

namentlich stickstoffhaltiger, eignen, zumal wenn auf eine gleichzeitige Bestimmung des Sauerstoffgehaltes reflectirt wird, und ich erwarte von der Anwendung derselben zu diesem Zwecke, so weit ich schon jetzt aus einigen Versuchen schliessen kann, recht günstige Resultate. Ich hoffe demnächst in der Lage zu sein, einer hohen k. Academie über das Resultat dieser Versuche Bericht erstatten zu können.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Zur Analyse der Superphosphate.

Von

R. Fresenius.

Zwischen verschiedenen sehr tüchtigen Chemikern herrschte in Betreff der richtigsten Art Superphosphate auszulaugen, um in der Wasserlösung die Phosphorsäure zu bestimmen, Differenz der Ansichten. Von der einen Seite wurde behauptet, man erhalte verschiedene und zwar unter Umständen um Procente löslicher Phosphorsäure abweichende Resultate, wenn man eine und dieselbe gleichmässige gemischte Probe

a) im Gewicht von 20 Grammen in einer Literflasche nach und nach mit etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser zusammenbringe, die Flüssigkeit während 4—5 Stunden häufig umschüttele, über Nacht stehen lasse, dann auf 1 Liter ergänze, die Flüssigkeit nach längerem Umschütteln und Stehenlassen durch ein trockenes Faltenfilter filtrire und von dem Filtrate je 50 CC. zur Untersuchung verwende, — oder wenn man

b) die abgewogene Probe mit Wasser zum zartesten Brei zerreibe und dann erst diesen nach der in a angegebenen Methode behandle, — weil im letzteren Falle durch das Zerreiben die Aufschliessung des basisch phosphorsauren Kalks vervollständigt und der Fabrication nachgeholfen werde, indem man Körnchen, welche in Folge nicht hinlänglich feiner Beschaffenheit der Aufschliessung durch Säure entgangen

seien, nun nachträglich — nach ganz feiner Zertheilung — der freie Phosphorsäure enthaltenden Lösung darbiete und zur Lösung bringe.

Von der anderen Seite war in Abrede gestellt worden, dass das Feinreiben der Probe auf den bei der Analyse sich ergebenden Gehalt an löslicher Phosphorsäure einen Einfluss ausübe.

Aufgefordert diese für die Analyse der Superphosphate sehr wichtige Frage zu entscheiden, stellte ich eine Reihe von Versuchen an und berichte nachstehend über die erhaltenen Resultate.

Das Untersuchungsobject war ein vorzügliches, an löslicher Phosphorsäure sehr reiches, kaum feuchtes, relativ feinpulvriges Bakerguano-Superphosphat; dasselbe in Betreff dessen sich die oben erwähnte Meinungsverschiedenheit kundgegeben hatte.

Die angewandten und in Vergleich gezogenen Auslaugungsmethoden waren folgende:

I. 10 Grm. wurden geradezu abgewogen und so wie sie waren auf dem Filter nach und nach mit kaltem Wasser ausgelaut, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Die Lösung wurde dann auf 1 Liter gebracht und gleichmässig gemischt. — Das Ausziehen verlief gut, die Flüssigkeit filtrirte verhältnissmässig rasch.

II. Das Superphosphat wurde trocken zerrieben und vollständig durch ein Blechsiebchen getrieben, dessen Oeffnungen 1 Mm. Durchmesser hatten. Von dem gleichmässig gemischten Pulver wurden 10 Gramm abgewogen, diese wie in I auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgelaut und die Lösung auf 1 Liter ergänzt. — Das Filtriren ging weit langsamer als bei I.

III. Von dem wie in II zerriebenen und gesiebten Superphosphat wurden 10 Grm. in eine $\frac{1}{2}$ Literflasche gebracht und nach und nach unter Umschütteln etwa 250 CC. Wasser zugesetzt. Man liess alsdann über Nacht stehen, ergänzte auf 500 CC., schüttelte längere Zeit und filtrirte durch ein trockenes Faltenfilter. Der unlösliche Rückstand wurde getrocknet, in eine Messröhre gebracht und genau 50 CC. Wasser zugefügt. Das Volumen der Flüssigkeit sammt Niederschlag in der Messröhre betrug nunmehr 52,4 CC., der unlösliche Rückstand — in der Flüssigkeit suspendirt — nahm somit den Raum von 2,4 CC. ein. Diese Bestimmung wurde ausgeführt um nachweisen zu können, welche Abweichung in den Resultaten erhalten wird, wenn man die Raumerfüllung des Niederschlages vernachlässigt oder — wie es ja eigentlich geschehen muss — in Rechnung bringt.

