

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 97—104

Aufsatzteil

1. April 1919

Adolph Frank und das Preisausschreiben der Liebig Stiftung über die Verwendung der Kalisalze aus dem Jahre 1876.

Von Professor Dr. H. GROSSMANN.

(Eingeg. 6./2. 1919.)

Obwohl die Erkenntnis, daß dem Boden neben Phosphorsäure und Stickstoffverbindungen auch Kali in ausreichenden Mengen zugeführt werden müsse, um maximale Ernteergebnisse zu erzielen und die sonst unvermeidliche Erschöpfung des Bodens zu verhindern, seit der Aufnahme fabrikatorischer Tätigkeit in Staßfurt und Umgebung zu Beginn der 60er Jahre bereits in weiteren Kreisen festen Fuß gefaßt hatte, war ein volles Verständnis für die grundlegenden Tatsachen der Agrikulturchemie auch in den 70er Jahren noch nicht zum festen Allgemeinut der deutschen Landwirte geworden. So erklärte sich auch, daß im Jahre 1875 der bekannte Göttinger Agrikulturchemiker Wilhelm Henneberg die Anregung gab, ein Preisausschreiben über die Wirkung und Verwertung der kalihaltigen Düngemittel auf die Quantität und Qualität der Ernten stellen zu lassen. Den Entwurf eines solchen Preisausschreibens, das im folgenden Jahre von der Münchener Liebig-Stiftung auch tatsächlich gestellt wurde, hatte Henneberg selbst verfaßt, und er wandte sich nun vor der definitiven Veröffentlichung des Preisausschreibens an seine landwirtschaftlichen Freunde und Bekannten, u. a. an die Herren Rimpau, Cunrau, Rimpau, Langenstein, Hellriegel, Nobbe und Kühn, Namen, die ja in der Geschichte der deutschen Landwirtschaft bereits damals allgemein bekannt waren. Ferner wandte er sich auch an Adolph Frank, der ja einer der vornehmsten Begründer der deutschen Kaliindustrie gewesen ist, und erbat sich von ihm ebenfalls seine Meinung zu dem Entwurf des Preisausschreibens. Die beiden Briefe Adolph Franks über diese Frage erscheinen nun auch heute noch von so allgemeinem Interesse, daß eine Wiedergabe an dieser Stelle nicht nur aus persönlichen, sondern auch aus sachlichen Gründen manchem Verehrer Franks besonders willkommen sein wird. Ich verdanke die Einsicht in diese Briefe Herrn Prof. Dr. Richard Henneberg, dem ich für die freundliche Erlaubnis zur Veröffentlichung derselben auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen möchte. Die beiden Briefe Franks erscheinen auch insofern besonders bemerkenswert, als sie gerade in die Zeit seiner Übersiedelung von Staßfurt nach Berlin fallen und über das Interesse an den Kalisalzen hinaus auch manche sonstige treffende Bemerkung enthalten. Insbesondere sei dabei auf die schon damals nicht ganz unberechtigte Klage Franks aufmerksam gemacht, daß es in Deutschland nur verhältnismäßig wenig geschulte Analytiker mit wirklichem Interesse für anorganisch-analytische Probleme gäbe.

Staßfurt, den 26./12. 1875.

Hochverehrter Herr Professor!

Besten Dank für Ihre freundlichen Privatzeilen, deren Inhalt mich in hohem Grade interessierte. Ob es gelingen wird, eine für die große Praxis genügende Lösung der Preisaufgabe zu erhalten, erscheint mir freilich nach meinen vielfach verfehlten Bemühungen in dieser Richtung sehr zweifelhaft. Sie können leicht denken, daß ich mit einem durch das geschäftliche Interesse noch verschärften Eifer das Mögliche getan habe, um festen Boden in der Kalifrage zu gewinnen, und daß hierbei die Frage, ob KCl, K_2CO_3 oder K_2SO_4 die brauchbarste Form sei, von mir in völlig parteiloser Weise geprüft wurde, da die Staßfurter Industrie ja auf Kosten der Abnehmer jede dieser Verbindungen zu liefern imstande ist. Wenn ich mich nun bisher stets in erster Linie für die Anwendbarkeit der Chorkalorien aussprach, so geschah dies auf Grund meiner Erfahrungen, nach welchen schwefelsaures und kohlen-saures Kali ihre Beschaffungskosten selten oder nie hereinbrächten, während dies beim Chlorkalium doch in sehr vielen Fällen möglich und zahlenmäßig nachweisbar war. Wenn Sie berücksichtigen, daß der Preis des Kaliäquivalent in KCl, K_2SO_4 und K_2CO_3 wie 1:2:4 sich verhält, so wird Ihnen Obiges sofort klar

sein, und da nach allen Anhaltspunkten, welche die Technik bietet, dieses Verhältnis auch schwerlich eine wesentliche Änderung erfahren dürfte, gleichviel wie die Marktpreise der Artikel selbst sich gestalten, so muß die große Praxis mit diesen Daten rechnen.

