IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

A. Czapski.

Zur Phosphorsäurebestimmung. Über die Bestimmung der Phosphorsäure in Dünge- und Futtermitteln, sowie in Bodenarten liegen eine grosse Menge Arbeiten, teilweise auch älteren Datums, vor. Einen breiten Raum unter diesen nehmen die Untersuchungen über die Bestimmung der Gesamt- und namentlich der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken, entsprechend der Bedeutung dieses Düngemittels für unsere Landwirtschaft, ein.

Über diese soll hier zunächst berichtet werden.

Nachdem sich auf Grund der Forschungen P. Wagner's ¹⁾ herausgestellt hatte, dass nicht die gesamte Menge an Phosphorsäure in einem Thomasmehl, sondern nur die in Zitronensäure lösliche eine Düngewirkung ausübt, trat die Ermittlung der letzteren in den Vordergrund. Zur Isolierung derselben wurden die Proben anfangs mit einer Lösung von Ammoniumzitrat ausgeschüttelt. Um aber gegenüber dem verschiedenen Gehalt der Thomasmehle an freiem Kalk ²⁾ einen Überschuss an Säure anzuwenden, ging man bald davon ab und bediente sich dafür einer 2%igen Lösung von Zitronensäure. Nun stellten sich Schwierigkeiten heraus, welche durch den hohen Gehalt vieler Thomasmehle an Kieselsäure verursacht wurden. Dieselbe war in der Zitronensäurelösung teilweise kolloidal gelöst und mischte sich bei der Fällung mit Magnesiamixtur dem Niederschlage bei, so dass unrichtige Resultate erhalten wurden. Kellner ³⁾ gab daher ein Verfahren an, das ermöglichte, ein Thomasmehl daraufhin zu prüfen, ob es einen störenden Gehalt an Kieselsäure enthält. Ist dies der Fall, dann muss die Kieselsäure vor der Fällung der Phosphorsäure abgeschieden werden; dies geschieht ebenfalls nach den Angaben Kellner's ⁴⁾ durch Eindampfen mit Salzsäure.

Andererseits wurden auch von verschiedenen Autoren ⁵⁾, wie von Naumann, Kellner und Böttcher, Wagner Verfahren angegeben, welche ein Abscheiden der Kieselsäure unnötig machten, nach welchen dieselbe vielmehr auf andere Weise unschädlich gemacht und viel Zeit gewonnen wurde.

F. Mach ⁶⁾ hat vergleichende Bestimmungen nach der ursprünglichen und nach der Methode von Wagner ausgeführt und genügend

¹⁾ Landw. Versuchs-St. **45**, 378. — ²⁾ Vergl. Max Popp, Chem. Ztg. **33**, 262 (1909). Betreffe Bestimmung der Basizität der Thomasmehle, siehe R. Michel, Chem. Ztg. **34**, 830 (1910). — ³⁾ Chem. Ztg. **26**, 1151 (1902). — ⁴⁾ A. a. O. — ⁵⁾ Vergl. hierzu F. Westhauser, diese Ztschrft. **44**, 187 (1905). — ⁶⁾ Landw. Versuchs-St. **63**, 81 (1905).

übereinstimmende Werte erhalten. Er gibt aber trotzdem dem Abscheiden der Kieselsäure auf dem Wasserbade den Vorzug und hält die Einwände, welche A. Bömer¹⁾ dagegen erhebt, für nicht stichhaltig. Letzterer behauptet, dass die Art des Eindampfens — ob der Rückstand längere Zeit auf dem kochenden oder auch schon ausgebrannten Wasserbade verbleibt, oder ob er sofort, wenn die gallertartige Beschaffenheit erreicht ist, heruntergenommen wird — einen grossen Einfluss auf das Resultat ausübt. Mach erhielt, wie er das Eindampfen auch immer vornahm, übereinstimmende Resultate. In einer weiteren Mitteilung²⁾ muss er jedoch zugeben, dass ihn erneute Versuche davon überzeugt haben, dass Bömer recht hat, und dass ein längeres Eindampfen der Auszüge zu Verlusten Anlass geben kann,

Eingehend wird das Thema dann von P. Wagner, R. Kunze und W. Simmermacher³⁾ behandelt. Sie geben zunächst genaue Vorschriften für die Herstellung der nötigen Lösungen und des zitronensauren Auszugs. Betreffs des letzteren ist sehr darauf zu achten, dass die Temperatur der Zitronensäurelösung $17,5^{\circ}\text{C}$. beträgt. Durch Abweichungen von derselben entstehen Fehler, welche für je 1°C . 0,04 bis 0,05 % Phosphorsäure betragen.

