

gase entweichen nicht mehr. An Stelle der letzteren treten ausgenutzte komprimierte Feuergase, die für Nebenzwecke ebenso verwendbar sind, wie die jetzt der Hochofengicht entströmenden brennbaren Gase.

Man sieht, daß die Lösung des großen Problems, einen Flußstahl reiner, also bester Beschaffenheit unmittelbar aus dem Erz zu erzeugen, mit einfachen Mitteln ausführbar ist.

## Der Idrianer Schüttöfen.

Herrn Vinzenz Spirek zur Entgegnung.

Von Prof. Dr. AUGUST HARPF in Przibram.  
(Eingeg. d. 16. 3. 1905.)

In dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> brachte ich vor einiger Zeit unter obigem Titel einen Aufsatz, welcher den genannten Ofen beschrieb und die Bemerkung enthielt, daß ich die in manchen Veröffentlichungen für denselben gebrauchte Bezeichnung: „Czermak-Spirek-Ofen“ bezüglich Spireks nicht für berechtigt anerkenne und den Namen „Idrianer Schüttöfen“ vorziehe<sup>2)</sup>. Zur Begründung dieses Urteils wies ich darauf hin, daß die von Spirek an dem Ofen angebrachten Änderungen nach den mir vorliegenden Veröffentlichungen nur ganz geringfügig waren.

Meine ganz kurze Bemerkung begeisterte nun Herrn Spirek, technischen Leiter der Quecksilberwerke zu Siele und Cornacchino in Italien, zu einer längeren Erwiderung, welche in derselben Zeitschrift<sup>3)</sup> vor kurzem erschien, welche sich aber bei näherer Betrachtung weniger als eine Rechtfertigung des von ihm dem Ofen beigelegten Namens, denn vielmehr als eine ungemein ausgiebige Reklame erweist, — für Spirek selbst und für sein geschäftliches Bureau, welches er offenbar in Siele zum Zwecke der Verbreitung des Schütttröstofens errichtet haben muß.

Unser Streit dreht sich um die Frage: „Ist die Bezeichnung des Ofens als „Czermak-Spirek-Ofen“ berechtigt oder nicht berechtigt?“

Als ich im Jahre 1898 Idria besuchte, nannte man den Ofen dort allgemein Schüttöfen oder Schütttröstöfen. Außerhalb Idrias wird man ihn natürlich Idrianer Schüttöfen nennen, was ja auch Schnabel, welchen Spirek so besonders anruft, in seinen Werken<sup>4)</sup> ausdrücklich getan hat. Der Ofen heißt dort in der Aufschrift und in gesperrtem Druck „Idrianer Schüttöfen“, und nur im Texte wird dann wiederholt der Name Spireks genannt. Die offizielle Bezeichnung ist also bei Schnabel „Idrianer Schüttöfen“, und dessen Werken entnahm ich auch den Titel meiner Wandtafel.

Die Idrianer Beamten erzählten mir ferner ausdrücklich, daß der Ofen ursprünglich von Hütt-

ner und Scott in Kalifornien stammt, von Czermak aber umgebaut wurde. Der Name Spirek wurde mir damals in Idria gar nicht genannt, woraus zu schließen ist, daß sein Träger jedenfalls keine so hervorragende Rolle bei der Erfindung des Ofens gespielt hat, wie er sie sich jetzt gerne zuschreiben möchte.