Die Zuckerfabriken, bei denen ich — sit venia verbo — als agrikulturchemischer Ratgeber fungiere, und unter denen sich einzelne befinden, welche musterhaft und scharf buchführen und rechnen, sind im Laufe der Zeit alle auf Chlorkalium übergegangen, und da kaum eine Pflanze ein besseres Versuchsobjekt bietet als die so sorgsam gehegte Rübe, deren Verarbeitung ja eine quantitative Analyse im Großen ist, so lege ich darauf einigen Wert. Es sind indes auch andere Experimentatoren zu ähnlichen Ergebnissen gekommen, so z. B. Brettschneider in Ida-Marienhütte, der im Anfang bei seinen Feldversuchen nur K_2SO_4 anwendete, weil er es für die theoretisch richtigere Form hielt, dabei aber stets mit Unterbilanz wirtschaftete, bis er sich auf mein Zureden entschloß, KCl zu nehmen und damit auf einmal bei den verschiedensten Früchten eine in Substanz und Gold lohnende Wirkung der Kalidünger feststellte. Wenn Renning und Rimpau-Langenstein die günstigere Wirkung der Pottasche bzw. Holz-asche den Staßfurter Salzen gegenüber betonen, so ist das sehr cum grano salis zu nehmen; zunächst sind beide Herren, namentlich aber letzterer, durchaus keine analytisch geschulten Denker, sodann ist Holz-asche ein sehr unklarer Begriff, und Staßfurter Kalidüngesalze sind noch weniger etwas Bestimmtes. Wie arg der Schwindel ist, der mit letzteren getrieben wird, weiß ich, denn selbst die gewissenhaften Händler, zu denen ich mich wohl zählen kann, sind zufrieden, wenn das garantierte Kali geliefert ist. Die Gruppierung der Elemente wird dagegen nach Bedarf ausgeführt und aus KCl, $MgSO_4$, NaCl und Na_2SO_4 durch Versetzung jeder möglichen und unmöglichen Verbindungsform konstruiert; wie es danach bei den unreellen Fabrikanten hergeht, können Sie leicht denken; es gibt hier Firmen, die sämtliche Nummern ihres Preis-courants von einem Haufen expedieren. Daß unter solchen Umständen auf Berichte von Praktikern über Kalidünger nur selten Wert zu legen ist, und daß, um nur eins hervorzuheben, gute Erfolge bei Wiesen usw. weit häufiger auf Rechnung des in den Salzen stets sehr reichlich vorhandenen NaCl zu stellen sind, bedarf keiner Erwähnung. Wo aber selbst bei realen Lieferanten von Düngesalzen gute Erfolge hervortraten, können Sie von 100 Fällen 99 mal darauf rechnen, daß KCl das wirksame Agens war, gleichviel wie der Dünger im Zivilstandsregister bzw. Preis-courant benannt wurde. —

