

zinkhaltige Masse zurück. Die trocknen Niederschläge stellen graue hornartige Massen dar.

2. Ein concentrirter Saft wird mit Zink-sulfatlösung fraktionirt gefällt; schon die erste vorsichtige Gabe fällt fast Alles aus. Der wie oben behandelte und an der Luft getrocknete Niederschlag besteht z. Th. aus grauen (2a), z. Th. aus weissen (2b) hornartigen Stücken.

3. Ein Presssaft wird mit Alkohol gefällt; der Niederschlag abfiltrirt und auf dem Filter mit Wasser behandelt; es geht ein Theil in Lösung und wird aus dieser wiederum durch Alkohol gefällt. Der von Wasser nicht gelöste Theil bildet eine gelbe, spröde Masse (3a), der lösliche Theil ein weisses Pulver (3b).

4. Concentrirter Presssaft wird fraktionirt mit Alkohol gefällt; die erste Fällung liefert nach dem Auswaschen und Trocknen eine graue (4a), die zweite Fällung eine gelbe, spröde Masse (4b).

5. Es wird aus Saft von 1,054 spec. Gew. durch ungenügende Alkoholfällung ein Niederschlag — der allerdings den grössten Theil des Fällbaren ausmacht — hervorgerufen; derselbe wird nach 24 Stunden abfiltrirt und mit Wasser gut gewaschen. Eine Probe des Niederschlages wird in Bierwürze suspendirt, es treten keine Gährungserscheinungen auf. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Ammoniak behandelt, wobei der grösste Theil desselben in Lösung geht; die Lösung wird klar filtrirt und mit sehr verdünnter Milchsäure gefällt. Der entstandene Niederschlag wird mit Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol ausgewaschen, dann an der Luft und bei ca. 50° getrocknet. Es bleibt eine spröde graubraune Masse.

Zur Titerstellung der Normalsäuren.

Von Herm. Thiele und R. Richter.

Von den zahlreichen Körpern, die zur Titerstellung der Normalsäuren benutzt worden sind, ist wohl immer das reine kohlen-saure Natron der am meisten angewandte Körper gewesen. Durch die Arbeit von Kissling¹⁾ sind wir über das Verhalten dieses Körpers beim Erhitzen aufgeklärt worden, sodass die Fehler, welche früher in Folge zu starken Erhitzens dieses Salzes des öfteren gemacht worden sein mögen, jetzt nicht mehr in Betracht kommen. Trotzdem erscheint es wünschenswerth, einen Körper zu besitzen, der eine Controle der so erhaltenen Werthe gestattet. — Am meisten wurde zu diesem Zwecke bisher wohl die directe Fällung des negativen Jons als Ag_2Cl_2 und BaSO_4 benutzt. Diese Methoden sind wegen der Löslichkeit der betreffenden Salze und bei der Baryumfällung noch aus anderen Gründen mit immerhin merklichen Fehlern behaftet. Im Übrigen ermittelt man ja durch diese Methoden nicht direct die acidimetrische Äquivalenz, sondern nur die Menge des betreffenden säurebildenden Bestandtheils, sodass für deren Anwendung noch die allerdings meist nicht schwer zu erfüllende Bedingung der Verwendung von reinen Säuren hinzutritt.

Die Auswahl unter den leicht rein zu erhaltenen alkalischen Körpern ist aber leider keine sehr grosse. Der von Medicus vorgeschlagene reine kohlen-saure Kalk genügt anscheinend allen billigen Anforderungen, da er einestheils so gut wie völlig unhygroskopisch ist und anderentheils die leicht handelserhältlichen glasklaren Spaltstücke des isländischen Doppelspathes genügende Gewähr für Reinheit zu bieten scheinen. Um

Laufende No.	Proc.						Nach Abzug der Asche			Bemerkungen
	C	H	N	P	S	Asche	Proc. C	Proc. H	Proc. N	
1 a	29,94	5,40	9,53	—	—	26,81	40,89	7,40	13,23	Die Asche enthält sehr viel Zn
1 b	26,17	4,95	9,27	—	—	33,59	39,40	7,40	13,96	
2 a	22,30	4,86	7,84	—	—	35,30	34,63	7,50	12,10	
2 b	27,81	4,80	7,98	—	—	—	—	—	—	ebenso
3 a	37,20	6,80	—	—	—	—	—	—	—	ebenso
3 b	34,90	6,70	—	—	—	—	—	—	—	
4 a	43,84	7,30	13,40	1,60	—	3,50	45,49	7,60	13,70	Die Asche enthält 35,6 Proc. P_2O_5
4 b	39,34	6,95	8,20	2,80	0,95	8,30	42,80	7,58	9,07	
5	47,30	6,90	13,00	—	—	2,02	48,54	7,10	13,20	

Die vorstehende Tabelle, zu der einen Commentar zu geben verfrüht erscheint, enthält die Resultate der Analysen der unter 1—5 beschriebenen Fällungen.