Obige Erzählung über die Entstehungsgeschichte des besprochenen Ofens stimmt übrigens auffallend mit den eigenen Veröffentlichungen Spireks, von welchen hier besonders zwei zitiert seien:

a) Im Jahrbuch der k. k. Bergakademien<sup>5)</sup> heißt es:

„Es waren die kalifornischen Schütttröstöfen, welche durch ihre ungeahnten Erfolge Czermak den Impuls zur Konstruktion und Einführung der Schütttröstöfen in spezieller ausgezeichneter Ausführung in Idria gegeben.“

b) In der Zeitschrift für angewandte Chemie<sup>6)</sup> teilt Spirek selbst mit: Im Jahre

1875 wurden die Hüttner-Scott-Öfen erfunden;

1878 begann Czermak erst mit den Vorstudien und Versuchen über Schütttröstöfen in Idria. Ob er dabei keine „Kenntnis der Konstruktion“ des Hüttner-Scott-Ofens gehabt hat, bin ich derzeit nicht zu prüfen imstande; jedenfalls herrscht zwischen den konstruktiven Teilen der kalifornischen und der Idrianer Schüttöfen eine gewisse Übereinstimmung, wie ich später beweisen werde.

1884 waren erst die Zeichnungen von seiten Czermaks beendet, und

1886 wurden die ersten Versuche in Idria durchgeführt.

Spireks Rolle bei diesen Arbeiten war nach seiner eigenen Mitteilung in derselben Zeitschrift auf die Ausfertigung von Detailzeichnungen und Kostenanschlägen und auf die Durchführung der Versuche beschränkt; folglich war er nicht an der Schöpfung des Erfindungsgedankens beteiligt; er hat Czermak, wie er selbst sagt, nur „assistiert“, d. h. also die Ideen und Gedanken Czermaks ausgeführt.

Der Idrianer Schüttöfen (1886) hat mit dem Gerstenhöferschen Schüttöfen (1864), dem älteren vertikalen Hasenclever-Helbig-Ofen und dem Hüttner-Scott-Ofen (1875) den senkrechten Schacht und die alternierenden Reihen von Hindernissen gemeinsam. Es ist gewissermaßen das Grundprinzip aller dieser Schüttöfen, daß man das Erz durch Hindernisse, welche in den Schacht eingebaut sind, im freien Falle behindert, es dadurch zwingt, langsamer oder nur zeitweise niederzugehen, während die Verbrennungsgase von einer unten befindlichen Feuerung entgegenströmen.

Der große Vorteil, welchen der Idrianer Schüttöfen gegenüber den älteren Systemen besitzt,

<sup>5)</sup> 48. Bd. S. 191, Wien 1900.

<sup>6)</sup> Diese Z. 1903, 22.

<sup>1)</sup> Diese Z. 1904, 1420.

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 1424 und 1425.

<sup>3)</sup> Diese Z. 1905, 22.

<sup>4)</sup> Handbuch der Metallhüttenkunde, I. Aufl. II. Bd. 1896, S. 319. Desgl. 2. Aufl., II. Bd. 1904, S. 393.

und welchen Spirek richtig erkannt und sehr deutlich erklärt hat, ist der, daß die erwähnten Hindernisse dachartig geformte feuerfeste Platten sind, welche so gestellt sind, daß sie zwischen sich alternierende trichterähnliche Zwischenräume frei lassen. Über die Dächer rieselt das Erz von Zeit zu Zeit herunter, dabei seine Oberfläche immer wieder erneuernd und sich gründlich durcheinander mischend, während die Feuergase durch den Hohlraum unter dem Dache, durch die sogenannte Zelle, hindurchströmen, das Dach und das Erz, welches auf demselben liegt übersich, sowie das niedergegangene Erz unter sich energisch erhitzen.

Diese dachartig geformten Platten aber sind eine Erfindung Czermaks, wie Spirek selbst ausdrücklich betont<sup>7)</sup>, und dieses Verdienst habe ich dem genannten hochgeschätzten Leiter des Idrianer Werkes niemals bestritten. Aus diesem Grunde habe ich auch gegen die Bezeichnung „Czermak-Ofen“ weiter nichts einzuwenden, wenngleich ich den Namen „Idrianer Schüttöfen“ als den technologisch besser entsprechenden vorzog und übereinstimmend mit Schnabel auch heute noch vorziehe.