Ebenso wie Bömer raten die Verfasser, den Abdampfungsrückstand nicht länger zu erhitzen, als zur Erzielung des gallertartigen Zustandes notwendig ist.

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann nach den verschiedenen dafür vorgeschlagenen Methoden mit gutem Erfolg geschehen, wenn alle für dieselben angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau beachtet werden. Fällt die Kellner'sche Vorprüfung auf Kieselsäure positiv aus, dann muss diese durch Eindampfen abgeschieden werden.

Ein volumetrisches Verfahren zur Ermittlung der Phosphorsäure in dem Zitronensäureauszug schlägt L. Wuyts⁴⁾ vor.

10 *ccm* der Lösung werden mit einigen Tropfen Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 4 Tropfen Salpetersäure und Wasser aufgenommen und nach Zusatz von 10 *ccm* Salpetersäure (D. 1,4) und 15 *ccm* gesättigter Ammoniumnitratlösung zum Kochen erhitzt. Dann wird die Phosphorsäure durch 25 *ccm* Ammoniummolybdatlösung gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in 0,3265 n-Kalilauge gelöst. Der Überschuss an Kalilauge wird dann mit 0,3265 n-Schwefelsäure zurücktitriert. 1 *ccm* 0,3265 n-Kalilauge entspricht 1 % Phosphorsäure in der Lösung.

Erhöht man, wie Mats Weibull⁵⁾ nachwies, den Eisengehalt des Zitronensäureauszugs durch Zusatz von Eisenzitratlösung, so erübrigt sich

¹⁾ Landw. Versuchs-St. **62**, 192 (1905). — ²⁾ Landw. Versuchs-St. **66**, 1 (1907). — ³⁾ Landw. Versuchs-St. **66**, 257 (1907). — ⁴⁾ Ann. Chim. anal. appl. **16**, 134 (1911); durch Chem. Zentrbl. **82**, I, 1881 (1911). — ⁵⁾ Chem. Ztg. **26**, R. 355 (1902).

die Abscheidung der Kieselsäure, da diese dann nicht mehr störend wirkt. Eine diesen Umstand benutzende Methode veröffentlichte Wagner¹⁾ und nannte sie Eisenzitratmethode. Sie litt an dem Übelstand, dass die gefällte phosphorsaure Ammonmagnesia häufig durch Schwefeleisen verunreinigt war. Um dies zu verhindern, was schon durch schwache Oxydationsmittel erreicht werden kann, schlägt M. Popp²⁾ vor, dem eisenzitrathaltigen Auszug 10 ccm 0,3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zuzusetzen. Die erhaltenen Niederschläge werden auf diese Weise rein weiss und kieselsäurefrei. W. Fuchs und P. Wagner³⁾ bestätigen die Angaben von Popp und halten das Verfahren für vollkommen gleichwertig mit den anderen üblichen Methoden.

Von einer Verwendung der Methode von von Lorenz⁴⁾ zur Bestimmung der Phosphorsäure in den Zitronensäurelösungen raten die Verfasser ab, weil sie zu umständlich ist, dagegen eignet sie sich vorzüglich zur Ermittlung sehr kleiner Mengen Phosphorsäure in Ernteprodukten, Bodenarten und ähnlichem. Zu der Veröffentlichung von Popp bemerkt W. Simmermacher⁵⁾, dass er unabhängig von anderen Forschern die Eisenzitratmethode schon 1907 bearbeitet hat. Auch er hatte gefunden, dass es zur Oxydation des vorhandenen Schwefelwasserstoffs notwendig ist, Wasserstoffsuperoxyd in derselben Konzentration und derselben Menge, wie Popp sie angibt, zuzusetzen. Irgendwelche Unterschiede zwischen seinem Verfahren und dem des Letztgenannten sind nicht vorhanden.

Auf der 33. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen zu Münster i. W. im Jahre 1912 berichtet H. Neubauer⁶⁾ über diesen Gegenstand. Auf Grund eines umfangreichen Analysenmaterials beantragt er, dass die Methode der direkten Zitratfällung zu verlassen und an deren Stelle die Methode von von Lorenz, welche er im Verein mit F. Lückner⁷⁾ ausgebaut hat, zu setzen ist. Sein Vorschlag fand aber nicht die Zustimmung der Versammlung, ebensowenig wie ein solcher Popp's, seine Eisenzitratmethode einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen.