Breslau im April 1900.

so auffälliger war es für uns, dass die nach den erwähnten Methoden ausgeführten Titerstellungen eine genügende Übereinstimmung nicht ergaben und vielleicht veranlasst es gerade dieser Umstand, dass die etwas ausführliche Mittheilung der erhaltenen Resultate nicht ganz uninteressant ist.

¹⁾ Zeitschr. für angewandte Chemie 1899, 332.

Normal-Salzsäure I.

A) 10,021 ccm gaben 1,4357 g Ag Cl
10,020 - - 1,4347 g -
demnach im Mittel
1 ccm \sim 0,14323 g Ag Cl
Reductionsfactor 0,9989.

B) 20,017 ccm gaben 2,8674 g Ag Cl
20,011 - - 2,8686 g -
im Mittel also
1 ccm \sim 0,14330 g Ag Cl
Reductionsfactor 0,9994.

Reductionsfactor Mittel (A, B) 0,9992.

Bei den Versuchen B wurde das Silbernitrat abgewogen um nur mit geringem Überschuss von Ag und demnach mit möglichst kleinen Wassermengen arbeiten zu können.

C) 97,44 ccm N.-S. = 4,8801 g Doppelspath,
demnach 1 ccm = 0,050083 g -
Reductionsfactor 1,0017

110,15 ccm N.-S. = 5,5169 g Doppelspath,
demnach 1 ccm = 0,050085 g -
Reductionsfactor 1,0017.

Reductionsfactor im Mittel 1,0017.

D) 92,647 ccm N.-S. = 4,6415 g Doppelspath,
1 ccm = 0,050100 g -
Reductionsfactor 1,0020.

97,963 ccm N.-S. = 4,9052 g Doppelspath,
1 ccm = 0,050073 g -
Reductionsfactor 1,0015.

Reductionsfactor Mittel 1,0017.

Mittel aus C u. D 1,0017.

E) Die Titerstellung gegen eine auf Na_2CO_3 gestellte H_2SO_4 ergab den Reductionsfactor 1,0001.

Normal-Salzsäure II.

F) 51,306 ccm N.-S. = 2,7159 g Na_2CO_3
1 ccm = 0,052935 g -
Reductionsfactor 0,9978.

G) 51,448 ccm N.-S. = 2,7243 g Na_2CO_3
1 ccm = 0,052952 g -
Reductionsfactor 0,9982.

51,866 ccm N.-S. = 2,7456 g Na_2CO_3
1 ccm = 0,052936 g -
Reductionsfactor 0,9979.

Reductionsfactor im Mittel 0,9980.

Reductionsfactor im Mittel für Fu. G 0,9979.

H) 49,535 ccm S. = 2,4771 g Doppelspath,
1 ccm = 0,050007 g -
Reductionsfactor 1,0001.

69,337 ccm = 3,4655 g Doppelspath,
1 ccm = 0,049981 g -
Reductionsfactor 0,9996.

Reductionsfactor im Mittel 0,9999.

I) 49,989 ccm N.-S. = 2,4993 g Doppelspath,
1 ccm = 0,049997 g -
Reductionsfactor 0,9999.

49,944 ccm N.-S. = 2,4980 g Doppelspath,
1 ccm = 0,050016 g -

Reductionsfactor 1,0003.

Reductionsfactor im Mittel 1,0001.

Reductionsfactor im Mittel H u. I = 1,0000.