Wenn man die Konstruktionen des Hüttner-Scott-Ofens und des Idrianer Schüttofens aufmerksam miteinander vergleicht, so erkennt man auch leicht, wie Czermak auf die Idee, nach welcher sein Ofen gebaut ist, gekommen ist. Man lege dazu aus Schnabels Metallhüttenkunde die Figuren, welche die kalifornischen oder Hüttner-Scott Öfen darstellen<sup>8)</sup> — ferner die Figuren 299 und 300 aus demselben Werke [großer Idrianer Schüttöfen<sup>9)</sup>] — endlich meine Figur 1 und 2 [kleiner Idrianer Schüttöfen<sup>10)</sup>] nebeneinander und vergleiche dieselben.

Im Schachte des kalifornischen Ofens stehen eine oder mehrere senkrechte Zwischenmauern, von welchen geneigte Platten seitlich in den Hohlraum des Schachtes hineinreichen; ebensolche Platten sind auch an den Hauptmauern angebracht. Der Gedanke liegt nun gewiß nahe, diese senkrechten Zwischenmauern wegzulassen und die an denselben angebrachten geneigten Platten durch Verlängerung nach oben in Dächer (Idrianer Ofen) umzugestalten. Die Dächer werden dann in einem Ofenschachte in mehreren Reihen aufgestellt und zwar derart, daß sie miteinander alternieren, wie schon die geneigten Platten des kalifornischen Ofens (siehe Schnabel Fig. 297) alternierten. Zwischen zwei in einer Wagrechten nebeneinanderstehenden Dächern entsteht dann ganz von selbst der Schütt-Trichter, von welchem Spirek so begeistert zu erzählen weiß, den aber Czermak mit der Konstruktion seiner Dächer erfunden hat.

Es seien nun beide Öfen, der kalifornische und der Idrianer Ofen mit Feinerz gefüllt. Das Erz

wird den Schacht nach Möglichkeit, aber nicht vollständig ausfüllen, weil die Platten und Dächer dies verhindern. Es bilden sich langgestreckte, horizontale Hohlräume, sogenannte „Zellen“, und zwar beim kalifornischen Ofen zwischen den schiefen Platten, der senkrechten Wand und dem darunter befindlichen Erz, beim Idrianer Ofen, wo die senkrechte Zwischenwand weggenommen ist, zwischen der Unterseite des Daches und dem darunter befindlichen Erz.

Diese „Zellen“ sind an ihren beiden Enden, wo sie an die Hauptmauern des Schachtes anstoßen, mit Hohlräumen in Verbindung, welche in diesen Hauptmauern, und zwar entweder in der Seitenmauer oder in der Mittelmauer angebracht sind. Die Hohlräume stehen mit einer unten befindlichen Feuerung in Verbindung, und es ist daher selbstverständlich, daß die Feuergase aus den Hohlräumen in die Zellen dringen werden. Bringt man nun in den erwähnten Hohlräumen wagrechte Scheider<sup>11)</sup> an, so müssen die Feuergase, von einem Ventilator angezogen, vollständig in die Zellen strömen, und wenn diese Scheider alternierend angebracht sind, so wird ein Zickzackweg der Feuergase durch die in verschiedenen Höhen befindlichen Zellen erzielt. Dieser Zickzackweg, 3 mal hin und her beim kalifornischen Ofen<sup>12)</sup>, 4 mal hin und her beim großen Idrianer Ofen<sup>13)</sup> und 4 mal hin und her beim kleinen Idrianer Ofen<sup>14)</sup> ist in allen Fällen derselbe. Die Gase erhitzen die schiefen Platten des kalifornischen Ofens und die Dachsteine des Idrianer Ofens von unten, und damit indirekt das darauf liegende Erz, — das den unteren Abschluß der Zellen bildende Erz aber direkt von oben. Alles dies ist dem Wesen nach gleich oder wenigstens analog beim kalifornischen Ofen wie beim Idrianer Ofen, und das ist das Wichtigste, weil Prinzipielle an diesen Öfen.