Letzterer gibt in einer weiteren Veröffentlichung⁸⁾ an, dass er mit Vorteil statt der 10 ccm 0,3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung 1 ccm 3%iger verwendet. Es können auch Fälle eintreten, in welchen diese Menge zur Lösung des Schwefeleisens nicht genügt. So untersuchte er ein Thomasmehl, bei welchem 5 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung zur Oxydation des Schwefeleisens notwendig waren. Er analysierte nach seinem Verfahren 9 Schlacken von ganz verschiedener Zusammensetzung in bezug auf den Gehalt an Phosphorsäure, Kieselsäure, Eisen und Kalk,

1) König: Unters. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe, 4. Aufl., S. 191. — 2) Chem. Ztg. **36**, 937 (1912). — 3) Chem. Ztg. **36**, 1037 (1912). — 4) Landw. Versuchs-St. **51**, 183; diese Ztschrft. **46**, 193 (1907). Vergl. auch Chem. Ztg. **32**, 707 (1908). — 5) Chem. Ztg. **37**, 145 (1913). — 6) Landw. Versuchs-St. **81**, 160 (1913). Vergl. auch ebenda **66**, 203 (1907). — 7) Diese Ztschrft. **51**, 161 (1912). — 8) Chem. Ztg. **37**, 1085 (1913).

und erhielt immer Werte, welche mit den nach der Methode Naumann erzielten, die Popp neben dem Salzsäureverfahren für die richtigste hält, gut übereinstimmten.

Auf der 34. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen zu Dresden¹⁾ empfiehlt Neubauer wiederum die Methode von von Lorenz als die einwandfreieste; dieser Ansicht wird jedoch von verschiedenen Seiten widersprochen und beschlossen, die Eisenzitratmethode für die Dauer eines Jahres unter die Zahl der für die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure zugelassenen Methoden aufzunehmen. Von der direkten Zitratfällung nach Böttcher-Wagner soll, auch wenn die Kellner'sche Vorprüfung vorgenommen wird, in Zukunft abgesehen werden. Auf dieser Versammlung war zur Sprache gekommen, dass die von Lorenz'sche Methode im allgemeinen etwas niedrigere Resultate gibt, als die anderen, und deren Einführung eine Preiserhöhung der Thomasmehle zur Folge haben würde. Dieselbe Befürchtung spricht auch F. Haussding²⁾ aus. Er hat vergleichende Untersuchungen von Thomasmehlen nach der Salzsäuremethode, nach der Eisenzitratmethode und nach der Methode von von Lorenz angestellt und erhielt nach den beiden ersteren gut übereinstimmende, aber immer höhere Werte als nach der letzteren.

Auf einige Fehlerquellen bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure macht noch M. Popp³⁾ aufmerksam.

Die Frage, ob es ratsam ist, die abgewogenen 5 g in der Schüttelflasche vor dem Zusatz der Zitronensäurelösung mit 5 ccm Alkohol zu befeuchten, bejaht er, da sonst, auch wenn man die Vorsichtsmaßregel gebraucht, erst etwas Lösung in die Flasche zu tun und dann erst die Probe einzufüllen, trotzdem ein störendes Zusammenbacken, namentlich bei den kalkreichen Mehlen eintreten kann. Die Fälle, in welchen die Resultate durch die Gegenwart von Alkohol beeinflusst werden, hält Popp für äusserst selten.

Die Temperatur von 17,5° während der Dauer des Schüttelns soll, wie ja auch schon Wagner⁴⁾ angibt, möglichst eingehalten werden. Ist die Temperatur des Arbeitsraumes eine höhere, z. B. 23°, so kühlt man die Zitronensäurelösung auf etwa 15° ab. Nach dem halbstündigen Schütteln hat sie dann etwa 20°, im Mittel also 17,5°. Dann ist es unbedingt notwendig, sofort nach dem Schütteln zu filtrieren, um einer längeren Einwirkung der Zitronensäure auf das Thomasmehl vorzubeugen.

Die Zugabe der Reagenzien für die Fällung erfolgt in der Reihenfolge: 25 ccm Eisenzitratlösung, 1 ccm 3 %iges Wasserstoffsperoxyd, 25 ccm Magnesiamischung. Ist es erforderlich, mehr Wasserstoffsperoxyd zuzufügen, so sollen es doch nie mehr als 3 ccm sein, da sonst

¹⁾ Landw. Versuchs-St. 85, 238 (1914). — ²⁾ Landw. Jahrbücher 45, 119 (1913); durch Chem. Zentrbl. 85, I, 2016 (1914). — ³⁾ Chem. Ztg. 38, 741 (1914). — ⁴⁾ S. 405.

die Resultate beeinflusst werden könnten. Es ist ratsam, durch Gooch-Tiegel zu filtrieren, 5 Minuten zu glühen und dann sofort zu wägen.

