

Retorte gepreßtes Drahtnetz in seiner Lage festgehalten wird (Abb. 4). Der mit einem Brei von Wasser und Graphit gedichtete Retortenkopf wird aufgeschraubt und die Retorte unter Wasser auf Dichtigkeit geprüft. Durch Hahn 3 (Abb. 3) wird Leitung und Behälter mit Stadtgas ausgespült, das durch Hahn 8 entweicht. Dann wird Hahn 8 geschlossen, Hahn 2 geöffnet und der Teerscheider mit Gas gefüllt. Wenn die Temperatur des Ofens und die Temperatur innerhalb des Schutzmantels gleichgeworden sind, wird die Retorte eingeschoben und das Ableitungsrohr mittels der Konusverschraubung 30 mit dem Teerscheider verbunden. Nach kurzer Zeit setzt die Entgasung ein. Der Druck an der Retorte wird auf  $\pm 0$  eingestellt. Nach einer Stunde wird Hahn 2 geschlossen, die Verschraubung 30 gelöst und die Retorte aus dem Ofen genommen. Das im Behälter gesammelte Gas wird gemischt, unter Druck gesetzt und gemessen.

Abgesehen von der Einstellung des Druckes bei Beginn der Entgasung bedarf nur die Ofentemperatur einer Überwachung. Durch Einbau eines selbsttätigen Temperaturreglers wird auch diese überflüssig.

**Zusammenfassung:** Eine Kleinentgasungsanlage für Kohlen wird beschrieben. Die Apparatur ist in der Weise ausgestaltet, daß jeder Entgasungsversuch unter gleichen Bedingungen vorgenommen werden kann.

[A. 186.]

#### Literatur:

1. Ztschr. Österr. Ver. Gas-Wasserfachmänner 1925, 81.
2. W. Bertelsmann, Gas- u. Wasserfach 1929, 965.
3. R. Geipert, ebenda 1926, 861, 1927, 15.
4. K. Bunte u. W. Zwiig, ebenda 1928, 629.
5. K. Bunte u. F. Schwarzkopf, ebenda 1922, 322 ff.
6. E. J. Constam u. P. Schläpfer, Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1906, 741 ff.
7. Unveröffentlichte Versuche in den Jahren 1918 bis 1921.

## Zur Analyse der Rohphosphate.

Von Dr. A. SUCHIER, Aussig.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

(Eingeg. 17. März 1930.)

In der Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung<sup>1)</sup> wurde die Zahl der Verfahren zur Bestimmung von  $P_2O_5$  in Phosphaten festgestellt. Das Ergebnis waren 28 Möglichkeiten. Diese kritischen Angaben veranlaßten den Verfasser, an Hand der in der Literatur erschienenen Veröffentlichungen, eine geeignete Methode auszuarbeiten. Im ganzen erschienen in den letzten 30 Jahren etwa 40 Arbeiten über Bestimmung von  $P_2O_5$  mit Ammonmolybdat und weitere 20 Arbeiten, welche  $P_2O_5$  mit Magnesialösung bestimmen.

In einer sehr großen Anzahl von Versuchen, welche bis 1924 zurückreichen, wurden durch Erweiterung der zugrunde liegenden Erfahrungen, die in den wichtigsten Arbeiten von Neubauer, Jörgensen, Järvinen, Schmitz und Balarew niedergelegt sind, diejenigen Bedingungen festgestellt, welche es gestatten, dem wahren Gehalte an  $P_2O_5$  am nächsten zu kommen. Strenggenommen kann der absolut richtige Wert für  $P_2O_5$  überhaupt nicht festgestellt werden, da zur Zeit keine genauere Methode zur Gegenkontrolle existiert.

Die folgende Ausführungsform ist das Resultat der Analysen von etwa 20 Rohphosphaten verschiedener Herkunft (Gafsa, Constantine, Pebble) und hat sich in der Praxis fünf Jahre hindurch bestens bewährt.