Mit der Holz-asche ist aber der Schwindel womöglich noch größer, denn was unter diesem Namen an die Landwirte verkauft wird, ist, wie ich mich durch vielfache Untersuchungen überzeugte, ein Kehrichtgemisch schlimmster Sorte, in welchem ein Gehalt von 1—1,5% Kali schon zu den ersten Marken gehört. Daß aber selbst in dem Falle, wo für einen Versuch reine unverfälschte Holz-asche verwendet wurde, ein Vergleich zwischen den damit und mit anderen Staßfurter Kalisalzen erhaltenen Resultaten schon wegen des hohen P_2O_5 -Gehaltes der Holz-asche unzulässig ist, bedarf Ihnen gegenüber keiner Ausführung, wenn es mir auch derzeit nicht gelungen ist, Herrn Rimpau zu überzeugen, daß er mit ganz verschiedenen Werten und Mitteln zu rechnen habe. Auf alle Fälle ist aber auch Holz-asche für die große landwirtschaftliche Verwendung überhaupt außer Frage, da ihre Produktion ständig abnimmt und in den Bezirken mit intensivem Ackerbau kaum noch existiert. Versuche, die auf allgemeine Geltung und Verwertung Anspruch machen sollen, dürften also nicht mit Holz-asche, sondern nur mit reinem kohlen-sauren Kali, d. h. 92—96% iger Pottasche, wie sie z. B. Pommernsdorf oder Cöpenick liefert, gemacht werden, und wäre dabei wohl noch ins Auge zu fassen, ob eine Pottaschedüngung nicht durch Anschließung der Silicate vielleicht noch indirekt Nutzen schaffte und so das Kapital vom löslichen Kali im Boden vermehrte. Es ist dies ein Gesichtspunkt, der mir schon länger vorschwebt, den zu verfolgen mir aber die Zeit fehlte; ebenso könnte die Anwesenheit von Pottasche im Boden vielleicht (?) die Salpeterbildung ebenso beschleunigen, wie dies in den alten Salpeterplantagen notorisch geschehen ist; andere Vorteile wüßte ich mir von K_2CO_3 gegenüber von K_2SO_4 und KCl

nicht zu versprechen. Düngungsversuche mit Schlenpekohle, die ich anstellte, haben aber selbst hierfür wenig Anhalt geboten, da sie entschieden kein besseres Resultat gaben als äquivalente Kalimengen in Form von K_2SO_4 und KCl .

Bezüglich Zerlegung und Nitrifizierung der Böden würde übrigens Ätzkalk wohl auch ein billigeres chemisches Agens sein. Als trauriges Resumé meiner Betrachtungen muß ich aber bekennen, daß in der Frage noch ziemlich alles zu tun ist, und daß meine ganze Weisheit den Landwirten gegenüber darin besteht, zu erklären:

„Ihre Pflanzen brauchen Kali, hier biete ich Ihnen das Prozent zu dem und dem Preise, machen Sie damit vorsichtig Versuche, und wenn die Sache einschlägt bzw. zahlt, so nehmen Sie größere Quantitäten.“

Da nun die Verwendung der Kalidüngemittel faktisch zunimmt, so schließe ich daraus, daß auch die von mir gebotene Form, also hauptsächlich KCl , eine brauchbare sein muß; soweit es mir übrigens möglich ist, bin ich bemüht, eine Veredlung dieser Form in den Landwirtschaftsbetrieben selbst zu veranlassen, indem ich den Konsumenten empfehle, Wiesen und Futterstellen zu düngen und die so vermehrte und mit Kali angereicherte Stallmistmenge dem Acker zuzuführen. Bei Zuckerrüben im zweijährigen Turnus habe ich dagegen auch ohne Schaden und mit effektiv günstigem Erfolge ein Gemisch von 80%igem KCl und Chilesalpeter anempfohlen.

Ich fürchte, daß Sie durch obige Mitteilungen wenig befriedigt sein werden und kann zu meiner Entschuldigung anführen, daß es mir in diesem Halbdunkel auch nicht behaglich ist, und daß ein jeder Lichtstrahl willkommen sein wird.

Zum 1. Januar verlasse ich übrigens Staßfurt und siedle nach Berlin bzw. Charlottenburg über, woselbst ich eine größere Glashütte übernehme, um etwas Beschäftigung zu haben, daneben aber auch meinem langgehegten Wunsche nachleben werde, mich wieder mehr wissenschaftlich zu beschäftigen. Zwanzig Jahre nur praktische, einseitige Arbeiten reißen eben große Lücken in das früher Erlernte und lassen noch weniger Zeit, nachzutragen und zu ergänzen. — Daß ich übrigens dem „Kali“ nicht ganz ungetreu werde und namentlich der Moorsache auch ferner alles Interesse widmen werde, dürfen Sie eben so sicher glauben, als ich hoffe, daß Sie mir auch in meinem neuen Wirkungskreise noch so oft, als es Ihnen möglich, das Vergnügen gönnen werden, Ihnen mit Auskunft zu dienen.

Meinen Nachfolger hier, Herrn Dr. Georg Borisch kann ich Ihnen übrigens als einen in jeder Beziehung tüchtigen, wissenschaftlich und technisch vorzüglich gebildeten und zuverlässigen Mann wärmstens empfehlen.

