

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 1882¹⁹⁾ 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 1887²⁰⁾ 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; *Spirrek* selbst verwendet ebenfalls solche von *Mitter* modifizierte „*Czermak*-Kondensatoren“²¹⁾.

Damit schließe ich meinerseits die Wechselrede. Ich werde Herrn *Spirrek* 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 *Spirrek*, 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 *Spirrek* 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. *Harppf* habe ich nur folgende Hauptpunkte zu konstatieren; alles übrige überlasse ich dem geneigten Urteile der Leser:

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

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

¹⁹⁾ Nach *Mitter*, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1887, 482. — *Spirrek*'s 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.

²⁰⁾ Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1890, 333.

²¹⁾ Vgl. *Spirrek*'s Baukosten eines Kondensators, Jahrbuch der Bergakad. 1900, 216.

mak-Spirrek-Schüttrostofen gewählt; leider gefällt das Herrn Prof. Dr. *Harppf* nicht.

Siele am 25.5. 1905.

Ing. *Vinzenz Spirrek*.

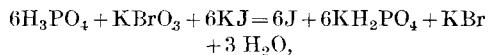
Die freie Säure im Superphosphat.

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 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. E numberling diese Titrationsmethode 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 H_3PO_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. Klipper 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

(Auffangen und Messen des entwickelten H) der Fall ist.

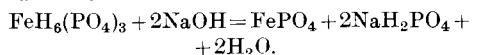
In den vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten herausgegebenen „Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngemittel“ ist von der Bestimmung der freien Säure erst 1898 die Rede, und man hat die damals bekannten Methoden deshalb nicht aufgenommen, weil sie noch viele Mängel zeigten. Von dieser Zeit an wurde diese Frage eifrig studiert, und im Anfange vorigen Jahres gelang es, eine Lösung derselben auf titrimetrischem Wege und kürzlich eine solche durch Extraktion und Titration zu finden.

Ich habe versucht, die bequeme Titrationsmethode, zu deren Ausführung die wässrige Lösung von 20 g Superphosphat: 1 l benutzt wird, und von der man weiß, daß sie bei Gegenwart von Sesquioxiden zu hohe Befunde gibt, zu verbessern. Es sei hier gleich bemerkt, daß kleine Mengen von H_2SO_4 und H_2SiF_6 , die sich im frischen Superphosphat neben H_3PO_4 vorfinden, beim Lagern deselben aber H_3PO_4 bildend auf $CaH_4(PO_4)_2$ einwirken, sowie vorhandene HF mitgefunden werden, und auf Konto „ H_3PO_4 “ gehen.

Es liegen verschiedene Möglichkeiten einer Verbesserung der Analysenmethode vor. Von vornherein müssen wir uns ins Gedächtnis zurückrufen, daß die H_3PO_4 nur wenig dissoziiert ist. Die Bestimmung der bei ihrer Neutralisation entstehenden Neutralisationswärme (= 148,3 Kcal.) mußte ausgeschieden werden, da beim Zusammenbringen von Superphosphatlösung und Natronlauge im Kalorimeter die Temperaturerhöhung nur 0,2° betrug und somit ein Rückschluß auf die vorhandene freie Säure nicht möglich war. Ich schlug 1903 vor, elektrische Leitfähigkeitsmessungen anzustellen in der Absicht, Methylorange durch einen besseren Indikator zu ersetzen. Folgender Gedanke liegt dieser Annahme zugrunde: Durch die Änderungen die das elektrische Leitvermögen einer sauren Lösung beim Neutralisieren zeigt, könnte ein scharfes Minimum erreicht werden; die H_3PO_4 hat noch einen scharf ausgeprägten Punkt, der sich freilich mit der Konzentration verschiebt. Es wurde vorher noch versucht, wie schon vor Jahren W. Böttger (Z. physik. Chem. 24, 253—301) die Anwendung des Elektrometers vorschlug, durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Superphosphatlösung auf ihren H_3PO_4 -Gehalt einen Rückschluß zu ziehen, aber es war damit keine direkte Abhängigkeit der Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes der Superphosphatlösung vom Säuregehalte derselben zu erkennen. Diese Messungen sind weit schwieriger als Leitfähigkeitsmessungen. Man würde also titrieren wie bisher, aber aufhören, wenn kein Strom mehr durch das Galvanometer geht, bzw. wenn die Nadel die charakteristische sprunghafte Ablenkung erfährt, oder wenn das Telefon nicht mehr anzeigt. Diese Versuche ermutigten gerade nicht sehr zur Fortsetzung; die elektrische Leitung nahm anfangs ab bis zum Verbrauche von etwa 4 ccm Lauge, blieb dann eine Zeitlang konstant, solange ein Niederschlag ausfällt, und stieg dann wieder infolge der weiter hinzugesetzten OH-Ionen. kurz, es wurde viel NaOH verbraucht, viel mehr als zur wirklichen Neutralisation erforderlich war,