Neben den oben niedergelegten prinzipiellen Übereinstimmungen zwischen den beiden Ofenkonstruktionen erscheint es gewiß nebensächlich, daß der Hohlraum zur Leitung der Flammgase in der Seitenmauer des großen Idrianer Schüttöfens (Schnabel, Fig. 299 und 300) durch zahlreiche senkrechte Zwischenwände in einzelne kleine Vertikalkanäle geteilt ist. In meiner Fig. 1 und 2 ist dies sowie auch bei den kalifornischen Öfen nicht der Fall. Spirek scheint darin einen besonders wichtigen Unterschied zu erblicken und rechnet sich, wie aus seiner Erwiderung<sup>15)</sup> hervorgeht, den Einbau solcher vertikaler Gaskanäle

<sup>11)</sup> Beim kalifornischen Ofen  $w$  und  $w_1$  in Fig. 280,  $m$  in Fig. 290 (Schnabel S. 377, 382); beim Idrianer Ofen die horizontalen Zwischenwände zwischen  $M$  und  $N$ , bzw.  $H$  und  $J$  in meiner Figur 1.

<sup>12)</sup> Vgl. Schnabel, S. 377.

<sup>13)</sup> Desgl. S. 394.

<sup>14)</sup> Harpf, diese Z. 1904, 1424.

<sup>15)</sup> Diese Z. 1905, S. 23 Punkt 3 u. S. 25 Punkt 1. In letzterem Punkte ist der von mir publizierte Ofen wegen des Fehlens der vertikalen Gaskanäle als eine „Kombination des Czermak-Spirek-Ofens mit der Hüttner-Scott-Feuerung“ bezeichnet.

<sup>7)</sup> Diese Z. 1905, 22.

<sup>8)</sup> 2. Aufl., II. Bd. Fig. 280—282, 290 u. 291, 296 u. 297.

<sup>9)</sup> Siehe S. 394.

<sup>10)</sup> Diese Z. 1904, 1421.

in Seiten- und Mittelmauer<sup>16)</sup> als besonderes Verdienst an. Mir erscheint dieser Unterschied sehr unwesentlich. Es wäre ja möglich, daß diese Zerteilung der Hohlräume von Vorteil ist, wie S p i r e k behauptet, andererseits aber glaube ich, daß die Gase, wenn sie aus den Zellen in den ungeteilten Hohlraum gelangen und dort gegen die Rückwand prallen, sich gehörig durcheinander mischen werden, bevor sie weiter ziehen, was gewiß nur von Vorteil sein wird.

Gehen wir nun zu den Verbesserungen über, welche S p i r e k nach seinen eigenen Angaben an dem von C z e r m a k erfundenen Idrianer Schüttöfen angebracht hat. Dazu wollen wir folgende Werke in Vergleich ziehen: Das J a h r b u c h d e r k. k. Bergakademien 48, 191—218 (1900) Wien; S c h n a b e l, Handbuch der Metallhüttenkunde 2, 398—405 (1904), II. Aufl.; endlich Z. f. angew. Chem. 1905, 23. In der letzteren sind die Verdienste S p i r e k s von diesem selbst in 9 Paragraphen ausführlich und genau aufgezählt.

In meinem ersten Manuskript hatte ich jeden einzelnen dieser 9 Paragraphen auf seine Richtigkeit geprüft und widerlegt. Die Schriftleitung dieser Z. erklärte sich jedoch außer Stande, mir den zum Abdruck nötigen Raum zur Verfügung zu stellen, und so muß ich mich denn kurz fassen, wenn auch manches von meiner Begründung dabei verloren geht.