### Bestimmung von $P_2O_5$ in Rohphosphaten.

**Gesamt-Phosphorsäure.** 5 g der bei 105° getrockneten Substanz werden im 500-cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit 50 cm<sup>3</sup> Königswasser übergossen und annähernd zu Syrupdicke eingedampft<sup>2)</sup> zwecks Abscheidung der Kieselsäure. Der Rückstand, der nach dem Erkalten fast erstarrt sein soll, wird mit 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (spez. Gew. 1,2 etwa 32%ig) und 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser aufgenommen und etwa 1 min aufgekocht. Nach dem Erkalten wird mit dest. Wasser auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trockenes Filter gegossen. 50 cm<sup>3</sup> des klaren Filtrates (= 0,5 g) werden mit etwa 250 cm<sup>3</sup> Molybdänlösung versetzt (mindestens 100 cm<sup>3</sup> für je 0,1 g  $P_2O_5$ ; bei höherem Gehalte nehme man entsprechend mehr) und auf dem Wasserbade drei Stunden hindurch auf 60°

bis 65° erwärmt. Nach etwa zehnstündigem Stehen wird durch ein kleines Filter gegossen. Bei afrikanischen und amerikanischen Phosphaten genügen im allgemeinen drei Stunden auf schwach gehendem Wasserbade und Stehen bei Zimmertemperatur über Nacht, um das Phosphat quantitativ zur Abscheidung zubringen. Bei Phosphaten, deren  $P_2O_5$ -Gehalt höher als 35% ist, wird das Filtrat (ohne Waschflüssigkeit) zweckmäßig durch erneutes Erwärmen auf etwa 60—65°, Zusatz von etwa 100 cm<sup>3</sup> Molybdänlösung und dreistündiges Stehen auf die Vollständigkeit der Ausfällung geprüft. Man wäscht den Niederschlag durch fünf- bis sechsmaliges Dekantieren mit je 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung von salpetersäurehaltigem Ammonnitrat (vgl. Anhang!) so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist. (Prüfung auf CaO erfolgt durch Versetzen von 1 cm<sup>3</sup> Waschwasser mit etwa 0,5 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$ , 30%ig, und 2 cm<sup>3</sup> Alkohol, wobei keine Trübung entstehen darf.) Der Rückstand wird im Becherglase mit etwa 80—100 cm<sup>3</sup> 2,5%igem Ammoniak gelöst und hierauf durch dasselbe Filter gegossen. Sollten sich kleinere Anteile des gelben Niederschlages nicht lösen, so gibt man zweckmäßig aus einem kleinen Meßzylinder tropfenweise 10%iges Ammoniak hinzu, bis die gelbe Farbe auf dem Filter verschwunden ist. Alsdann wäscht man mit heißem dest. Wasser so lange nach, bis das Volumen der Flüssigkeit 200—250 cm<sup>3</sup> beträgt. Nun versetzt man die Phosphatlösung unter gleichzeitigem Erwärmen auf etwa 80° und nach Hinzufügen von drei Tropfen einer Lösung Methylrot<sup>3)</sup> (0,2 g : 100 cm<sup>3</sup> Alkohol) als Indikator unter gutem Umrühren zunächst mit etwa 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure (36%ig), um die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks zu neutralisieren, gibt vorsichtig 10%ige Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion (deutliche Rotfärbung), ferner etwa 2 g festes reinstes Ammoniumchlorid sowie 25 cm<sup>3</sup> schwach saure Magnesiamischung (vgl. Anhang) hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden. Sollte sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat

<sup>1)</sup> Bd. III A 1924, S. 205 (Original: Amer. Fertilizer 57, Nr. 6, 1922).

<sup>2)</sup> Anfangs Flamme, gegen Ende Sandbad.

<sup>3)</sup> Statt Methylrot kann man auch Lakmuspapier verwenden, da beide Indikatoren annähernd das gleiche Umschlagsintervall besitzen.

Methylrot: pH 4,2—6,3; Lakmoid: pH 4,4—6,4.

abscheiden, so muß vorsichtig so lange verdünnter, 10%iger Ammoniak (spez. Gew. 0,96) zugegeben werden, bis derselbe gerade wieder in Lösung gegangen ist.