um ein Minimum in der elektrischen Leitfähigkeit erkennen zu können (10% zuviel). Die Leitfähigkeitskurve hatte keinen scharfen Knickpunkt, sondern war etwas gebogen, und aus diesem Grunde für genaue Bestimmungen so nicht brauchbar. Jedoch halte ich weitere Versuche nicht für vollständig aussichtslos bei geeigneter Änderung der Versuchsbedingungen, hauptsächlich in Hinsicht auf die Konzentration. (Siehe unten.)

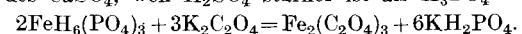
Erfährt nun diese Methode keine wesentliche Verbesserung, so muß es bei der Titration der wässrigen Superphosphatlösung mit Methyl- oder Äthylorange als Indikator bleiben, die aber eine Änderung erfahren muß, da ihr bekanntlich der große Fehler anhaftet, daß der Farbenumschlag erst nach Fällung eines Niederschlags von $FeAl(PO_4)_2$ erfolgt. Aus 100 ccm einer Florida-superphosphatlösung fielen beispielsweise 0,0280 g Phosphate mit 0,0146 g P_2O_5 nieder, entsprechend 0,8 ccm 1/2-n. NaOH, wobei folgende Reaktion in Betracht kommt:



Man findet also auf diese Weise zu hoch, da bei dieser Umsetzung NaOH verbraucht wird. Andererseits kann man durch Täuschung im Farbenumschlage infolge des in der Flüssigkeit suspendierten Niederschlagess nach beiden Seiten hin irregeführt werden, auch wenn man sich an Vergleichslösungen hält. Eine weitere Fehlerquelle liegt darin, daß, wie wir im folgenden sehen werden, der Neutralisationspunkt zu früh angezeigt wird.

Die Phosphorsäure verhält sich bei unserer Titration, wie wir wissen, wie eine einbasische Säure. Die Reaktion geht träge vor sich, denn die Phosphorsäure zählt zu den Säuren „mittlerer Stärke“ (die auf NaOH bezogene Molekuläravidität beträgt 24, die für H_2SO_4 83); man kann sie aber beschleunigen durch Zusatz von neutralen Salzen stärkerer Säuren in nicht zu großem Überschusse, z. B. durch NaCl, dessen Säure eine Avidität von 100 besitzt. Titriert man reine Phosphorsäure, sagen wir in der Stärke n, so gibt man der NaCl-Lösung zweckmäßig die gleiche Stärke, aber in bezug auf die Superphosphatlösung braucht sie nur 2/3-n zu sein, um die richtigen Zahlen zu bekommen, denn sie enthält bereits Salze ($CaSO_4$), die ebenfalls auf den Ausgleich des Fehlers von Einfluß sind. Eine Phosphorsäurelösung mit 21,05% P_2O_5 titrierte ohne NaCl 20,75%, mit NaCl 21,06% P_2O_5 .

Es kommt nun darauf an, die Fällung von $FeAl(PO_4)_2$ zu verhindern, d. h. es müssen Fe_2O_3 + Al_2O_3 in lösliche haltbare Salze verwandelt werden, was durch Überführung in oxalsaure Salze erreicht wird. Eine Fällung tritt nur bei Gegenwart von FeO ein, und entstandenes FeC_2O_4 geht mit in den CaC_2O_4 -Niederschlag. Die Oxalsäure des oxalsauren Kaliums geht eher an den CaO des $CaH_4(PO_4)_2$ und an $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ als an den CaO des $CaSO_4$, weil H_2SO_4 stärker ist als H_3PO_4 .

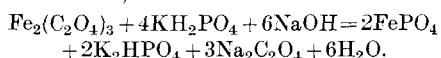


Versetzen wir die Superphosphatlösung mit so viel neutralem $K_2C_2O_4$) in Form einer n. Lösung,

1) Mollennda - Thomsen (Z. anal. Chem. 22, 231 und 24, 155) bedienten sich des $Na_2C_2O_4$

daß man der quantitativen Ausfällung des CaO ziemlich nahe kommt, aber keinen Überschuß davon gibt, was man durch einen Vorversuch — Titration des mit einem Reagensüberschusse ausgefällten CaC_2O_4 in heißer schwefelsaurer Lösung mit $1/10\text{-n. KMnO}_4$ — ermittelt, so können wir den Farbenumschlag in dem klar bleibenden Filtrate von der violetten Farbe über Goldgelb in Hellgelb nunmehr besser erkennen (s. unten). Die Lösungen des Superphosphats einer und derselben Partie enthalten CaO in ziemlich konstanter Menge, zumal sie immer für Gips gesättigt sind; man kann 70% unter der theoretisch erforderlichen Menge n. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung bleiben, dann sind immer noch die Sesquioxide in Oxalate verwandelt.