IV. 10 Grm. des unzerriebenen Superphosphates wurden nach der

Methode ausgelaugt, welche ich in meiner Anleit. zur quant. Analyse, 5. Aufl. S. 893, empfohlen habe und welche darin besteht, dass die Substanz in einer Reibschale mit Hülfe eines Pistilles in der Art zerrieben wird, dass vollständige Zertheilung der Klümpchen eintritt, aber gröbere, harte Stückchen nicht zu feinem Pulver zerrieben werden. Man lässt alsdann absitzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter ab und wiederholt das Extrahiren mit kaltem Wasser so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. — Die Flüssigkeit brachte man schliesslich auf 1 Liter und mischte. — Die Extraction erfolgte leicht und die Filtration verhältnissmässig rasch.

V. 10 Grm. des unzerriebenen Superphosphates wurden in einer Porzellan-Reibschale mit wenig kaltem Wasser zum zarten Schlamm fein abgerieben, dann wie in IV. behandelt. Die Lösung brachte man auf 1 Liter und mischte. — Die Extraction und das Filtriren erfolgt auch so, wenn man Sorge trägt bei den ersten Decantationen möglichst wenig Niederschlag auf das Filter zu bringen, gut.

Von den bei den Auslaugungen I., II., IV. und V. erhaltenen Flüssigkeiten wurden nun je 100 CC., von der bei Auslaugung III. erhaltenen aber 50 CC. zur Zerstörung der in Lösung übergegangenen organischen Substanzen mit kohlen-saurem Natron in geringem Ueberschuss und mit etwas salpetersaurem Kali versetzt, die Lösung in einer grossen Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht, dann in verdünnter Salpetersäure gelöst. In den so erhaltenen Flüssigkeiten, von welchen jede die lösliche Phosphorsäure aus je einem Gramm Superphosphat enthielt, bestimmte man die Phosphorsäure mit grösster Sorgfalt mit Hülfe einer salpetersauren Lösung von molybdän-saurem Ammon genau nach der Methode, welche ich im 6. Bande dieser Zeitschrift S. 403 ff. beschrieben habe, somit unter Anwendung einer Correction für die in das Filtrat übergegangene geringe Menge von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. — Um den Einfluss dieser Correction klar erkennen zu lassen, führe ich im Folgenden die ohne und die mit dieser Correction erhaltenen Resultate an:

Nummer der Auslaugung.	Gefundene lösliche	Gefundene lösliche
	Phosphorsäure ohne Correction.	Phosphorsäure mit Correction.
I.	19,88	20,08
II.	20,06	20,22
III.	19,80	19,95
IV.	19,97	20,13
V.	20,37	20,56

Berechnet man bei der Auslaugung III. die Phosphorsäuremenge unter Berücksichtigung der Raumerfüllung des in Wasser unlöslichen Rückstandes, wie diess zwar in der Regel nicht geschieht, aber eigentlich geschehen muss, so resultiren ohne Correctur 19,72 und mit Correctur (für die in Lösung übergegangene phosphorsaure Ammonmagnesia) 19,87 Proc.

Da bei den Auslaugungsmethoden I. und IV. eine Zerkleinerung gröberer Theilchen durch Zerreiben nicht stattgefunden hatte (denn bei der Methode IV. wurden nur etwaige Klümpchen lose zerdrückt), so fällt bei den nach diesen Methoden erhaltenen Resultaten jeder Einwurf weg, es sei die Menge der löslichen Phosphorsäure durch die Art des Auslaugens vergrößert worden. Wir betrachten daher das Mittel der Resultate von I. und IV., somit von 20,08 und 20,13, gleich 20,10 als Maassstab der Vergleichung, und es ergeben sich alsdann bei den anderen Methoden folgende Abweichungen:

Bei II.	+ 0,12
Bei III. (mit Correctur für Raumerfüllung des Rückstandes)	— 0,23
Bei V.	+ 0,46

Kann man auch zweifelhaft sein, ob das + 0,12 bei II. wirklich in der feineren Zertheilung des trockenen Superphosphates vor der Auslaugung seinen Grund hat — denn der Unterschied liegt in den Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode — so fällt doch jeder Zweifel weg bei dem + 0,46 bei V., — und es muss demnach der Schluss gezogen werden, dass in der That ein Abreiben des Superphosphates mit Wasser zum feinen Schlamm vor dem Auslaugen ein etwas zu hohes Resultat finden lässt.

Was das um ein Geringes zu niedrige Resultat bei Methode III. anbelangt, so hängt diess wohl mit einer gewissen Kraft der Anziehung zusammen, welche der unlösliche Rückstand auf die gelöste Phosphorsäure ausübt, in ähnlicher Art, wie in dünner Chlorkalkmilch suspendirtes Kalkhydrat eine gewisse Kraft der Anziehung auf die in Lösung befindlichen Bestandtheile — das Chlorcalcium und den unterchlorigsauren Kalk — ausübt, vergl. meine Abhandlung über das Verhalten des Chlorkalks (Ann. der Chem. u. Pharm. 118. S. 324). — Man erkennt, dass der hierdurch entstehende geringe Fehler durch den, welchen man durch Nichtberücksichtigung des von dem unlöslichen Rückstande erfüllten Raumes macht, theilweise compensirt wird, denn vergleicht man die ohne diese Correction erhaltene Zahl mit der als

Maassstab angenommenen, so ergibt sich nur eine Differenz von — 0,15.