Ebenso wie F. Haussding¹⁾ hat auch W. Holle²⁾ vergleichende Untersuchungen nach den Methoden von von Lorenz, Popp und Naumann ausgeführt. Die erhaltenen Resultate zeigten, dass die beiden letzteren Methoden gleichwertig sind, aber immer etwas höhere Werte geben als die erstere, welche Holle für die richtigste hält, wenn ihre Ausführung auch Schwierigkeiten bietet.

Weitere Versuche hat Holle³⁾ über den Einfluss der Temperatur beim Ausschütteln der Thomasmehle angestellt. Wie eingangs erwähnt wurde, haben Wagner und seine Mitarbeiter festgestellt, dass 1° Temperaturdifferenz einen Unterschied von rund 0,04 (im Mittel 0,038) % Phosphorsäure bewirkt. Holle fand hierfür einen etwas niedrigeren Wert, nämlich 0,034 %.

Eingehendere Mitteilungen über die Eisenzitratsmethode macht neuerdings M. Popp⁴⁾.

Er stellt zunächst fest, dass die im Handel befindlichen Sorten Eisenchlorid von sehr verschiedener Zusammensetzung sind. Der Eisengehalt derselben schwankt nach von ihm ausgeführten Analysen zwischen 20,28 und 34,33 %. Für die Herstellung der Eisenzitratlösung ist es aber vollkommen gleichgültig, welches Präparat dazu verwendet wird. Irgendwelcher Einfluss auf die Phosphorsäurebestimmung wird dadurch nicht ausgeübt.

Um das 3 %ige Wasserstoffsuperoxyd haltbarer zu machen, ist es ratsam, zu 100 *ccm* desselben 0,5 *ccm* Alkohol zu setzen. Eine auf diese Weise konservierte Lösung nahm in 10 Tagen nur um 0,12 % ab.

Wie der Verfasser schon früher⁵⁾ angab, ist es nicht angängig, zur Oxydation des Schwefeleisens mehr als 3 *ccm* 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd zuzusetzen, da sonst Verluste an Phosphorsäure eintreten. Man hat geglaubt, diese Verluste der Anwesenheit von Mangan in den Thomasmehlen zuschreiben zu müssen. Popp stellte aber durch Versuche fest, dass dies nicht die Ursache sein kann, dass sie vielmehr nur durch die grössere Menge Wasserstoffsuperoxyd bedingt sind.

In ähnlicher Weise wie Popp haben Celichowski und Ferd. Pilz⁶⁾ die Eisenzitratsmethode einer eingehenden Prüfung unterworfen. Den Differenzen in dem Eisengehalt der verschiedenen Handelsorten Eisenchlorid schreiben auch sie keine Bedeutung zu. Jedoch fanden sie, dass es nicht ratsam ist, die Eisenzitratlösung zu lange aufzubewahren, da sich bei langem Lagern das Eisenchlorid zersetzt und Eisenoxyd und freie Salzsäure entsteht, und zwar geht ersteres

¹⁾ Landw. Jahrbücher **46**, 327 (1914). — ²⁾ Chem. Ztg. **38**, 1083 (1914). — ³⁾ Ebenda **38**, 1155 (1914). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **40**, 257 (1916). — ⁵⁾ Siehe Seite 407. — ⁶⁾ Ztschrft. f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich **18**, 581 (1915).

dabei in den kolloidalen Zustand über und verursacht so eine Erhöhung der Resultate. Auch betreffs der Wasserstoffsuperoxydlösung raten die Verfasser, dieselbe immer möglichst frisch in kleinen Mengen aus der 30 %igen Lösung zu bereiten, da sie bei längerem Stehen an Wirksamkeit verliert. Zachariades und Czak¹⁾ haben sogar die Beobachtung gemacht, dass in vielen Fällen ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nicht nötig ist. Dies bedarf jedoch nach der Ansicht von Celichowski und Pilz noch der Nachprüfung.

Weiter betonen Celichowski und Pilz, dass die Reihenfolge, in welcher die Reagenzien zu dem Zitronensäureauszug gegeben werden, von grosser Wichtigkeit ist. Man fügt erst die Eisenzitratlösung zu, dann 1 *ccm* der Wasserstoffsuperoxydlösung und schüttelt um und schliesslich, aber möglichst bald, die Magnesiamixtur. Hat 1 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd nicht genügt, um den Farbumschlag in weingelb zu bewirken, so ist ein weiterer Zusatz von noch einem oder nötigenfalls zwei Kubikzentimetern erforderlich. Nach der Fällung sollen die Niederschläge sofort im Rührapparat gerührt werden. Die Hauptsache ist, dass die Phosphorsäure schnell ausfällt, und dies geschieht bei eisenreichen Lösungen eher als bei eisenarmen. Bei langsamem Ausfällen ist immer die Gefahr vorhanden, dass sich dem Niederschlage Kieselsäure beimischt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration mit Uranylнитrat haben D. Crispo und R. W. Tuinzing²⁾ der Untersuchung von Düngemitteln angepasst, weil der steigende Preis der Molybdänsäure die Verwendung derselben immer kostspieliger macht. Sie nennen ihre Methode, da sie dieselbe in Verbindung mit der Eisenzitratmethode ausführen, Zitro-Uranmethode und haben mit ihr, wie die angeführten Ergebnisse zeigen, gut übereinstimmende Werte erhalten.

