

spritzen ab¹⁾. Das Platinsalz aber wird völlig zerlegt unter Abscheidung von metallischem Platin, während sich alles Chlor an das gegenwärtige Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird noch kurze Zeit die Schale über freiem Feuer erhitzt und dann nach dem Erkalten der Schaleninhalt (CO_3Na_2 , Pt, NaCl, C) in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Gemenge von Platin und Kohlenstoff wird in dieselbe Schale gebracht, in welcher die Zerlegung des Platinsalzes stattfand und nach Verbrennung des Filtrums und der dem Platin beigemengten Kohle das Platin gewogen.

Die Zahlen für Chlor fallen sehr genau aus, die für Platin lassen aus leicht verständlichen Gründen manchmal zu wünschen übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältniss von Platin zu Chlor in den Salzen genau erkennen zu lassen und darf man es wohl als einen Vorzug ansehen, das durch eine Bestimmung erreichen zu können.

146. A. Grupe und B. Tollens: Ueber das Verhalten von Phosphaten zu Citronensäurelösung.

(Eingegangen am 26. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Mittheilung über das Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammon gebracht, in welcher wir hinsichtlich der Wirkung dieses von Fresenius, Neubauer und Luck, ferner von Joulie und Anderen, und in neuester Zeit besonders von Petermann²⁾ benutzten Reagens zu dem Schlusse gelangt waren, dass es nicht nur das Dicalciumphosphat, CaHPO_4 , sondern auch mehr oder weniger Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, löst, und dass bei direkter Fällung der Phosphorsäure aus diesen Lösungen mittelst Magnesiamixtur einerseits geringe Mengen Phosphorsäure in Lösung bleiben, andererseits aber etwas Kalk und ein geringer Ueberschuss von Magnesia in den Niederschlag übergehen können, dass jedoch durch Compensation dieser beiden Umstände trotzdem zuweilen richtige Resultate erlangt werden.

Diese Ergebnisse sind in letzter Zeit von verschiedenen Seiten bestätigt worden, und auch wir haben weitere diesbezügliche Beobachtungen angestellt.

¹⁾ War der angewandte Alkohol aber stark wasserhaltig, oder hatte das Alkoholat Wasser angezogen, macht sich beim Abdampfen immer ein mehr oder weniger starkes Spritzen bemerklich und die Analyse ist natürlich verloren.

²⁾ Uebrigens in recht verschiedener Zusammensetzung.

Das citronensaure Ammon in der Petermann'schen¹⁾ Anwendung bietet nun ausser dem obigen Bedenken der Unsicherheit in der analytischen Bestimmung, ausser dem Bedenken, worauf zuerst Colson²⁾, dann wir³⁾ und später Crispo⁴⁾ hingewiesen haben, dass es bei Gegenwart von Magnesia leicht phosphorsaures Ammoniummagnesium ungelöst lassen kann, noch den Uebelstand, dass es, wenn es in verschiedener Quantität auf Phosphate einwirkt, verschiedene Quantitäten Phosphorsäure aus den letzteren extrahirt, so lösen, wie A. König⁵⁾ nachgewiesen hat, 100 ccm aus 2 g Phosphat zwar absolut mehr Phosphorsäure als aus 1 g Phosphat, aber in Procenten der vorhandenen Phosphorsäure ist es nur $\frac{2}{3}$ dessen, was aus 1 g Phosphat gelöst wurde, und es setzt dieser Umstand, wie König sagt, den Werth des Reagens in erheblichem Masse herab.

Auch andere Gründe sprechen gegen dasselbe, so der Umstand, dass es verschieden wirkt, je nachdem es neutral, schwach oder stark ammoniakalisch ist, was nicht immer ganz gleichmässig einzuhalten sein möchte. Es müsste also jedenfalls zwischen den Chemikern, welche es benutzen, eine Verabredung über die genaue Zusammensetzung der Lösung von citronensaurem Ammon stattfinden, und stets bliebe es ein sogenanntes conventionelles Reagens.

Da nun noch weitere Gründe, wie Kostspieligkeit der Bereitung, Anforderung einer Temperatur von 30—40° bei der Extraktion, nicht gerade für das genannte Reagens und seine Anwendung sprechen, so haben wir, wie schon in unserer früheren Abhandlung angedeutet ist, gesucht, andre Lösungsmittel zu finden, deren Bereitung und Anwendung sicherer und weniger umständlich ist, und deren Wirkungsweise weniger von Qualität und Quantität der angewandten Materialien abhängig ist.

Zuerst versuchten wir die Wirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration gegen Di- und Tricalciumphosphat, doch verliessen wir sie bald wieder, weil sie selbst in grosser Verdünnung stets fast alle Phosphate löste⁶⁾. Salzsäure würde ebenso gewirkt haben, Essigsäure löst Eisen und Aluminiumphosphat nicht oder sehr schwer, sehr schwache Citronensäure bot dagegen Aussicht auf Erfolg.