Mit herzlichen Glückwünschen zum Jahreswechsel

stets der Ihrige

gez. A. Frank.

Meine Wohnung in Charlottenburg ist vom 15. Januar an

„Leibnizstraße 80“,

bis zum 15. treffen mich Briefe noch hier.

D. O.

Charlottenburg, den 30./3. 1876.

Hochverehrter Herr Professor!

Ihre w. Zeilen vom 26. haben mich herzlich erfreut, weil sie mir den Beweis brachten, daß Sie mir auch über Staßfurt hinaus Freundschaft und Vertrauen bewahren. Meine Gegenleistung dafür kann freilich nur in der Versicherung bestehen, daß ich auch ferner Wissenschaft und Praxis treulich zusammen pflegen werde, und wenn auch erstere dabei zu Zeiten in ein Prokrustesbett gesteckt wird, so ist sie „Gottlob“ langlebig und frisch genug, um dadurch nicht dauernd entstellt zu werden. Augenblicklich konzentriert sich mein Dichten und Trachten auf die Herstellung gläserner Weißbierflaschen, welche die angestammte Berliner Weißbierkruken verdrängen soll und deshalb bei nicht allzu großer Glasstärke einem Drucke von 20 Atmosphären gewachsen sein muß¹⁾. Konferenzen mit Berliner Weißbierwirten und Budikern, Polarisationsversuche über richtige Kühlung des Glases, Analysen der diversen Schmelzen, Druckversuche, die ich in letzter Zeit schon bis 46 Atmosphären steigern konnte, wechseln in bunter Weise ab, und, wenn nicht alles trägt, schaffe ich mir mit der Zeit bei den Weißbierphilistern ein ebenso großes Renommee, wie es mir früher — honny soit qui mal y pense — in der Kalidüngerbranche erblühte. — Doch genug des Scherzes, die Glasfabrikation und namentlich die des gemeinen, grünen Glases bietet noch ein schönes weites Feld für wissenschaftliche Forschungen, welches ich nach

¹⁾ Diese Bemühungen Frank's haben bekanntlich nicht zu einem vollen Erfolge geführt.

Kräften durchackern werde. Leider hält es nur hier so schwer, tüchtige Hilfskräfte zu finden, da die Berliner Chemiker fertig, wie Pallas Athene, den Lebenslauf beginnend, sich mit so unbedeutenden Dingen, wie Mineralanalysen, gar nicht befassen, sondern sofort ins Aromatische hineinspringen. Ich suche jetzt seit drei Monaten nach einem Assistenten für mein Laboratorium, kann aber in ganz Berlin niemand finden, der sich mit so untergeordneten Aufgaben, wie Glas-, Flußspat- und Sandanalysen gründlich beschäftigt hätte oder der Sache Geschmack und Verständnis abgewinnen konnte. Sind das nicht wunderbare Zustände, und was hat die chemische Technik in Deutschland, soweit sie nicht Anilin arbeitet, von solchem Nachwuchs zu erhoffen? Sollte Ihnen vielleicht ein tüchtiger, strebsamer, junger Chemiker bekannt sein, der flott und mit Lust analysiert und Neigung zur Technik hat, so würden Sie mich durch Zuweisung desselben zu Danke verpflichten. Ich habe in diesen Tagen schon in halber Verzweiflung an Professor Kraut nach Hannover geschrieben und ihm dieselbe Bitte vorgelegt; bin aber bisher noch ohne Bescheid.

Nun aber zu Ihren Fragen. Ich habe den Entwurf der Preisaufgabe sorgfältig durchstudiert, aber nicht viel gefunden, was der Kritik Anhalt böte:

1. Die Begrenzung der anerkannten Wirkung der Kalidüngung auf die Rimpauschen Moorkulturen scheint mir etwas zu eng zu sein, da man, auch ohne Kalidüngerfabrikant zu sein, mit Bestimmtheit behaupten kann, daß Kalidüngung auf Wiesen- und Weideländereien, namentlich auf moorigen, sauren und mosigen Wiesen stets mit ganz eminenten Erfolgen Verwendung gefunden hat. Ich lege auf diesen Punkt einen gewissen Wert, weil hierdurch für die spontane Frage bzw. der richtigen Verbindungsform des Kalis ein Fingerzeig gegeben wird, wenn es quasi geschlossen auftretenden Pflanzengruppen, wie es die Wiesenpflanzen sind, ziemlich gleichgültig ist, ob sie Kali als Holzasche oder als KCl oder K_2SO_4 bekommen, so läßt sich daraus schließen, daß nicht die Verbindungsform, sondern die Anwendung des Kalisalzes zu ungehöriger Zeit und in einem dafür nicht geeigneten Entwicklungsstadium zu öfteren Fehlversuchen geführt hat, obgleich ich es als zu weitgehend bezeichnen mußte, wenn Sie ad. 2 sagen, daß sich Kalidüngung in der Regel als unwirksam erwiesen habe; ich erlaube mir hierfür das Amendement: „Vielfach als unwirksam, zuweilen sogar als schädlich erwiesen“ vorzuschlagen. Daß Holzasche als ein Gemisch von K_2O , P_2O_5 , CaO , MgO usw. usw. nicht ohne weiteres in Parallele mit Staßfurter Kalisalzen gestellt werden kann, ist ja ein Punkt, über den wir uns schon früher einig fanden. Ich glaube, Holzasche wirkt häufig mehr als durch Alkalien aufgeschlossenes Phosphat denn als Kalisalz.

Punkt 3 meiner Kritik bezieht sich auf das Verlangen einer „kritischen“ Beleuchtung der bisherigen Kalidüngungsversuche mit Einsehluß der Feldversuche. Ich fürchte, daß dabei nicht viel herauskommt, wohl aber Zeit und Kraft unnütz aufgerieben wird. Was soll ein im wissenschaftlichen Denken geschulter Kopf mit Grouvens Felddüngungsversuchen anfangen, wenn er sie nicht ganz ignorieren darf. Was kann mit den von O. Cordel, Dr. Meyer und anderen derartigen starken Marktschreibern publizierten Abhandlungen und Versuchsberichten angefangen werden? und was diese Sorte von „Agrikulturchemikern“ bewußt getan hat, indem sie andere Analysen angab, als die angewandten Salze selbst zeigten, das haben sehr redliche und respektable Gelehrte unbewußt getan, indem sie die Analysenmuster der Fabriken, welche ihnen von diesen eingesandt wurden, bona fide als Durchschnittsmuster der gelieferten Düngstoffe betrachteten und danach ihre Schlüsse kunstgerecht, aber leider ohne reelles Fundament, aufbauten.

Wehe dem strebsamen Preisbewerber, der in diese Moräste und Untiefen gerät; hat er nicht ein scharfes und geübtes Auge und eine sichere Hand, so ist er verloren. Mir scheint danach der Schwerpunkt der Aufgabe in der zweiten Frage zu liegen, da hierbei wirkliche und nicht bloß Schätzwerte genommen werden können.

Bei Frage 2 würde ich noch empfehlen, hinter Superphosphat Chilesalpeter einzuschieben, außerdem würde ich die Absorptionsverhältnisse und die indirekte Wirkung des Kalis als Aufschließungs- und Lockerungsmittel sowie als hygroskopisches Agens mit in das Bereich der Fragestellung ziehen. Da Sie eine Teilung des Preises vorgesehen haben, so ist wohl auch eine Teilung der sonst beinahe für die Kraft eines Einzelnen zu schweren Arbeit tunlich.

Weiteres wüßte ich nicht anzufügen oder abzunehmen.

Dr. Scheibler, welchen ich am vorigen Montag in der Chemischen Gesellschaft über Ihr Schreiben berichtete, hat sich leider nicht darüber aussprechen können, da er am Dienstag verreisen mußte;

übrigens hat Scheibler dies Gebiet weniger kultiviert als die landwirtschaftlichen Gewerbe, die von ihm mit größerer Vorliebe und hohem Verständnis bearbeitet werden.

Habe ich nur erst einen brauchbaren Assistenten, so fange ich die Kalifrage von einem anderen Ende selbständig an, ich beachtliche nämlich, die märkischen Sande und Trümmergesteine auf ihren Gehalt an Alkalien und namentlich K prüfen und danach feststellen zu lassen, wie weit sich dieser Alkaligehalt für Glasfabrikation bewähren dürfte. Um den Preis bewerbe ich mich aber nicht. — Hoffentlich findet sich ein Alexander, der den gordischen Knoten der Kalifrage glücklich löst.