Seitdem man die Thomasmehle grösstenteils nach ihrem Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure bewertet, ist die Ermittlung der Gesamtposphorsäure in den Hintergrund getreten, und es liegen daher auch nur einige, auf diese Bezug habende Arbeiten vor. Die Methode, die von Loges empfohlen wurde, ist 1888 von dem Verband landw. Versuchsstationen im Deutschen Reiche³⁾ festgelegt worden und hat seither wenig Abänderungen erfahren.

Sie besteht der Hauptsache nach darin, dass das Thomasmehl zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen wird. Dann wird auf ein Volumen gebracht, filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats nach Zusatz von Ammoniumzitratlösung, um eine Ausscheidung von Kalk und Eisen zu verhindern, die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt.

¹⁾ Ztschrft. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich 18, 472 (1915); durch Chem. Zentrbl. 86, II. 724 (1915). — ²⁾ Landw. Versuchs-St. 88, 131 (1916). — ³⁾ Landw. Versuchs-St. 35, 378.

V. Schenke¹⁾ hält die Menge der Ammonzitratlösung — es sollen 100 *cem* zugegeben werden — für zu hoch, weil, wie er behauptet, die phosphorsaure Ammonmagnesia darin etwas löslich ist, und so Verluste entstehen. Dem widerspricht F. Mach²⁾; er glaubt nicht, dass durch diesen Umstand eine nennenswerte Einwirkung auf die Resultate ausgeübt würde. Die höheren Resultate, die Schenke bei Zusatz von nur 50 *cem* Ammonzitratlösung erhielt, erklärt er dadurch, dass der Phosphorsäureniederschlag auf diese Weise wesentlich schneller ausfällt und viel Kalk- und Eisensalze mitreisst oder einschliesst, jedenfalls mehr, als es bei dem üblichen Verfahren der Fall ist, bei welchem durch diese Verunreinigungen der Fehler ausgeglichen wird, der dadurch entsteht, dass die Phosphorsäure nicht restlos ausgefällt wird.

Deshalb muss man auch, wenn man die in den geglähten Niederschlägen enthaltene Phosphorsäure, wie es Neubauer getan hat, nach von Lorenz bestimmt, zu niedrige Resultate erhalten. Auf diesen Umstand macht M. Popp³⁾ aufmerksam. Er stellte durch besondere Versuche fest, dass ein gewisser Kalkgehalt der Lösung vorhanden sein muss, damit die Resultate der Eisenzitratsmethode mit denen der von Lorenz'schen übereinstimmen. Jedoch sind die nach der ersteren erzielten Niederschläge nicht allein durch Kalk, sondern auch durch Magnesia verunreinigt.

Das Verfahren von von Lorenz ist von Z. Chmielewski⁴⁾ abgeändert worden. Z. Romański⁵⁾ berichtet darüber.

Gefällt wird mit der Wagner'schen Molybdänlösung bei Gegenwart eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure. Es wird dadurch erreicht, dass der Niederschlag nicht sofort, sondern erst allmählich ausfällt, und zwar bilden sich auf diese Weise grössere Kristalle von konstanter Zusammensetzung. Nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol wird dieser nicht durch Äther, sondern durch Benzin verdrängt. Der Faktor für den so erhaltenen Niederschlag in bezug auf Phosphorsäure ist 0,03496.

Die angeführten Beleganalysen zeigen mit nach der Wagner'schen Molybdänmethode erzielten Resultaten gute Übereinstimmung.

Ein Verfahren zur Herstellung neutraler Ammonzitratlösung geben Patten und Marti⁶⁾ an. Sie gründen es auf die Beobachtung von Schiff, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd Hexamethylenetetramin entsteht, und dass die Ammoniak-salze entsprechend ein ähnliches Verhalten zeigen. Die frei gemachte Säure kann dann titrimetrisch mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt werden. 50 *cem* der zu untersuchenden Zitratlösung werden mit Wasser