Nach verschiedenen Vorversuchen sind wir bei $\frac{1}{4}$ procentiger

1) Diese Berichte XIII, 1880, 1267.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 1871, 152.

3) Bulletin de la Société chimique de Paris (2) t. 33, 153. In unserer früheren Abhandlung sind die Citate auf Seite 1267 und 1268 des 13. Bandes dieser Berichte mit einander verwechselt worden.

4) Agricultur-chemisches Centralblatt 1880, 583.

5) Ebendasselbst 1880, 553.

6) Siehe auch Fresenius, Neubauer und Luck a. a. O.

Lösung¹⁾ stehen geblieben und wenden 400 ccm einer Lösung von 2.5 g Citronensäure zu 1 Liter Wasser auf 1 g des mit der Lösung sehr leicht angeriebenen Phosphates an, digeriren unter häufigem Schütteln eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur und füllen dann mit Wasser zu $\frac{1}{2}$ Liter auf.

Diese Flüssigkeit löst Dicalciumphosphat, $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, in 5—10 Minuten, fast ebenso phosphorsaures Ammoniummagnesium, phosphorsaures Eisen- und Aluminiumphosphat wurde stark angegriffen oder gelöst, und von Tricalciumphosphat löst sie wechselnde Mengen je nach der Bereitung des Salzes. Von höchst feiner Knochenerde löste sich auf obige Weise digerirt, 11.6 pCt. derselben an Phosphorsäure, von natürlichen Phosphaten je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger, so gaben

Mejillonesphosphat . . . 16.10 pCt.

Maldenphosphat . . . 16.0 - und

von mineralischen Phosphaten

Spanischer Phosphorit von Albalat 0.5 pCt.

Nassauer Phosphorit 3.8 -

bei der ersten Digestion ab, und, als vom Nassauer Phosphorit der ungelöste Rückstand gesammelt und 1 g desselben mit 400 ccm Lösung wieder zerrieben und digerirt, und dies ein drittes Mal wiederholt wurde, lösten sich bei der 2. Digestion 2.55 pCt. des Rückstandes und bei der 3. Digestion 1.25 pCt. des 2. Rückstandes.

Es löst sich also von den schwer zersetzbaaren Phosphaten wenig, von den leichter angreifbarern mehr der Phosphorsäure.

Aehnliches ist bei Anwendung aller übrigen Lösungsmittel, so auch beim citronensauren Ammon von verschiedenen Seiten beobachtet worden²⁾.

Aehnliches findet, wie zahlreiche Beobachtungen der Litteratur und wie eine Reihe von uns angestellter Beobachtungen es beweisen³⁾, auch mit Kohlensäure haltendem Wasser statt, und ganz ähnliches

¹⁾ Fresenius, Neubauer und Luck halten Citronensäure für zu stark wirkend, und in der That lösten 1procentige und $\frac{1}{2}$ procentige Lösungen das Dicalciumphosphat in 2—3 Minuten, also wohl zu energisch.

²⁾ Dies hat uns zu dem Ausspruch auf Seite 1268 unserer ersten Mittheilung veranlasst, dass das Verhalten des Citrats zu Di- und Tricalciumphosphat kein principieell sondern nur gradweise verschiedenes ist, und durch Cohäsion der Theilchen und andere Umstände beeinflusst wird.

³⁾ Unsere Versuche wurden in der Weise angestellt, dass durch 400 ccm Wasser, welches 1 g des betreffenden Phosphates suspendirt enthielt, bei einer Temperatur von 4—5° C. 6 Stunden lang ein Strom reiner mit Soda gewaschener Kohlensäure geleitet wurde. Es löste sich hierbei u. A. vom frisch gefällten Tricalciumphosphat 8.25 pCt. seines Gewichts an Phosphorsäure, vom Dicalciumphosphat $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 16.25 pCt. seines Gewichts an Phosphorsäure, und es folgt hieraus weiter, dass Di- und auch Tricalciumphosphat schon von kohlensäurehaltendem Wasser in erheblichem Maasse zersetzt werden.

wird auch in der Erde geschehen, wenn die Phosphate zur Ernährung der Pflanzen hineingebracht werden; in der That ist schon seit längerer beobachtet worden, dass alle diese Phosphate, wie Knochenasche, roher Bakerguano u. s. w. zwar bei Weitem nicht so schnelle Wirkung wie Superphosphat, aber doch nicht unbedeutenden Einfluss als Dünge-substanzen ausgeübt haben, und gebrannte Knochen sind bekanntlich seit lange ein beliebter Artikel.

Die Wirkung der $\frac{1}{4}$ procentigen Lösung ist eine recht gleichmässige. Die auftretenden Differenzen sind sehr gering, und auch bei Anwendung von 2 g desselben Phosphates auf 400 ccm Lösung wird procentisch nicht sehr viel weniger in Lösung gebracht als bei Anwendung von 1 g. Wir haben uns davon überzeugt, dass die oben angegebene Digestion von 1 Stunde zwar etwas mehr Phosphorsäure löst, als eine Digestion von 10 Minuten, welche für reines Dicalciumphosphat genügt, sind aber doch bei der Dauer einer Stunde geblieben, weil bei der grösseren Zeit kleine, nicht zu vermeidende Differenzen in der Dauer des Digerirens, Filtrirens etc. weniger ins Gewicht fallen als bei nur 10 Minuten.