Am 3./4. ist hier eine Konferenz über Moorversuchsstationen, zu der ich selbstredend nicht mit eingeladen bin. Ich freue mich aber, Rimpau, Peters und Maerker hier bei mir sehen zu können. Sollte Sie Ihr Weg mal nach Berlin führen, so bitte ich nicht zu vergessen, daß Charlottenburg von dort in 30 Minuten zu erreichen ist, und daß dort dicht an der Pferdebahn Leibnizstraße 80 wohnt und chemisiert

Ihr treu ergebener

gez. A. Frank.

[A. 19.]

Beiträge zur Gewichtsanalyse X¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 13./1. 1919.)

XII. Bestimmung der Phosphorsäure.

1. Bestimmung als Magnesiumammoniumphosphat oder als Magnesiumpyrophosphat. Während bei dem Fällen des Magnesiums als $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ das Fällungsmittel (die Natriumphosphatlösung) rasch im gehörigen Überschuß zur heißen Untersuchungslösung hinzugefügt wurde, so wird bei dem Fällen der Phosphorsäure das Fällungsmittel (die Magnesiumsalzlösung) nur allmählich zur Lösung gegeben, damit die Flüssigkeit anfänglich überschüssige Phosphorsäure enthält. Das Krystallischwerden des Niederschlages wird nämlich durch die Gegenwart überschüssiger Phosphorsäure begünstigt, durch überschüssiges Magnesium dagegen verzögert. Hat sich in der Phosphatlösung bereits ein krystallischer Niederschlag gebildet, so gelangt dann bei weiterem langsamen Hinzufügen des Fällungsmittels auch die übrige Menge des Niederschlages in krystallischer Form zur Abscheidung. — Das Fällen gelangt daher in folgender Weise zur Ausführung:

Die 100 ccm betragende, etwa 0,1 g P_2O_5 enthaltende und mit 2,5 g Ammoniumchlorid versetzte neutrale Lösung wird in einem Becherglase fast bis zum Aufkochen erhitzt, das Becherglas von der Kochplatte genommen, 10 ccm 10% iger Ammoniak hinzugefügt, dann unter Umschwenken aus einer Meßröhre etwa 0,5 ccm Magnesiumsalzlösung (10,0 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und 5,0 g NH_4Cl in Wasser zu 100 ccm gelöst) hinzugefügt, wodurch in der heißen Flüssigkeit ein flockiger Niederschlag entsteht. Es wird nun unter öfterem Umschwenken des Becherglasinhaltes gewartet, bis der Niederschlag krystallisch geworden ist, und die anfänglich opalisierende Flüssigkeit sich völlig geklärt hat, wozu für gewöhnlich einige Minuten genügen. Es wird dann zur Untersuchungslösung weiterhin von der Magnesiumsalzlösung geträufelt, bis davon im ganzen 10 ccm verbraucht wurden. Nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit wird der Niederschlag im „Kehltrichter“ auf einem Wattebausch gesammelt, mit 50 ccm 1% iger Ammoniak ausgewaschen und auch weiterhin so verfahren wie bei der Bestimmung des Magnesiums als $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ (vgl. Abschnitt IX, 1 und Abschnitt X). Zieht man es vor, die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ zu bestimmen, so sammelt man den Niederschlag am besten in einem Platintiegel nach Gooch-Neubauer. Bei sehr kleinen Niederschlagsmengen ist jedoch das Arbeiten mit einem Wattebausch unbedingt vorteilhafter.

Enthält die Untersuchungslösung kleinere Mengen (in 100 ccm einige Zentigramme) Phosphorsäure, so muß man zur Flüssigkeit schon von Anfang an mehr Magnesiumsalzlösung (1–2 ccm) hinzufügen, da durch wenig Magnesiumsalzlösung kein Niederschlag entsteht. Bei sehr geringen Mengen Phosphorsäure (in 100 ccm einige Milligramme) fügt man die 10 ccm Magnesiumsalzlösung auf

einmal zur Flüssigkeit; der Niederschlag gelangt in diesem Falle nur nach dem Erkalten der Flüssigkeit allmählich zur Ausscheidung. Es wird also in jedem Falle, ob mehr oder weniger Phosphorsäure zugegen ist (wie dies auch bei dem schon früher beschriebenen Verfahren getan wurde) immer dieselbe Menge Fällungsmittel verwendet.