¹⁾ Ländw. Versuchs-St. **62**, 3 (1905). Vergl. diese Ztschrft. **46**, 461 (1907). — ²⁾ Landw. Versuchs-St. **63**, 87 (1905); **66**, 14 (1907). — ³⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, I, 483 (1913). — ⁴⁾ Chemik Polski **3**, 221 (1903). — ⁵⁾ Chem. Ztg. **33**, 46 (1909). — ⁶⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **5**, 567 (1913); durch Chem. Ztg. **37**, R. 627 (1913).

auf 250 *ccm* gebracht. Zu 5 *ccm* dieser verdünnten Lösung gibt man 4 *ccm* genau neutraler 40%iger Formaldehydlösung und lässt $n_{/10}$ Natronlauge zufließen, bis die Rosafärbung auch nach dem Kochen nicht verschwindet. In anderen 5 *ccm* wird der Gehalt an Ammoniak durch Destillation mit Magnesia auch unter Anwendung von $n_{/10}$ Titrierflüssigkeiten ermittelt.

Die Differenz zwischen den beiden erhaltenen Werten gibt direkt an, wie viel Kubikzentimeter $n_{/10}$ Ammoniak zur vollständigen Neutralisation nötig sind. Und hieraus lässt sich leicht berechnen, wie viel einer stärkeren Ammoniakflüssigkeit man zu diesem Zweck anwenden muss. Das Ammoniak soll sich in neutraler Lösung zu Zitronensäureanhydrid verhalten wie 1 : 3,765. In einem Liter (D. 1,09) sollen enthalten sein 44,76 *g* NH_3 und 168,57 *g* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Manche Thomasmehle ergeben einen rotgefärbten Schwefelsäureaufschluss. Hugo Ditz¹⁾ weist in einer längeren Arbeit nach, dass dieser Umstand einem Gehalt der betreffenden Thomasmehle an Manganverbindungen zuzuschreiben ist.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten geschieht im wässrigen Auszuge derselben, der hergestellt wird, indem 20 *g* der Probe mit 800 *ccm* Wasser 30 Minuten geschüttelt und auf 1 *l* aufgefüllt werden.

Allgemein üblich ist die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Zitratmethode, es sind aber auch andere Verfahren, die ein beschleunigtes Arbeiten bewirken sollen, vorgeschlagen worden.

S. Kohn²⁾ ermittelt die vorhandene freie Phosphorsäure³⁾, indem er erst mit karbonatfreier Lauge und Methylorange als Indikator bis zum Farbenumschlag titriert. Dann setzt er Kalziumchloridlösung und Phenolphthalein hinzu und titriert weiter. Das Ende der Titration ist erreicht, wenn die gesamte Phosphorsäure als dreibasischer Kalk ausgefällt ist. Hieraus ergibt sich die an Kalk oder sonstige Basen gebundene Phosphorsäure. Die von Kohn angegebenen Beleganalysen stimmen mit den nach der Zitratmethode erhaltenen gut überein.

W. Möller⁴⁾ behauptet, dass der oben beschriebenen Methode eine Menge Fehler anhaften, welche sich allerdings teilweise wieder ausgleichen. Der Vorzug, dass sie sich äusserst schnell ausführen lässt, lässt sie vielleicht für fortlaufende, vergleichende Betriebsanalysen als geeignet erscheinen. Eine Beurteilung der Ware aber auf Grund der mit ihr erhaltenen Resultate ist absolut unzulässig. Bei der Titrierung der freien Säure werden die sauren Eisen- und Tonerdephosphate teilweise mit titriert und bei der weiteren Titrierung mit Phenolphthalein als Indikator tritt der Farbenumschlag erst ein, wenn ein kleiner

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **91**, 507 (1915). — ²⁾ Chem. Ztg. **32**, 475 (1908). — ³⁾ Näheres bezüglich der Bestimmung der freien Phosphorsäure in Superphosphaten siehe W. Möller, Chem. Ztg. **31**, 879 (1907). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **32**, 631 (1908).

Überschuss an Natronlauge vorhanden ist. In beiden Fällen werden also zu hohe Werte erhalten.

Ein Verfahren, das diese Übelstände vermeidet, gibt L. Schucht¹⁾ an. Er beseitigt den störenden Einfluss der Sesquioxide bei der Titration durch Zusatz einer organischen Säure, welche die Ausfällung derselben verhindert. Zunächst wird durch eine Vorprüfung die Menge n-Kaliumoxalatlösung (92,15 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ auf 1 l) ermittelt, welche zur Fällung allen vorhandenen Kalkes notwendig ist, indem man zu einem aliquoten Teil des wässerigen Auszugs einen Überschuss des Fällungsmittels zufügt und diesen mit Permanganat zurücktitriert. Nach dem Ausfällen des Kalks mit der gefundenen Menge Oxalat wird auf ein Volumen gebracht, filtriert und ein abgemessener Teil des Filtrats, 2 g der zu untersuchenden Probe entsprechend, mit $\frac{1}{2}$ Lauge und Methylorange als Indikator titriert. Ein gleiches Volumen des Filtrats wird unter Zusatz von 25 ccm n-Oxalatlösung und Phenolphthalein ebenfalls mit $\frac{1}{2}$ Lauge bis zur Rosafärbung titriert und so die freie Säure ermittelt. Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Titration ergibt den Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure²⁾.