Durch Erwärmung tritt eine Ausfällung von $\text{FeAl}(\text{PO}_4)_2$, wie solche bei einer Superphosphatlösung erfolgt, nicht mehr ein, wohl aber durch Weitertitrieren²⁾:



Um die Richtigkeit der neuen Methode zu beweisen, wurde eine synthetische Superphosphatlösung analysiert, die in 100 ccm enthielt: 0,1540 g P_2O_5 als H_3PO_4 ; 0,2060 g P_2O_5 als $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$; 0,0100 g Fe_2O_3 und 0,0150 g Al_2O_3 . Die direkte Titration ergab 0,1810 g P_2O_5 als H_3PO_4 , also 0,0270 g zuviel, während nach der neuen Methode 0,1544 g P_2O_5 gefunden wurden.

Analysē.

500 ccm einer Superphosphatlösung (20 g : 1 l) wurden mit 29,0 ccm einer n. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung versetzt (zur quantitativen Kalkausfällung wären 29,6 ccm nötig gewesen). Nach dem Aufkochen und Filtrieren durch ein Doppelfilter wurden nach dem Erkalten je 200 ccm des Filtrats = 3,780 g Substanz nach Zusatz von 40 ccm einer 4 n. NaCl-Lösung mit $1/2\text{-n. NaOH}$ unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert. Die Flüssigkeit muß nach dem Titrieren klar bleiben, andernfalls ist eine neue Probe mit mehr oxalsaurem Kali anzusetzen.

$$\frac{1}{2}\text{-n. NaOH} = \frac{\text{P}_2\text{O}_5(=142)}{4} = 35,5 \text{ g : 1 L}$$

Verbrauch 8,5 ccm.

$$\frac{100 \cdot (8,5 \cdot 0,0355)}{3,780} \text{ berechnen sich } 8,0\%$$

P_2O_5 als H_3PO_4 .

Die Fehlergrenze ist $+ 0,10\%$.

Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Prof. Dr. F. W. Küster und Dr. W. Geibei, Clausthal, denen ich für ihre wertvolle Mitarbeit meinen besten Dank abstatte, folgendes:

zur Umsetzung von $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ in NaH_2PO_4 zwecks titrimetrischer Bestimmung der wasserlöslichen P_2O_5 aber die Gegenwart von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ verursachte ganz andere Resultate, so daß die Methode keinen der Wahrheit entsprechenden Wert lieferte. — Die Prüfung des oxalsauren Kaliums auf Neutralität erfolgt durch Phenolphthalein.

2) Hieraus ist ersichtlich, weshalb Mollenendath - Thompson (Titration bei Anwendung von Phenolphthalein) falsche Resultate erhalten mußten.

Als 30 ccm $1/10\text{-n. H}_3\text{PO}_4$, versetzt mit 150 ccm Wasser, mit $1/10\text{-n. NaOH}$ titriert wurden, ergaben sich folgende Zahlen:

| ccm NaOH | Walze | ccm NaOH | Walze |
|----------|-------|----------|-------|
| 4,50 | 9,160 | 11,04 | 5,480 |
| 6,75 | 8,005 | 12,69 | 5,985 |
| 9,00 | 6,710 | 13,50 | 6,225 |
| 10,44 | 5,820 | 15,00 | 6,700 |

Die graphische Darstellung zeigt, daß das Minimum der Leitfähigkeit, zusammenfallend mit dem Farbenumschlag von Methylorange scharf bei 11,04 ccm liegt, während er hätte genau bei 10,00 ccm liegen müssen. Arbeitet man in größerer Konzentration, so rückt das Minimum nach links, bei stärkerer Verdünnung aber rückt es noch nach rechts. Die Kurven wurden auch noch weiter nach rechts verfolgt, sie zeigen jedoch an den Stellen, wo das zweite und dritte Äquivalent NaOH zugegeben ist, keine Abweichungen, wie das ja im Hinblick auf die bekannten Eigenschaften des tertiären und sekundären phosphorsauren Natriums auch nicht zu erwarten war. S. Z. f. anorg. Chem. 42, 225 (1904).