Bei sämmtlichen Versuchen mit einziger Ausnahme von C wurden die Säuremengen gewogen und unter Zuhilfenahme der anderweit ermittelten Dichte, die Volumina berechnet. Bei der Sodamethode wurde eine um wenig zu kleine und bei der Kalkspathmethode eine um wenig zu grosse Säuremenge abgewogen und der Rest durch wechselseitige Titration mit $\frac{1}{10}$ Lauge beziehungsweise Säure ermittelt. Sämmtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum bezogen.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die Titration mit Kalkspath einen um etwa $2,5\frac{0}{100}$ höheren Werth als die Chlorsilbermethode und einen um etwa $2\frac{0}{100}$ höheren Werth als die Natriumcarbonatmethode ergeben hat. Die Differenz zwischen Natriumcarbonat und Chlorsilber beträgt nach diesem etwa $0,5\frac{0}{100}$. Nach den Versuchen A, B und C jedoch etwa $1\frac{0}{100}$. Dies Ergebniss scheint wenig auffallend, wenn man bedenkt, dass gewichtsanalytische Methoden bei sorgfältiger Ausführung leicht ein wenig zu niedrige Resultate ergeben. Ausserdem ist zu beachten, dass der Sodawerth für Säure I (Versuch E) indirect gefunden wurde, sodass sich leicht verschiedene kleine Fehler summiren können. Um so merkwürdiger ist die bei der Titerstellung mit Doppelspath und Soda gefundene Differenz von etwa $2\frac{0}{100}$. — Diese Abweichung könnte durch folgende Ursachen bedingt sein: 1. Das kohlen-saure Natron könnte Verbindungen von grösserer Sättigungsfähigkeit enthalten als dem Äquivalent $\frac{106,1}{2}$ entspricht. 2. Der kohlen-saure Kalk könnte Verunreinigungen vom entgegengesetzten Charakter enthalten. 3. Das von uns angenommene Molecular-verhältniss von

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaCO}_3} = \frac{106,1}{100}$$

wäre etwas zu hoch. 4. Der zu den Versuchen verwendete Indicator Rosolsäure gäbe für eine oder beide Substanzen nicht den richtigen Sättigungspunkt an.

Ad 1. Als Verunreinigungen kämen im obigen Sinne Lithium, Natriumoxyd und Magnesium in Betracht. Die spectralanalytische Untersuchung auf Lithium ergab ein negatives Resultat. Das benutzte Natriumcarbonat enthielt erhebliche Mengen des sauren Salzes; Ätznatron war deshalb durch

das von uns angewandte Trockenverfahren (Luftbad 170—180°) nach den Angaben von Kissling ausgeschlossen. Magnesium war mittelst Natriumphosphats nicht nachweisbar.

Ad 2. Die sorgfältige Untersuchung von 4,5 g Doppelspath ergab ($\text{Si O}_2 = 0,001 \text{ Proc.}$); Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe 0,01 Proc.; Ammoniakgruppe 0,005 Proc.; Schwefelammoniumgruppe 0,01 Proc. Um zu vermeiden, dass bei diesen analytischen Verfahren Thonerde und andere Verunreinigungen in das Präparat gelangen konnten, war es nothwendig, dass alle Operationen in Platingefässen ausgeführt wurden. Hierdurch wurde jedoch ein anderer kleinerer Fehler bedingt, indem geringe Mengen von Platin in das Untersuchungsobject gelangten. Insbesondere muss der Schwefelwasserstoffniederschlag zum grössten Theil, wenn nicht ausschliesslich, als aus Platin bestehend angesehen werden, wie die Prüfung des in Königswasser gelösten Glührückstandes mittelst Chlorammon sowohl bei makroskopischer wie mikroskopischer Betrachtung lehrte.

Löste man den Doppelspath in Glasgefässen, so konnte ein sichtbarer Niederschlag mit Schwefelwasserstoff nicht hervorgerufen werden. Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgte durch zweimaliges Eindampfen (mit einer besonders für diesen Zweck hergestellten reinen Salzsäure) und nachfolgenden Erhitzen auf 130°. Ein sichtbarer Rückstand wurde beim Lösen nicht erhalten. Die angeführten Gewichtsmengen liegen an der Zuverlässigkeitsgrenze der benutzten Waage. Das Eisen, welches man deutlich in der Fällung der Ammoniakgruppe nachweisen konnte, dürfte wenigstens zum Theil der Laboratoriumsluft entstammen.

Auch in dem Schwefelammoniumniederschlag fanden sich kleine Eisenmengen vor, welche wahrscheinlich in der vorhergehenden Gruppe nicht mit gefällt worden waren, da die Oxydation mit Salpetersäure absichtlich unterblieben war, um die Platingefässe nicht verlassen zu müssen.

Die Prüfungen auf Titansäure mit Wasserstoffsuperoxyd und auch mit Gerbsäure waren erfolglos.

Auf jeden Fall betragen die gesammten Verunreinigungen, die auf dem angegebenen Wege nachgewiesen werden konnten, kaum 0,02 Proc.