Z. Romański³⁾ macht darauf aufmerksam, dass der aus dem wässerigen Auszug von Superphosphaten und aus Knochenmehllösungen nach Zusatz von Ammonzitrat mit Magnesiamixtur gefällte Niederschlag neben Magnesiumammoniumphosphat auch Magnesiumammoniumzitrat enthält und zwar, wie er durch einige hundert Versuche festgestellt hat, fast konstant 3%. Dieser Verunreinigung ist es auch zuzuschreiben, dass die Niederschläge, man mag sie so lange glühen wie man will, nicht weiss werden. Romański empfiehlt deshalb, die Niederschläge durch einen Neubauertiegel zu filtrieren, erst mit ammoniakalischem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Benzin zu waschen und sie entweder im Vakuum oder bei 40° eine halbe Stunde zu trocknen und zu wägen. Das Gewicht, multipliziert mit 0,2804, ergibt die in dem Niederschlag vorhandene Menge Phosphorsäure. Um einen rein kristallinen Niederschlag zu erhalten, ist es nötig, dass man eine mit Zitronensäure angesäuerte Magnesiamixtur verwendet. Der Niederschlag scheidet sich dann bei langsamem Zusatz von Ammoniak in der gewünschten Form ab.

Auf der 33. Hauptversammlung des Verbandes landw. Versuchsstationen im Deutschen Reiche zu Münster 1912 beantragt Aumann⁴⁾ die von Lorenz'sche Methode auch bei der Untersuchung von Superphosphaten neben den anderen Methoden als zulässig zu erklären. Ausser ihrem Vorzug der Genauigkeit, hält er sie schon deshalb für sehr empfehlenswert, weil bei ihr der Glühprozess vermieden wird. Denn

1) Chem. Ztg. **32**, 1201 (1908). — 2) Ein ähnliches Verfahren zur Phosphorsäurebestimmung im Kalziumphosphat empfiehlt J. M. Kolthoff, Pharm. Weekbl. **52**, 1053 (1915); durch Chem. Zentrbl. **86**, II, 979 (1915). — 3) Chem. Ztg. **35**, 163 (1911). — 4) Landw. Versuchs-St. **81**, 187 (1913).

bei nicht genügenden Gasverhältnissen gelingt es manchmal nur mit vieler Mühe das Magnesiumammoniumphosphat in pyrophosphorsaure Magnesia überzuführen.

Der Antrag Aumann's wird zum Beschluss erhoben.

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Gesamtposphorsäure in Superphosphaten hat C. A. Peters¹⁾ ausgeführt. Auf dieselben möchte ich hier nur hinweisen.

Für die Ermittlung der Gesamtposphorsäure in natürlichen Phosphaten und auch in Thomasschlacken geben E. Guerry und E. Toussaint²⁾ ein Verfahren an.

2,5 g der Probe werden in einen 250 ccm-Kolben, in welchem sich 20—25 ccm konzentrierte Schwefelsäure befinden, eingewogen. Nach kräftigem Schütteln, um alles Anhängen der Substanz zu vermeiden, wird 10 Minuten gekocht, nach dem Erkalten mit wenig Wasser versetzt und, nachdem das Gemisch wiederum erkaltet ist, bis zur Marke aufgefüllt. 25 ccm des mit Ammoniak neutralisierten und erkalteten Filtrats werden nach Zusatz von 30 ccm Ammoniumzitratlösung und 15 ccm konzentriertem Ammoniak unter ständigem Rühren mit 35 ccm Magnesiamixtur tropfenweise gefällt. Die weitere Behandlung des Niederschlags geschieht dann, wie üblich.

Ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten empfiehlt J. M. Wilkie³⁾. Über dasselbe findet sich näheres in der in dieser Zeitschrift⁴⁾ erschienenen Arbeit von W. Strecker und P. Schiffer.