Die Punkte 1, 2, 4, 5, 7 und 9 sind als größtenteils unwesentliche und nebensächliche Abänderungen zu bezeichnen. So dürfte es gewiß nicht als E r f i n d u n g s g e d a n k e bezeichnet werden können, wenn jemand statt 4 Feuerungen nur 2 und infolge dessen statt 4 Ofenschächten nur deren 2 anbringt — oder wenn jemand zur Ableitung der Röstgase 8 Röhren statt 2 oder 1 anwendet — oder wenn der Betreffende z. B. noch ein besonderes Rohr zur Wasserdampfableitung einlegt, — oder wenn derselbe die Verteilung der Öffnungen, durch welche die Flamme in den Röstraum eindringt, in einer ihm zweckmäßig erscheinenden Weise ausprobiert hat —, oder endlich und schließlich, wenn der Betreffende durch besondere Ableitungen das Gas aus verschiedenen Etagen verschieden reich an Schwefeldioxyd absaugt.

Eine besondere Wichtigkeit legt S p i r e k auf Punkt 3, welcher im wesentlichen den Einbau von kleinen Vertikalkanälen oder K a m i n e n in die Hohlräume der Seiten- und Mittelmauern betrifft. Dieser Punkt wurde von mir bereits oben gelegentlich des Vergleiches der kalifornischen und Idrianer Öfen eingehender beleuchtet.

Die sichere Luftzuleitung und Vorwärmung (siehe Punkt 6) ist auch beim Idrianer Ofen eine vollkommen gute, und diese wichtige Frage ist von einem so gewiegten Hüttenmann, wie C z e r m a k, sicher schon zur Befriedigung gelöst worden. Die Regulierung der Feuerung endlich (Punkt 8) ergibt sich bei zwei voneinander getrennten und unabhängigen Rosten, wie sie alle diese Idrianer Öfen haben, ganz von selbst.

S p i r e k hat auf die 4 Dachreihen, aus denen der eigentliche Röstraum seines Ofens besteht,

noch eine Dachreihe oben aufgelegt, um seine Erze zu trocknen, und noch eine Dachreihe d a r u n t e r gestellt, damit die Erze vollständiger abrösten und sich noch abkühlen können. Dies und alle die anderen oben genannten Änderungen S p i r e k s mögen ja zum Teil technische Verbesserungen sein und zum ökonomischen Erfolge des Ofens beitragen. Aber sie ergeben sich in jedem Ofenbaubureau, wo ein und derselbe Ofen immer wieder konstruiert wird, von selbst, sind nichts anderes als technische Umkonstruktionen, die man heute so, morgen so vornimmt, daher k e i n e E r f i n d u n g s g e d a n k e n und ermächtigen somit den Konstrukteur nicht, den Ofen in der Technologie mit seinem Namen zu belegen.

Außer diesen von S p i r e k besonders angeführten Modifikationen, die er seiner Erklärung nach angebracht hat, zählt derselbe auch noch 10 „andere Vorteile des Ofens“ auf, welche er aber nach dieser Bezeichnung nicht zu seinen Verdiensten rechnet. Ich brauche also eigentlich zu diesen 10 „anderen Vorteilen“ nicht Stellung zu nehmen. Die wertvollsten von allen diesen Vorteilen sind auf den C z e r m a k s c h e n Schütttrichter zurückzuführen, wie aus den Ausführungen S p i r e k s sich von selbst ergibt.

Mit seiner Aufzählung der verschiedenen Vorteile rennt S p i r e k übrigens offene Türen ein. Aus den meisten derselben ergibt sich, daß er (S p i r e k) den Ofen für eine zum Abrösten von Feinerz ganz ausgezeichnet geeignete Vorrichtung hält. Dabei t u t e r s o, wie wenn er diese Ansicht gegen mich verteidigen müßte. Das ist g a r n i c h t nötig. Ich habe nie geleugnet, daß der Idrianer Schüttöfen gut ist. Wäre ich anderer Meinung, so hätte ich den Ofen gewiß nicht in mein technologisches Wandtafelwerk aufgenommen.

Nun komme ich endlich zu den in 3 Paragraphen niedergelegten „Berichtigungen S p i r e k s“.