Den oben gezogenen Schluss, dass die Auslaugungsmethode V ein etwas zu hohes Resultat finden lasse, fand ich bei 2 anderen Proben von Bakerguano-Superphosphat bestätigt. — Bei Untersuchung derselben verglich ich nicht allein die Auslaugungsmethoden IV. und V., sondern ich benutzte zugleich die Gelegenheit zu constatiren, in wieweit gewichtsanalytische Bestimmungen der gelösten Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd in den Resultaten übereinstimmen mit den nach der oben beschriebenen Methode mit Molybdänsäure erhaltenen. Die Ergebnisse stelle ich im Folgenden zusammen:

Zweite Probe Baker-Guano-Superphosphat.

Auslaugungs- methode	Molybdänbe- stimmung mit Correction (s. oben)	Uranbestimmung (Ur = 59,4)	Uranbestimmung (Ur = 60)
IV.	20,61	20,69	20,56
V.	21,18	21,28	21,14

Dritte Probe Baker-Guano-Superphosphat.

Auslaugungs- methode.	Molybdänbe- stimmung mit Correction.	Uranbestimmung (Ur = 59,4)	Uranbestimmung (Ur = 60)
IV.	19,34	19,57	19,44
V.	19,60	19,86	19,73

Man erkennt, dass die Auslaugungsmethode V. — unter Zugrundelegung der mit Molybdänsäure erhaltenen Resultate — bei der zweiten Superphosphat-Probe ein Zuviel von 0,57, bei der dritten von 0,26 gab. Die geringere Differenz bei der dritten Probe erklärt sich daraus, dass diese im trockenen Zustande fein zerrieben und durch ein Sieb getrieben war, während die zweite Probe sich in dem gröberem Zustande befand, in welchem die Fabrik sie geliefert hatte. Es musste somit der Einfluss des Abreibens mit Wasser zu feinem Schlamm bei der zweiten Probe in höherem Maasse sich geltend machen, als bei der dritten.

Die Uebereinstimmung der nach der Molybdän- und der nach der Uranmethode erhaltenen Zahlen lässt nichts zu wünschen übrig, namentlich wenn man das Uranaequivalent mit Pélilot = 60 annimmt.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass kein Grund vorliegt, von dem von mir in meiner Anleitung zur quantitat. Analyse empfohlenen

Auslaugungsverfahren (IV.) abzuweichen, da es einfach und leicht ausführbar ist und die Einwürfe ausschliesst, es sei die Auslaugung unvollständig, oder es sei durch die Art ihrer Ausführung die Menge der löslichen Phosphorsäure in unrichtiger Weise gesteigert.

Anhangsweise theile ich die vollständige Analyse der durch kalte Auslaugung erhaltenen Lösung der dritten Probe Baker-Guano-Superphosphat mit, als Beitrag zur Entscheidung der Frage, welche Verbindungen in den Wasserlösungen der Superphosphate enthalten sind. Die Bestimmung der Basen wurde nach den in meiner Anleitung zur quant. Analyse a. a. O. empfohlenen Methoden ausgeführt. Das Auslaugen mit kaltem Wasser wurde nach dem oben als Methode IV. bezeichneten Verfahren bewerkstelligt und fortgesetzt bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte.

Berechnet auf 100 Theile Superphosphat enthielt die Lauge:

Phosphorsäure	19,340
Schwefelsäure	16,450
Kalk	15,700
Magnesia	0,497
Eisenoxyd	0,123
Natron und etwas Kali	0,436

Bindet man nun alle Schwefelsäure an Kalk, den Rest des Kalks wie die Magnesia und das Natron an Phosphorsäure zu sauren Phosphaten, auch das Eisenoxyd an Phosphorsäure, so ergibt der Rest der Phosphorsäure die als Phosphorsäurehydrat in der Lauge vorhandene, und man erhält alsdann folgende Zusammenstellung:

11,51	CaO	binden	16,45	SO ₃	zu	27,96	CaO,SO ₃ *)	
4,19	CaO	>	10,62	PO ₅	}	>	17,50	CaO,2HO,PO ₅
		>	2,69	HO				
0,497	MgO	>	1,76	PO ₅	}	>	2,704	MgO,2HO,PO ₅
		>	0,447	HO				
0,123	Fe ₂ O ₃	>	0,109	PO ₅	>	0,232	Fe ₂ O ₃ ,PO ₅	
0,436	NaO	>	0,998	PO ₅	}	>	1,687	NaO,2HO,PO ₅
		>	0,253	HO				
5,853	PO ₅	>	2,226	HO	>	8,079	3HO,PO ₅ .	

*) Der Rest des schwefelsauren Kalkes blieb in dem Rückstande.