Die Ermittlung der Phosphorsäure in Böden, Ernteprodukten und Wasser führen Hermann Kaserer und Ignaz K. Greisenegger⁵⁾ in folgender Weise aus. Eine etwa 2—3 g Trockensubstanz entsprechende Menge der Probe von Ernteprodukten wird mit konzentrierter Schwefelsäure, Quecksilber und Kaliumsulfat aufgeschlossen. Dann wird in einen 165 ccm-Kolben übergespült, aufgefüllt und stehen gelassen, bis die Kieselsäure sich abgeschieden hat. Von dem Filtrat werden 150 ccm, nach Zusatz von 50 ccm Ammonitratlösung (500 g in 1 l), bei 80—90° mit 40 ccm 10%iger Molybdänlösung (100 g molybdänsaures Ammon auf 1 l) gefällt. Nach dem Erkalten wird, frühestens 15 Minuten und spätestens 3 Stunden nach der Fällung, durch einen Goochtiegel filtriert und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wird in das Becherglas, in welchem er gefällt war, zurückgebracht, nach Zusatz von 150 ccm Wasser in $\frac{1}{4}$ Natronlauge gelöst und 10 Minuten gekocht. Der Überschuss an Natronlauge wird nun unter Verwendung von Phenolphthaleïn

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 39 (1915). — ²⁾ Bull. Soc. Chim. Belgique **23**, 454. (1909); durch Chem. Zentrbl. **81**, I, 475 (1910). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 796. (1910). — ⁴⁾ **50**, 495 (1911). — ⁵⁾ Ztschrft. f. landw. Versuchswesen Österr. **13**, 795; durch Chem. Zentrbl. **81**, II, 1631 (1910).

als Indikator durch Titration bestimmt. 1 ccm $\frac{n}{4}$ Natronlauge entspricht 0,634 mg P_2O_5 .

Bei der Untersuchung von Wasser verfährt man mit dem Abdampfungsrückstand von 500 ccm wie oben. Von Bodenproben werden 50 g mit 100 ccm Salpetersäure (1:1) aufgeschlossen und auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm des Filtrats werden bei kalkhaltigen Böden nur mit konzentrierter Schwefelsäure, bei kalkarmen mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat behandelt.

A. Stutzer und W. Haupt¹⁾ empfehlen folgende Arbeitsweise zur Ermittlung der Phosphorsäure in vegetabilischen Stoffen, namentlich Ernteprodukten und in Phosphaten. Der Aufschluss der ersteren geschieht nach Kjeldahl genau wie bei der eben besprochenen Arbeit, auch wird ebenfalls eine 2 g Trockensubstanz entsprechende Menge in Arbeit genommen. Zu dem mit Wasser verdünnten Aufschluss setzt man statt Ammon, um die starke Erhitzung zu vermeiden, Ammoniumkarbonat in Stücken und neutralisiert, unter Verwendung von Kongorot als Indikator, mit Ammoniumkarbonatlösung. Nun säuert man mit Salpetersäure an, fällt nach Erwärmen und Schütteln der Flüssigkeit mit 100 ccm Molybdänlösung, filtriert nach 2 Stunden durch ein Asbestfilter, trocknet zunächst bei 130—140° und glüht über einem Bunsenbrenner, bis der Niederschlag eine einheitlich blaugrüne Färbung angenommen hat und so in Molybdänsäure-Phosphorsäureanhydrid übergegangen ist.

Bei der Untersuchung von Phosphaten wird die salzsaure oder schwefelsaure Lösung nach dem Neutralisieren mit Ammoniak mit Salpetersäure angesäuert und weiter so gearbeitet, wie oben.

C. E. Millar und F. A. Gangler²⁾ haben durch Versuche nachgewiesen, dass sich die kolorimetrischen Methoden der Phosphorsäurebestimmung von Schreiner und Brown³⁾ und von Veitch⁴⁾ sehr gut zur Analyse von wässrigen Bodenauszügen eignen.

Zur Herstellung der Petermann'schen Lösung, welche hauptsächlich zur Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Futterkalken verwendet wird, gibt F. Zöhren⁵⁾ eine Vorschrift, für welche er eine besondere Apparatur konstruiert hat. Durch dieselbe soll hauptsächlich vermieden werden, dass sich beim Vermischen von Zitronensäure und Ammoniak infolge der eintretenden Erhitzung zu viel Ammoniak verflüchtigt. Ich kann hier nur auf dieselbe hinweisen.

Zur Bestimmung von Ammoniak in Düngemitteln geben Otto Folin und A. W. Roseworth⁶⁾ ein Verfahren an. Man wägt 2 g

1) Journ. f. Landw. **63**, 46 (1915); durch Chem. Zentrbl. **86**, I, 1281 (1915). — 2) Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 619 (1915); durch Chem. Zentrbl. **86**, II, 631 (1915). — 3) Journ. Americ. Chem. Soc. **26** 1463. — 4) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 169. — 5) Chem. Ztg. **37**, 611 (1913). — 6) Journ. Ind. Eng. Chem. **5**, 485 (1913); durch Chem. Ztg. **37**, R. 627 (1913).