Hierauf versetzt man mit etwa 2 cm<sup>3</sup> 0,5%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung und erhitzt bis nahe an den Siedepunkt. Alsdann wird durch allmähliches Zusetzen von 2,5%igem Ammoniak die Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat ausgefällt. Man hat hierbei darauf zu achten, daß die Temperatur möglichst nahe dem Siedepunkt bleibt. Es ist daher notwendig, unter andauerndem Rühren mit einem Glasstabe die ersten 100 cm<sup>3</sup> des Ammoniaks zunächst in kleinen Anteilen von je etwa 5 cm<sup>3</sup> zuzusetzen, bis der sich abscheidende Niederschlag deutlich kristallin erscheint. Die weiteren Anteile können auf je 10–15 cm<sup>3</sup> erhöht werden, bis im ganzen etwa 130–150 cm<sup>3</sup> hinzugefügt sind, und die Farbe der Lösung deutlich nach violettrosa umschlägt. Die noch heiße Flüssigkeit stellt man bedeckt etwa 5 min bei Zimmertemperatur beiseite, fügt hierauf noch etwa 80 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak (22–24%ig) hinzu und filtriert nach zweistündigem Stehen. Erfahrungsgemäß hat der Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat, trotz aller Vorsichtsmaßregeln, große Neigung, amorph auszufallen. Er erscheint aber stets kristallin, wenn man kurz vor seinem Erscheinen, d. h. in dem Augenblicke, in welchem die Lösung die erste schwache Trübung zeigt, mit dem Glasstabe die Gefäßwand beim Umrühren öfters berührt. An den Berührungsstellen erscheinen alsbald helle Streifen, welche aus kleinen Magnesium-Ammoniumphosphat-Kristallen bestehen, die beim Auswaschen leicht mit dem Gummiwischer zu entfernen sind. Die Flüssigkeit wird zunächst durch einen Neubauer-Platin-Tiegel dekantiert, der Niederschlag mit 2,5%igem Ammoniak in den Tiegel gespült, mit weiteren 100 cm<sup>3</sup> Ammoniak gewaschen und im elektrischen Ofen zweimal je 10–15 min bis zur Gewichtskonstanz bei 1000–1100° geglüht. Es bleibt ein weißer Niederschlag von Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zurück.

Die oben angeführte Methode ergibt nur unter den angegebenen Bedingungen brauchbare Resultate; Temperatur, Zeit und Konzentration sind genau einzuhalten. Die Vorschrift in der oben angegebenen Form ist lediglich für die Untersuchung von Rohphosphaten mit einem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von 25–38% ausgearbeitet worden, und zwar für eine Einwaage von 5 g, von welcher je 0,5 g zur Analyse verwendet werden, bei Phosphaten mit einem über 38% liegenden P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt (Südseephosphate, Ozeanphosphate) sind nur 0,4 g anzuwenden.

#### Lösungen:

1. Molybdänlösung<sup>4)</sup>: 150 g reines, fein pulverisiertes Ammoniummolybdat werden in einer Literflasche in 500 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gelöst. Die Lösung gießt man in 1 l Salpetersäure (spez. Gew. 1,2 = etwa 32%ig), fügt 400 g Ammoniumnitrat hinzu, verdünnt das Ganze mit dest. Wasser auf 2 l, läßt 24 h bei etwa 35° stehen und filtriert.

2. Waschflüssigkeit für Molybdänniederschläge: 32 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1,2 spez. Gew. etwa 32%ig) und 50 g NH<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub> werden mit dest. Wasser auf 1 l aufgefüllt. (Das NH<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub> ist auf Abwesenheit von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu prüfen!)

3. Ammoniak 2½%: 5 Vol.-Teile NH<sub>4</sub>OH (24%ig = 0,91 spez. Gew.) werden mit 45 Vol.-Teilen dest. Wasser (NH<sub>4</sub>OH auf Reinheit zu prüfen, z. B. Bleigehalt) verdünnt.

4. Für Rohphosphate<sup>5)</sup>: „Neutrale“ (schwach sauer, siehe Literatur) Magnesialösung nach Schmitz: 55 g krist. Magnesiumchlorid werden in etwa 150 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst, 105 g Ammoniumchlorid zugegeben und nach Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> 10%iger Salzsäure auf 1 l aufgefüllt.

Faktoren für die Umrechnung bei Rohphosphaten:

von Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> . . . 0,6379, log 80 477,  
von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> . . . 2,185, log 33 924.

#### Literatur:

Ztschr. analyt. Chem. 44, 333 [1905]; 45, 287 [1906]; 45, 512 [1906]; 50, 336 [1911]; 57, 497 [1918]; 65, 46 [1924/25].