Die $\frac{1}{4}$ procentige Lösung der Citronensäure ist so schwach sauer, dass sie kaum schneckt, und es möchte in der That ihre Wirkung mit der Monate lang fortgesetzten Wirkung des im Boden vorhandenen Kohlensäure haltenden Wassers sein. Ob dies auch quantitativ der Fall ist, ob die Anwendung dieser Lösung zur Bestimmung der „halb- oder bodenlöslichen“ Phosphorsäure dienen kann und ihre Resultate mit den Ergebnissen der von den verschiedensten Seiten jetzt bekanntlich in Angriff genommenen Düngeversuchen stimmt, müssen die letzteren lehren. Uebrigens möchte die Frage: „was ist bodenlösliche Phosphorsäure?“ wohl schwer in absoluter und exakter Weise zu beantworten sein, um so mehr, als dieselben Phosphate (z. B. Knochenmehl) sich auf verschiedenem Boden sehr verschieden verhalten können. Die Bestimmung dieser Phosphorsäure kann ähnlich wie die Bestimmung der löslichen Theile der Erde (ob mit Salzsäure oder anderen Lösungsmitteln) nur eine rein conventionelle, durch Uebereinkunft zu regelnde sein.

Eine andere Seite unserer Arbeit betrifft die analytische Bestimmung der in Lösung gegangenen Phosphorsäure und zwar sowohl im Petermann'schen Reagens als auch in der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäure.

Um in der Lösung von citronensaurem Ammon eine sicher genaue Phosphorsäurebestimmung zu erhalten, haben wir die Lösung (stets 100 ccm der auf 500 ccm verdünnten Lösung, wie sie Petermann und Brunner zur Bestimmung verwenden) mit 2 g reinem, gebranntem Kalk abgedampft und dann in einer Muffel die organische Substanz fortgebrannt. Auf diese Weise lässt sich ohne jeglichen Verlust völliges Weissbrennen erzielen, und die Schwierigkeiten, welche

mit der Anwendung von kohlenurem Natrium, Salpeter etc. verbunden sind, welche Fresenius, Neubauer und Luck hervorheben, und welche zu der bekannten Differenzmethode geföhrt haben, fallen weg.

Noch leichter als in dem concentrirten citronensauren Ammon lässt sich in der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäure auf gleiche Weise, d. h. durch Abdampfen von 100 ccm der zu 500 ccm aufgefüllten Lösung mit 2 g Kalk, die Phosphorsäure fixiren und die organische Substanz zerstören. Die weissgebrannte Masse wird behutsam und allmählich in einen bedeckten, feuchten Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, vorsichtig mit mehr Wasser und dann Salpetersäure gelöst und mit Molybdänsäure dann die Phosphorsäure bestimmt.

Immerhin ist jedoch das Abdampfen von 100 ccm im Wasserbade langwierig, und in der That lässt sich in der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäure die Phosphorsäure direkt mit Molybdänsäure und nachher Magnesiainxtur bestimmen, doch scheint ein kleiner Verlust (0.2—0.3 pCt.) gegenüber der Bestimmung in der mit Kalk geglöhnten Masse sich zuweilen einzustellen, in anderen Fällen dagegen waren die Resultate genau. Vielleicht kann man auch in dieser Lösung die Phosphorsäure titriren. Es versteht sich ferner von selbst, dass mit der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäure eine Differenzmethode nach Art der von Fresenius, Neubauer und Luck empfohlenen möglich ist.

Das umfängliche Zahlenmaterial, nach verschiedenen Methoden ausgeführte Analysen verschiedener Phosphate, sowie manche mit den Hauptfragen in Beziehung stehende Beobachtungen werden wir in der nächsten Zeit ausführlich mittheilen.

Göttingen, agricult.-chem. Laborat., März 1881.

147. W. Spring: Bildung von Aceton und Thiaceton.

(Eingegangen am 26. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Friedel¹⁾ erhielt im Jahre 1857 durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton ein gechlortes Produkt, welches der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ entspricht; er nannte dasselbe: Methylchloracetol. Zwei Jahre später²⁾ erschien von demselben eine Arbeit, in welcher er die Beziehungen zwischen genannter Substanz und deren Isomeren, dem Propylenchlorid, untersuchte. Er kam zu dem Schluss, dass das Methylchloracetol zu doppelten Umsetzungen unfähig ist, denn mit Ammoniak, Natriumhydroxyd, Natriumalkoholat und Silber-

1) Jahresbericht, 1857, 270.

2) Ann. Chem. Pharm. 112, 256.