Zu 1. (Einbauen senkrechter Gaskanäle in die Seitenmauern) habe ich mich schon im vorstehenden genügend geäußert.

Zu 2. „Der alleinige Verbreiter des Schütttröstofens ist S p i r e k“, Das ist richtig, und S p i r e k selbst gibt uns in seiner Erwiderung<sup>17)</sup> davon Beweise genug. Wenn er jedoch daraus die Berechtigung ableiten will, dem Ofen seinen Namen zu geben, so muß man ihm erwidern, daß nur mißbräuchlich in der Technik ein Apparat nach dem Agenten benannt wird, welcher ihn in den Handel bringt. Ein solcher Mißbrauch z. B. ist es, daß die sogenannten Geißlerschen Röhren heute noch immer und allgemein mit diesem Namen bezeichnet werden, obwohl es doch bekannt ist, daß nicht der Glasbläser Geißler, sondern der Physiker P l ü c k e r ihr Erfinder ist<sup>18)</sup>.

Zu 3. Die Entwicklungsgeschichte der Kondensationsvorrichtungen für die Quecksilberdämpfe

<sup>17)</sup> Vgl. die größtenteils von S p i r e k selbst veranlaßte Literatur über den Ofen.

<sup>18)</sup> Vgl. z. B. R i e c k e: Lehrbuch der Physik I, 408 (1902).

<sup>16)</sup> Vgl. S c h n a b e l, Fig. 307.

hat endlich ebenfalls zu Uneinigkeiten zwischen uns geführt. Ich weiß darüber folgendes:

Es ist allerdings richtig, daß bereits Exeli glasierte Tonröhren, sogenannte Schenkelröhren, zur Kondensation der Quecksilberdämpfe verwendet hat; diese waren von kreisrundem Querschnitte. Sie wurden dann aber verlassen und von Czermak im Jahre 1882<sup>19)</sup> durch gußeiserne, stehende Röhren von elliptischem Querschnitte ersetzt. Da die letzteren sich aber nicht bewährten und trotz der inneren Zementauskleidung, welche beim Kehren oft beschädigt und abgeschlagen wurde, von den sauren Gasen zerfressen wurden, so nahm man im Jahre 1887<sup>20)</sup> auf Anregung des damaligen Hüttenverwalters Karl Mitter statt der Eisenröhren glasierte Steinzeugröhren von elliptischem Querschnitte, an deren Konstruktion von Novak einige Änderungen angebracht worden waren.

Diese Steinzeugröhren haben sich ausgezeichnet bewährt; Spirek selbst verwendet ebenfalls solche von Mitter modifizierte „Czermak-Kondensatoren“<sup>21)</sup>.

Damit schließe ich meinerseits die Wechselrede. Ich werde Herrn Spirek auf weitere Auslassungen keine Antwort mehr geben und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen: erstens, weil ich ohnedies im vorstehenden meinen Standpunkt schon vollkommen klar gestellt habe und keine Hoffnung hegen kann, Herrn Spirek, der bei der Sache nicht wissenschaftlich wie ich, sondern geschäftlich stark beteiligt ist, von der Richtigkeit meines Standpunktes zu überzeugen; außerdem aber auch noch deshalb, weil ich keinerlei Veranlassung habe, Herrn Spirek in der Reklame, die er für sich und sein Bureau in Siele betreibt, auch meinerseits noch zu unterstützen.

Auf die Entgegnung des Herrn Prof. Dr. Harpff habe ich nur folgende Hauptpunkte zu konstatieren; alles übrige überlasse ich dem geneigten Urteile der Leser:

1. Der Idrianer Schütttröstofen ist nach dem Entwurfe von Czermak durch Spirek 1880 bis 1884 gebaut worden; an diesem haben dann die folgenden Betriebsleiter gewisse Modifikationen durchgeführt, unter welche die von Prof. Dr. Harpff veröffentlichte Abbildung gehört.