[A. 38.]

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 19, 1419 [1895].

<sup>5)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 65, 50 [1924/25].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Institution of Chemical Engineers.

London, 5. März 1930.

Vorsitzender: I. A. Reavell.

Prof. W. E. Gibbs: „Die Bildung und das Wachstum von Kristallen.“

Die Kristallisation geht in zwei Stufen vor sich: Die Bildung des Kristallkerns aus dem flüssigen Medium und das Wachstum dieses Kerns in diesem Medium. Bedingung für die Bildung eines Kristalls aus einem molekular dispersen System ist Übersättigung mit der auszukristallisierenden Komponente. Der Grad der Übersättigung, der in dem System erzeugt wird, bestimmt das Kristallisationspotential. Man kann durch geeignete Wahl der Arbeitsbedingungen den Grad der Übersättigung fast jeder Substanz in weitem Gebiet variieren. Die Übersättigung erzeugt Neigung zur Kristallisation, führt aber nicht notwendigerweise zur Bildung eines Kristalls. Die Moleküle eines Dampfes oder einer Flüssigkeit sind nicht leicht in Form des Raumgitters fest miteinander zu verbinden; zwei oder drei Teilchen können einander sehr nahe kommen und dann um ein gemeinsames Zentrum rotieren und wieder auseinanderfliegen. Solange sich nicht ein genügend großes Agglomerat bildet, das eine der flüssigen Phase entsprechende Löslichkeit oder Dampfdruck besitzt, bleibt das System ohne Kristallkern, d. h. flüssig. Die Kristallisation kann spontan erst auftreten, wenn die Übersättigung groß genug wird und die Neigung der kleinsten Molekülaggregate, in Moleküle zu zerfallen, überwunden ist. Geht eine Substanz aus einem weniger kondensierten in einen stärker kondensierten Zustand über, dann wird Energie in Freiheit gesetzt, und die Änderung müßte spontan erfolgen. Der Energieverlust wird durch die Moleküle beim Übergang eines

Zustandes von höherem Freiheitsgrad in den Zustand geringerer Freiheitsgrade bedingt. Der einfachste Fall der Bildung eines Kristallkerns in einer übersättigten Flüssigkeit ist das Erstarren einer reinen Flüssigkeit. Die Geschwindigkeit, mit der eine Substanz beim Abkühlen unterhalb des Gefrierpunktes kristallisiert, ist eine charakteristische Eigenschaft der Moleküle. Metalle und viele neutrale anorganische Salze bilden schon bei geringerer Unterkühlung Kristalle. Andere Verbindungen wieder, wie B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die Silicate, kristallisieren nur sehr schwer. Die Geschwindigkeit, mit der diese Kristallisation auftritt, hängt zunächst ab von der Leichtigkeit, mit der anisotrope Kristallisationskerne aus der isotropen Flüssigkeit gebildet werden, und hängt weiter ab von der Geschwindigkeit, mit der diese einmal gebildeten Kerne wachsen können. Die Keimbildung erfolgt leichter mit zunehmender Unterkühlung, bis der Maximalgrad der Keimbildung erreicht ist, dann wird durch intensivere Unterkühlung die Keimbildung wieder abnehmen. Man kann dies am Verhalten des Piperins verfolgen. Durch Zusatz einer geringen Menge einer anderen Substanz kann man die Keimbildung sehr verändern, gleichgültig, ob die zugefügte Substanz in der Schmelze löslich oder unlöslich ist. Das Auftreten der maximalen Keimbildung bei einer bestimmten Temperatur aus einer gegebenen Schmelze kann nur erklärt werden durch die Annahme, daß bei dieser Temperatur die Moleküle der Substanz eine kinetische Energie besitzen, die besonders günstig ist für den Übergang der isotropen zur anisotropen Gruppierung. Bei vielen Substanzen tritt die Keimbildung nur sehr langsam ein. Wenn man eine Flüssigkeit daher rasch genug abkühlt, kann man den Maximalpunkt ohne Keimbildung durchschreiten und Temperaturen erreichen, bei denen die Keimbildung wieder unmöglich wird. Wenn bei dieser Temperatur die Viskosität der unterkühlten Schmelze sehr groß ist, so kann man die Substanz in Form von Glas