Von weiteren Verunreinigungen im Sinne der Annahme 2 kommen nur noch Baryum und Strontium in Betracht. Um eine Differenz von $2\frac{0}{100}$ zu erklären, müssten etwa $4\frac{0}{100} \text{ Ba CO}_3$ und $7\frac{0}{100} \text{ Sr CO}_3$ zugegen gewesen sein. Die Prüfung mit Gypswasser blieb resultatlos, desgleichen konnte mittelst eines kleinen Spectroskopes (*à vision direct*) weder Baryum noch Strontium nachgewiesen werden.

Da diese Methode jedoch leicht kleine Mengen der fremden Erdalkalien übersehen

lässt, wurden nach dem von Engelbach²⁾ angegebenen Verfahren 3—4 g des Doppelspathes über dem Gebläse caustisch gebrannt und das Glühproduct mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht. Das mit Chlorwasserstoff angesäuerte und auf ein kleines Tröpfchen concentrirte Filtrat liess bei der spectroscopischen Prüfung keine Spur der grünen Baryumbanden erkennen. Dagegen traten für kurze Zeit, die jenseits des rothen Endes des Calciumspectrums liegenden Strontiumchloridbanden auf. Nach mehreren vergeblichen Versuchen konnte auch die charakteristische blaue (δ) Linie beobachtet werden. Immerhin sind die zur Erklärung der beobachteten Differenz erforderlichen Strontiummengen viel zu gross, als dass man die nur unter sehr günstigen Bedingungen nachweisbaren Spuren als allein zureichend betrachten dürfte.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass der Doppelspath geringe Mengen von Bicarbonat enthalten habe, so erschien es nöthig, besondere Versuche über die Beständigkeit dieser Verbindung beim Erhitzen anzustellen. Es wurden zwei Portionen von etwa 2 g wochenlang in einer Kohlensäureathmosphäre mit Kohlensäure haltigem Wasser digerirt und alsdann bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator eingedampft. Diese so behandelten Proben zeigten keine irgendwie erhebliche Gewichts-differenz, gleichgiltig, ob man sie bei 100 oder 150° trocknete. Ja selbst das Gewicht der nur im Exsiccator über Kalihydrat und Schwefelsäure getrockneten Substanz stimmte mit dem des bei höherer Temperatur getrockneten Calciumcarbonates innerhalb der Wägungsfehler überein. Differenzen von 0,1—0,2 mg sind ja schon durch Schwankungen der Dichte der Luft erklärbar. Innerhalb dieser Grenzen war auch das Gewicht des eingewogenen, getrockneten Doppelspathes mit dem des auf 150° erhitzten übereinstimmend. Nach diesen Versuchen scheint es wohl ausgeschlossen, dass der Doppelspath nach Entfernung etwaiger Feuchtigkeit, die er beim Pulverisiren infolge der Nähe der Hände aufgenommen haben könnte, noch irgendwie erhebliche Mengen von Bicarbonat enthalten habe.

Nur der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass das Trocknen des zu den Untersuchungen benutzten Doppelspathes in einem Schranke erfolgte, dessen Construction die Einwirkung von Flammgasen auf die Substanz mit Sicherheit ausschloss.

Ad 4. Um zu untersuchen, ob die Rosolsäure etwa nicht den wirklichen Neutralitäts-

²⁾ Fresenius, qual. Analyse § 99.

punkt mit Natrium- und Calciumsalzen mit Chlorwasserstoff anzeigte, wurde zu dem neutralen Endproducte einer derartigen Kalktitration ein Tropfen einer verdünnten Lösung von Methylorange hinzugefügt. Schon der erste Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure ergab deutliche Rothfärbung. Ein gleicher entsprechender Versuch wurde mit Chlornatrium ausgeführt.

Nach diesem müssen wir zugeben, einen zureichenden Grund für die beobachtete Differenz nicht gefunden zu haben. Eine Entscheidung bezüglich der dritten Annahme muss anderweiten Untersuchungen vorbehalten werden³⁾.

Dresden, März 1900.

Chem. Laborat. Dr. H. Thiele.

Ueber Phosphate.