2. Spirek hat an dem Ofen viele bedeutende und prinzipielle Modifikationen ausgeführt, den Ofen auch für Calcinerungs-, Trocknungs- und Röstprozesse geeignet gemacht und in den — früher angeführten — Hüttenwerken von Europa, Afrika, Asien eingeführt. Für diesen Ofen hat Czermak die „Doppelbenennung“ „Cer-

<sup>19)</sup> Nach Mitter, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1887, 482. — Spireks Angaben sind sehr unverläßlich; im Jahrbuch der Bergakademien 1900, 196 gibt er 1878, in dieser Z. 1905, 25 aber 1882 als das Jahr der Erfindung des Czermak'schen Kondensators an.

<sup>20)</sup> Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1890, 333.

<sup>21)</sup> Vgl. Spireks Baukosten eines Kondensators, Jahrbuch der Bergakad. 1900, 216.

mak-Spirek-Schütttröstofen' gewählt; leider gefällt das Herrn Prof. Dr. Harpff nicht.

Siele am 25./5. 1905.

Ing. Vinzenz Spirek.

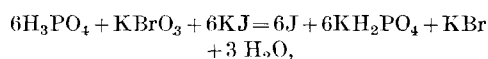
## Die freie Säure im Superphosphat.

Von L. SCHUCHT.

(Eingeg. den 25./4. 1905.)

Wilhelm Heiler war es 1881 in Vienenburg, der im Verein mit seinen Assistenten, E. Palitzsch und mir, gelegentlich der beim Wechsel im Rohphosphat auftauchenden Differenzen — Knochenphosphate und Guanos wurden durch Mineralphosphate ersetzt, deren Aufschlüsse den anderen gegenüber eine abweichende Zusammensetzung zeigten — zuerst den Wert der Bestimmung der freien Säure im Superphosphat erkannte. Wir benutzten hierzu schon damals die wässrige Lösung von 20 g Superphosphat zu 1 Liter, nachdem ermittelt worden war, daß während des halbstündigen Ausschüttelns zwischen der freien Säure und dem unaufgeschlossenen Phosphat Wechselwirkungen nicht eintreten, und daß ferner ein Auslaugen von 2 g Substanz auf dem Filter zu hohe Resultate ergab. Es wurde bis zur beginnenden Trübung der Flüssigkeit titriert; der damals allein gebräuchliche Indikator Lackmus reagierte auch auf saure Salze, wie auch auf  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und war somit ausgeschlossen. Die nach obiger Titration erhaltenen Resultate waren natürlich nicht scharf, aber es gab damals keine bessere Methode. Es wurde dabei noch erkannt, daß gewisse organische Substanzen störend wirkten. 1886 verbesserte A. Emmerling diese Titrationmethode dahin, daß er Methylorange als Indikator benutzte. Die Alkohol- und Ätherextraktionsmethoden stammen von R. Jones. Man schüttelte 5 g Superphosphat im getrockneten Zustande in einen Kolben mit 250 ccm absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 2 Stunden lang. Nach dem Filtrieren und Verdunsten des Alkohols wurde der erhaltene saure Rückstand, die freie  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , mit Wasser aufgenommen, filtriert und titriert. Oder es wurden 2 g Superphosphat bis zur Erschöpfung im Fettextraktionsapparate mit Alkohol extrahiert. Mit mehr oder weniger Abweichungen wurden die gleichen Manipulationen mit Äther vorgenommen. 1894 wurden alle diese Methoden zur Beurteilung des Superphosphats und Superphosphatgipses durch G. Loges (Landw. Vers.-Stat. 1894, 385), sowie durch L. Klippert und andere geprüft, und ihre übereinstimmenden Urteile fielen dahin aus, daß sie nicht unerhebliche Differenzen aufweisen, ja, daß Äther sich anders verhält wie Alkohol.

Die Jodmethode bewährte sich nicht, da die Reaktion:



eine sogenannte Zeitreaktion, weiter ging, wie es bei der Verwendung von metallischem Magnesium