Bei den Versuchen wurde vom Kaliumdihydrophosphat ausgegangen. Die Darstellung des KH_2PO_4 erfolgte durch Versetzen reiner Phosphorsäure von bekannter Stärke mit berechneter Menge Kaliumbicarbonat; das aus der heißen Lösung nach dem Erkalten auskrystallisierte Salz wurde einige Wochen über gebranntem Kalk getrocknet.

Um zu prüfen, ob die Zusammensetzung des Salzes der Formel entspricht, wurden davon etwa 1 g betragende Anteile in einem kleinen Platintiegel erst durch gelindes Erhitzen, dann durch Glühen zu Kaliummetaphosphat umgewandelt und der Glührückstand gewogen, welcher zu 86,75, 86,73 und 86,76, im Mittel zu 86,75% gefunden wurde (berechnet 86,766%).

Die Versuche wurden mit zweierlei Lösungen vorgenommen; die eine Lösung (a) enthielt in 1000 ccm 5,1701, die andere (b) 5,2728 g KH_2PO_4 . Das Fällen erfolgte in der weiter oben beschriebenen Weise. Geseiht wurde nach 24 Stunden. Der Wärmegrad des Laboratoriums betrug etwa 15° C. Nach dem Behandeln des Niederschlages mit Alkohol und Äther wurde nach dem Verdampfen des Äthers mit Verwendung der schon früher beschriebenen Trockenröhre (vgl. Abschnitt X) der Niederschlag auch noch einige Stunden über $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ getrocknet. Die Versuche wurden mit 50, 10 und 1 ccm Phosphatlösung vorgenommen, die auf 100 ccm verdünnt wurden. Die berechneten Mengen $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ betragen für Lösung a 466,09, 93,22 und 9,32 mg, für Lösung b 475,35, 95,07 und 9,51 mg; die Versuche ergaben folgende Zahlen:

a mg	b mg	a mg	b mg	a mg	b mg
467,2	476,1	94,3	96,7	9,9	9,7
469,2	475,7	93,8	96,5	10,6	10,1
468,7	476,0	94,5	92,2	10,4	9,6
467,1	477,1	94,5	96,7	10,6	10,1
466,8	476,2	93,8	97,1	10,1	9,9
467,4	477,1	94,0	97,1	9,8	9,6
467,73 mg	476,37 mg	94,15 mg	96,72 mg	10,23 mg	9,83 mg

Aus dem Mittel der Endzahlen der Reihen a und b berechnen sich die Verbesserungswerte wie folgt:

Gewicht des Niederschlages	Verbesserungswert
0,50 g	–1,4 mg
0,10 „	–1,3 „
0,05 „	–1,1 „
0,01 „	–0,6 „

Es gelangte auch der Glührückstand zur Bestimmung. Bei den ersten zwei Versuchsreihen wurde der Glührückstand jeder einzelnen Probe bestimmt; bei den folgenden Versuchsreihen wurden mit den vereinten 6 Niederschlagsproben die Glührückstandsbestimmungen vorgenommen; mit den zu kleinen Niederschlagsmengen der dritten Reihe wurden keine weiteren Untersuchungen ausgeführt. Auf die Gesamtmenge des Niederschlages bezogen, sind die Ergebnisse in folgenden Zahlenreihen enthalten; die berechneten Mengen $Mg_2P_2O_7$ betragen für Lösung a 211,42 und 42,28, für Lösung b 215,62 und 43,12 mg.

a mg	b mg	a mg	b mg
212,1	215,6	42,5	43,6
212,4	215,1	42,3	43,6
212,2	215,7	42,6	43,4
211,9	216,4	42,6	43,6
211,4	215,8	42,3	43,8
211,8	216,1	42,4	43,8
Mittel 211,97 mg	215,78 mg	42,45 mg	43,63 mg

Das Mittel aller Versuche ist um 0,35 mg größer, als der Mittelwert der berechneten Mengen. Führt man also das Fällen und das Auswaschen genau nach Angabe aus, und bestimmt man die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$, so wird man das gefundene Gewicht bei Mengen, die zwischen 0,25 und 0,05 g liegen, um 0,3 mg verkleinern.

Wird das Fällen nicht nach Vorschrift, sondern auf die Weise ausgeführt, daß man das Fällungsmittel (die 10 ccm Magnesiumsalzlösung) auf einmal zu der reichlich Phosphorsäure enthaltenden heißen Flüssigkeit mengt und das Seihen usw. tags darauf vor-

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 und 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101, 187, 211 und 214 [1918]; 32, I, 24 [1919].