, daß ich seinen Aufsatz von 1901 gekannt hatte. Ich schrieb nämlich in meiner Originaldissertation (S. 51): „N. v. Lorenz fällt auch heiß, jedoch mit einer ammoniumsulfathaltigen Molybdänlösung, und trocknet bei 30° im luftverdünnten Raume; er gibt 3,295%  $P_2O_5$  an (Die landw. Versuchsstat. 55, 183 u. f. [1901]).“ Hier hat sich in meinem Referate ein kleiner Fehler eingeschlichen. Es mußte statt „bei 30°“ „während 30 Minuten“ heißen.

Wenn ich mich während der Ausarbeitung meiner Dissertation nicht dazu veranlaßt sah, die Methode N. v. Lorenz' durchzuprüfen, so ist dies darin begründet, daß von theoretischen Betrachtungen aus kein Grund zur Annahme einer wirklichen Konstanz der Phosphorsäuremenge des Molybdänniederschlags vorhanden war, weil die Molybdänlösung Ammoniumsulfat enthält. Die Ergebnisse L. v. Lorenz' (l. c. S. 212) zeigen auch, genau wie die diesbezüglichen von mir veröffentlichten Untersuchungen, einen deutlichen Abfall des  $P_2O_5$ -Gehaltes der Molybdänniederschläge (von 3,317 bis 3,291%) mit steigendem Phosphorsäuregehalt (zwischen 2 u. 50 mg  $P_2O_5$ ) der Lösungen. Ferner gefallen mir derartige empirische Faktoren, wie N. v. Lorenz', nicht, und besonders nicht, wenn dieser Faktor, wie im vorliegenden Falle, nicht wirklich konstant ist; ich ziehe die Methoden vor, bei welchen man aus den gefundenen Gewichten mittels der Molekulargewichte die gesuchte Verbindung berechnen kann. Auch die Äthertrocknung selbst scheint mir nicht so gut wie das Glühen des Molybdänniederschlags, und ich habe erwiesen, daß man hier von einer hinreichenden Gewichtskonstanz sprechen darf, wobei eine Verbindung, die annähernd der Zusammensetzung  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$  entspricht, zur Wägung kommt. Außerdem hatte ich schon damals eine weit zuverlässigere Methode — die oben beschriebene Molybdänmagnesiummethode — ausgearbeitet, weshalb es nicht wundernehmen kann, daß ich die Methode N. v. Lorenz' nur kurz skizziert habe. Im Gegensatz zu N. v. Lorenz betrachte ich meine Untersuchungen durchaus nicht als überflüssig, denn während N. v. Lorenz sowohl die Molybdänfällung ohne Zusatz von Ammoniumsulfat als das Glühen des Molybdänniederschlags verwirft, habe ich bei Benutzung dieses Verfahrens eine mindestens ebenso genaue und praktische Methode wie die des Herrn N. v. Lorenz ausgearbeitet.

Jüngst haben W. Fresenius und L. Grünhut<sup>7)</sup> sich über die Methode N. v. Lorenz' ausgesprochen, und sie haben bei Lecithinbestimmungen meine direkte Molybdänmethode vorgezogen. Auch ich habe oftmals diese Methode bei derartigen Analysen mit gutem Erfolg verwendet.

Jedoch behaupte ich stets, daß die von mir ausgearbeitete Molybdänmagnesiummethode in be-

zug auf Genauigkeit die direkte Molybdänmethode in irgendwelcher Modifikation übertrifft (siehe auch P. Christensen<sup>8)</sup>), und ich betrachte jene Methode als die beste bei den Rohphosphat- und den Handelsdüngeranalysen, wo eine Genauigkeit von einigen Zehntelprozenten  $P_2O_5$  meiner Meinung nach nicht, und besonders in Streitfällen, wie bei den Schiedsanalysen, gar nicht ausreicht.

Vor kurzem hat K. Bube<sup>9)</sup> meine Magnesiumfällung kritisiert, wobei er jedoch merkwürdigerweise gar nicht die Methode selbst, sondern meine Experimentaluntersuchungen behandelt. Ich habe längst an die Zeitschrift für anal. Chemie eine Widerlegung eingesandt; hoffentlich wird die Veröffentlichung bald erfolgen. [A. 33.]

## Serpentinenkühler und -waschflaschen.

Von H. STOLTZENBERG.

(Eingeg. 25.2. 1911.)

In dieser Z. 23,2426 (1910) wird von der Firma Greiner & Friedrichs ein Schraubenkühler als neu

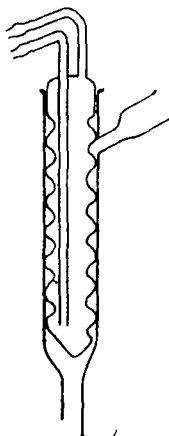


Fig. 1.

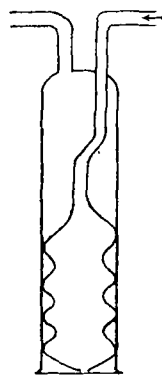


Fig. 2.

veröffentlicht, bei dem das in einen anschließenden Glasmantel geschobene, unten geschlossene Kühlrohr eine schraubenartig fortlaufende Vertiefung zeigt. Ich weise darauf hin, daß der gleiche Kühler (siehe Fig. 1) von mir bereits vor zwei Jahren gesetzlich geschützt und von der Firma Franz Huguershoff, Leipzig, in Vertrieb gebracht wurde.

Zugleich hatte ich Waschflaschen nach demselben Prinzip konstruiert, bei denen die Gasperlen den Schraubenwindungen des inneren Rohres folgen müssen (siehe Fig. 2), da sie nicht imstande sind, die capillare Flüssigkeitsschicht, die sich zwischen den äußeren Schraubenwindungen und der Gefäßwand bildet, zu durchbrechen.



Fig. 3.

<sup>8)</sup> Z. anal. Chem. 47, 532 (1908).

<sup>9)</sup> Z. anal. Chem. 49, 525 (1910).

<sup>7)</sup> Z. anal. Chem. 50, 90 (1911).