Die genannten Extraktionsmethoden sind schon von Haus aus mit Fehlern behaftet. Der Hauptfehler liegt darin, daß man das Superphosphat vor der Extraktion trocknet, man hat es in diesem Falle nicht mehr mit der zu taxierenden Originalware, mit dem wirklichen Säuregehalte zu tun, weil infolge von Erwärmung Zersetzung und Umsetzungen eintreten. Ferner wird bei der Alkoholmethode in neuerer Zeit die Extraktion in der Wärme (Siedepunkt des absoluten Alkohols 78°) vorgenommen, wodurch die Zersetzung der sauren phosphorsauren Sesquioxide in basisches Salz und freie Säure gefördert wird, es kann sogar $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ in CaHPO_4 und H_3PO_4 zersetzt werden. Auch wenn man die Extraktion durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, sind die Befunde zu hoch, und es ist dies auf die zersetzende Wirkung des Wassers, das man oben durch Trocknen entfernen wollte, zurückzuführen. Schließlich entfernt man noch das Lösungsmittel durch Kochen, wodurch wiederum die Flüssigkeit verändert werden kann, so geht z. B. vorhandene H_2SO_4 als Ester fort, der niedriger als Alkohol siedet. An und für sich wäre die Verdampfung des Lösungsmittels gar nicht nötig, da sich die freie Säure bei Methylorange als Indikator bei entsprechender Verdünnung mit Wasser in der alkoholischen Flüssigkeit noch titrieren läßt. Man kann den überschüssigen Alkohol ausschalten; der Ester wird in Alkohol und freie Säure verseift, und eventuell noch vorhandener Monoester verhält sich genau wie H_3PO_4 .

Äther dagegen greift die gebundene Phosphorsäure nicht oder nur unwesentlich an, und wegen seines niedrigen Siedepunktes (35°) tritt auch eine Zersetzung der sauren phosphorsauren Sesquioxide nicht ein. Doch nimmt Äther die freie Säure sehr langsam auf, manchmal erst in 12—15 Stunden, selbst im Soxhletapparat, so daß diese sonst einwandfreie Methode sich nicht für den Betrieb eignet. Siehe auch die bezügliche Arbeit von A. D. Herzfelder (Bericht des V. internationalen

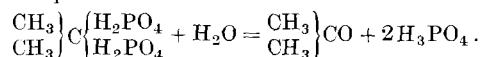
Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin;
Sektion VII, 3, 862.)

Was die elektrische Leitfähigkeit der alkoholischen und ätherischen H_3PO_4 -Lösungen anbetrifft, so nimmt sie mit der Verdünnung stets ab und mit der Temperaturerhöhung zu; eine Bestimmungsmethode ist hierauf nicht zu gründen.

Es mußte also nach einem Extraktionsmittel gesucht werden, das

1. bei gewöhnlicher Temperatur die freie Säure schnell löst,
2. H_3PO_4 aus sauren phosphorsauren Sesquioxiden nicht entstehen läßt und
3. ohne Vertreibung des Lösungsmittels durch Erwärmung die direkte Titration nicht verhindert oder bei seiner Verdampfung einen störenden Einfluß nicht ausübt.

Hierzu eignet sich das Aceton, das mit H_3PO_4 ein durch Wasser zersetzbares Kondensationsprodukt bildet:



Durch eine Verdünnung des Extraktes mit Wasser ist eine direkte Titrierung möglich.

Analys e.

Man wasche 5 g Originalsuperphosphat auf dem Büchner'schen Schnellfilter siebe von 9 cm Durchmesser, auf dem die Substanz auf Filterunterlage in dünner Schicht gleichmäßig verteilt ist, mit neutralem, wasserhellem Aceton aus einer Spritzflasche ca. 10 Male aus, so daß jedesmal die Schicht bedeckt ist. Es werden hierzu etwa 75 ccm Aceton verbraucht, das schnell durchs Filter läuft, und worin der Vorteil dieser neuen Methode liegt. Das Filtrat wird trübe von ausgeschiedenem $FeAl(PO_4)_2$, aber nach Zusatz von ca. 200 ccm Wasser tritt Klärung ein, indem die abgetrennte H_3PO_4 auf das basische Salz wieder lösend wirkt. Beim Alkohol, der nur langsam durchs Filter tropft, bleibt $FeAl(PO_4)_2$ zurück. Würde man das Superphosphat mit Aceton ausschütteln oder in hoher Schicht auswaschen, so bleibt auch hier abgeschiedenes $FeAl(PO_4)_2$ beim Rückstande und wird von H_3PO_4 nicht wieder gelöst, wodurch man zu hohe Resultate erhält.