Von L. Schucht.¹⁾

Wer längere Zeit in der Superphosphat-Industrie thätig gewesen ist, der weiss, wie viel Interessantes und Anziehendes das Studiren der verschiedenen natürlichen Phosphate bietet; schon die Untersuchung derselben in chemischer, physikalischer und mineralogischer Hinsicht zeigt immer Neues und es ist nicht zu verstehen, weshalb man früher im Allgemeinen der Phosphatindustrie so wenig Interesse entgegenbrachte. Die Bedeutung der Phosphate steht heute ausser Zweifel; es dürfte sich daher lohnen, dieses Capitel, dessen Litteratur in geologischen Berichten, in den Bibliotheken der Hochschulen oder wissenschaftlichen Körperschaften zerstreut liegt und auch schwer zugänglich ist, zusammenfassend zu behandeln. Die Geologen v. Gümbel, Geinitz, Credner, Vater,

³⁾ Während der Drucklegung der obigen Arbeit erfuhren wir (Centralbl. 1900, Heft 14, S. 745), dass in der That nach einer noch unveröffentlichten Untersuchung von F. W. Richards das Atomgewicht des Calcium aus dem Verhältniss $\text{CaCl}_2 : 2 \text{ AgCl}$ zu 40,126 bestimmt wurde. Das Äquivalent des CaCO_3 ist hiernach 100,13. Unter Anrechnung der in dem von uns angewandten Doppelspath quantitativ ermittelten Verunreinigungen von ca. 0,02 Proc. würde sich aus unseren für das Verhältniss $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CaCO}_3$ (das Verhältniss $2 \text{ AgCl} : \text{CaCO}_3$ giebt, wie wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers zu erwarten, einen um geringes höhern Werth) gefundenen Werthen das Äquivalent CaCO_3 zu 100,19 berechnen. Berücksichtigt man noch, dass unser Doppelspath Spuren von Strontian enthielt und dass mit unseren Untersuchungen eine Atomgewichtsbestimmung natürlich nicht beabsichtigt war, so muss wohl die Übereinstimmung der auf so verschiedenen Wegen gefundenen Zahlen als eine überraschend gute bezeichnet werden.

Dresden, den 23. April 1900.

¹⁾ Vortrag, gehalten im oberrheinischen Bezirksverein.

ferner Meyn, Gruner, Reidemeister, Schwackhöfer u. A. haben sich um die Kenntniss der Phosphate verdient gemacht, die Bedeutung der letzteren lässt sich in dem Ausspruche des Geologen Elie de Beaumont zusammenfassen: „Was der Industrie die Kohle, das ist das Phosphat der Landwirthschaft.“

In seiner Hauptmenge findet das Phosphat, durch Aufschliessen mit Schwefelsäure in lösliche Formen, in das „Superphosphat“ übergeführt, in der Landwirthschaft als das vornehmste Düngemittel Verwendung, weiter stellt man aus ihm noch Phosphorsäure, phosphorsaure Salze und Phosphor her. Die Superphosphat-Fabrikation nahm früher in der chemischen Grossindustrie nicht den Platz ein, der ihr gebührte; man sah sie als minderwerthig an, obwohl sie als Consumentin von Schwefelsäure willkommen war. I. J. 1850 auf Anregung von J. v. Liebig bei uns entstanden, steigerte sie wohl von Jahr zu Jahr ihre Production — heute verarbeiten 90 deutsche Düngerfabriken jährlich 30 000 Wagons Phosphat, d. i. ein Güterzug von einer Länge von Mannheim bis Basel —, aber sie litt von Anfang an darunter, dass sie zum grossen Theile nicht wissenschaftlich, sondern Liebig's Sinne entgegen, handwerksmässig betrieben wurde; daher das geringe Ansehen, das dieser Industriezweig bis vor noch nicht sehr langer Zeit in der chemischen Welt genoss. Er nahm erst einen Aufschwung in dieser Hinsicht, als die ursprünglichen guten Rohmaterialien, wie die Knochenphosphate und Guanos, nicht mehr ausreichten, und man sich den mineralischen Phosphaten zuwenden musste, die man vorher zur Verarbeitung wegen der grösseren Schwierigkeit derselben nicht herangezogen hatte. Der nicht chemisch gebildete Praktiker, der Empiriker von früher, würde heute rathlos dastehen und die sich ihm entgegenstellenden Schwierigkeiten, welche noch täglich wachsen, nicht zu überwinden wissen; seitdem der Chemiker ihn aber abgelöst hat, sind Fortschritte zu verzeichnen. Wir können heute von einer „Superphosphat-“ oder sagen wir „Phosphat-industrie“ als von einem mächtigen blühenden Zweige der chemischen Grossindustrie sprechen. Nicht aber das Superphosphat, auch nicht die anderen Fabrikate aus dem Phosphat sollen uns heute beschäftigen, sondern das interessante Rohmaterial, das Phosphat selbst.

Was die Entstehung desselben anbelangt, so rührt die Phosphorsäure theils von mikroskopischen Apatitkörperchen her, die in den meisten Gesteinen und Schichten vorkommen, theils von Excrementen von Thieren wie auch von den Skeletten todtter Thier-