Nach Hinzufügung von $Na_2C_2O_4$ - und $NaCl$ -Lösung wird mit $1/2$ -n. Lauge und Methylorange titriert. An trüben Tagen empfiehlt es sich, die Flüssigkeit durch gesammeltes Licht (große, volle Spritzflasche) zu beleuchten. Da der Farbenübergang von Rot in Gelb für manche Augen schwer zu erkennen ist, wie man es ähnlich beim Polarisieren von Zuckerlösungen hat, bedient man sich zweckmäßig eines hellblauen Titrierglases auf weißer Unterlage; man kann so den Farbenumschlag scharf erkennen, indem die Flüssigkeit plötzlich grün erscheint, hauptsächlich im Winkel von 45° . Direktes durchscheinendes Licht ist zu vermeiden, am besten ist ein Hintergrund von Mattglas.

Sollte durch die hinzugefügten Natriumsalze ein die Titration störender Niederschlag von Na_2SiF_6 entstehen (bei $K_2C_2O_4$ fällt fast immer aus H_2SiF_6 und $CaSiF_6$, K_2SiF_6 aus), so muß derselbe abfiltriert werden.

Den Filterinhalt prüft man nach beendeter Auslaugung auf freie Säure, indem man denselben mit Wasser behandelt und das Filtrat wie üblich titriert.

Die nach vorstehender Methode erhaltenen Resultate decken sich scharf mit denen der neuen Titrationsmethode und Jeder kann die Methode wählen, die ihm am passendsten erscheint.

| W a r e | % P ₂ O ₅ als H_3PO_4 | | | |
|---------------------------|---|-------------------------|------------------|-------------------|
| | Alte Titrations-methode | Neue Titrations-methode | Äther-Extraktion | Aceton-Extraktion |
| Floridasuperphosphat 18 % | 9,1 | 8,0 | 8,2 | 8,0 |
| Rhirassuperphosphat 16 % | 8,1 | 6,1 | 5,9 | 6,2 |
| 15 % | 5,5 | 4,7 | 4,5 | 4,8 |
| Gafasuperphosphat 14 % | 4,0 | 3,0 | 2,9 | 2,9 |

Für die übrigen der H_3PO_4 beigesellten freien Säuren genügt für gewöhnlich der qualitative Nachweis, und zwar im Extrakte nach erfolgter starker Verdünnung. H_2SiF_6 wird durch KCl gefällt, HF durch $CaCl_2$ und H_2SO_4 aus HCl -Lösung durch $BaCl_2$.

Durch eine Arbeit von Dr. Gerhardt in Nr. 14 der Chem.-Ztg. und die darauf folgenden Auseinandersetzungen mit anderen ist die eingetretene Klärung dieser Frage wieder getrübt, und junge Kollegen werden irregeführt. Wir haben im Superphosphat die Säure im freien Zustande in Gegenwart saurer phosphorsaurer Salze zu bestimmen, aber nicht den Aciditätsgrad, worunter alle Verbindungen sauren Charakters verstanden werden sollen, die sich mit $CaCO_3$ umsetzen. Diese Zuminutung muß entschieden abgelehnt werden. Daß saure Salze in Lösung hydrolytisch zerfallen können, ist richtig, man denke nur an das Bisulfat, berührt uns jedoch hier nicht, vielmehr wäre die Bestimmung der freien Säure falsch, wenn in der Superphosphatlösung ein solcher Zerfall in $FeAl(PO_4)_2$ und H_3PO_4 eintreten würde. Man macht dann einen falschen Schluß auf das Superphosphat. Eine solche Spaltung ist nur in starker Verdünnung und bei stark sesquioxdyhaltigem Superphosphat, welche Verhältnisse für uns nicht in Betracht kommen, beobachtet.

Zur Löslichkeit des Schwefelkupfers in Alkalisulfuren.

Von V. HASSREIDTER, Prayon-Trooz.
(Eingeg. d. 29.5. 1905.)

Die Erwiderung des Herrn Dr. Rössing (diese Z. 18, 465) auf meine in Nr. 8 (diese Z. 18, 292) erschienene kurze Notiz, ist insofern ganz zutreffend, als in dieser Notiz gesagt sein soll, daß durch Durchleiten von Wasserstoff (also Ausschluß der Luft) durch die Lösung der Schwefelleberschmelze alles (oder fast alles) Kupfer in Lösung gehalten werden