

V. Analyse der Düngerarten.

§. 267.

Unter Düngerarten verstehe ich hier hauptsächlich solche, welche dem Urin, den Excrementen, dem Blute, den Knochen etc. der Thiere ihren Ursprung verdanken oder durch Aufschliessung von Phosphorit etc. mit Säuren dargestellt sind. — Die Untersuchung derselben hat hauptsächlich einen praktischen Zweck und erfordert demgemäss einfache Methoden. Der Werth eines Düngers ist abhängig von der Natur und dem Zustande seiner Bestandtheile. Diejenigen, auf welche besonderes Gewicht zu legen ist, sind organische Materien (charakterisirt durch ihren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt), Ammonsalze, salpetersaure, phosphorsaure, schwefelsaure, kieselsaure Salze und Chlormetalle mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis (Kali, Natron, Kalk, Magnesia). — Weit weniger klar als über die die Wirksamkeit der Düngerarten bedingenden Stoffe sind die Vorstellungen über den Zustand, in welchem sie die günstigste Wirkung thun, und offenbar lässt sich in letzterer Beziehung auch keine allgemein gültige Antwort geben, indem man bald einen Dünger wünscht, der die meisten Stoffe gelöst enthält und somit rasche Wirkung äussert (aber dann auch, in zu grosser Menge, ohne gehörige Verdünnung mit Wasser und bei trockener Witterung angewandt, zarten Pflanzen leicht Nachtheil bringen kann), bald einen solchen, welcher den Boden nur allmählich mit den den Pflanzen nöthigen Stoffen versorgt. — Bezüglich der in Wasser unlöslichen Dünstoffe wird man den Satz stets als richtig befinden, dass sich ihr Werth in dem Maasse erhöht, in welchem der Grad ihrer Zertheilung zunimmt.

Ich theile im Folgenden erst die Grundzüge einer allgemeinen (für fast alle Düngerarten anwendbaren) Untersuchungsmethode, sodann Verfahrensarten mit, nach denen man den Guano und die aus Knochen, Phosphorit etc. dargestellten Düngerarten zweckmässig auf ihre wesentlichsten Bestandtheile prüft.

I
misch
tionen
I
die G
nöthig
eine C
?
Theil
oder
befeue
eintro
:
diger
durch
ihn b
Wasse
des in
jetzt
wie i
auch
Porti
Darst
nach
des I
*
gesch
erhitz
eintre
durch
Beene
entwi
*
sonde
niger
nähl

A. Allgemeines Verfahren.

§. 268.

Der Dünger wird durch Zerhacken und Zerreiben gleichmässig gemischt, dann die zu den verschiedenen Bestimmungen dienenden Portionen hinter einander abgewogen.

1. *Wasserbestimmung.* Trockne 10 Grm. bei 125° C. und bestimme die Gewichtsabnahme (§. 28). (Wohl nur in seltenen Fällen wird es nöthig sein, für das mit dem Wasser entweichende kohlen saure Ammon eine Correction anzubringen*).

2. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man äschert einen gewogenen Theil des in 1. erhaltenen Rückstandes in einer Platinschale (§. 256. 2.) oder einem grossen schief gelegten Platintiegel bei gelinder Hitze ein, befeuchtet die Asche mit einer Lösung von kohlen saurem Ammon, lässt eintrocknen, glüht gelinde und wägt.

3. *In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.* Man digerirt 10 Grm. des frischen Düngers mit etwa 300 CC. Wasser, filtrirt durch ein gewogenes Filter (§. 50), wäscht den Rückstand aus, trocknet ihn bei 125° C. und wägt. Man erhält so die Gesamtmenge der in Wasser unlöslichen Bestandtheile und aus der Differenz — nach Abzug des in 1. ermittelten Wassers — die Summe der löslichen. — Man äschert jetzt den unlöslichen Rückstand ein, behandelt mit kohlen saurem Ammon wie in 2., wägt und erfährt so die im unlöslichen und aus der Differenz auch die im löslichen Theile befindlichen fixen Bestandtheile im Ganzen.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen.* Man trocknet eine grössere Portion des Düngers und behandelt sie genau nach einer der bei der Darstellung und Analyse der Pflanzenaschen angegebenen Methoden.

5. *Ammon im Ganzen.* Man behandelt eine abgewogene Menge nach der Schlösing'schen Methode (§. 99. 3. b.**).

6. *Stickstoff im Ganzen.* Man befeuchtet eine abgewogene Menge des Düngers mit einer verdünnten Oxalsäurelösung, so dass die Masse

*) Wollte man dies thun, so trockne man den Dünger in einem in eine Röhre geschobenen Schiffchen. Die Röhre wird im Wasser- oder Luftbade auf 100° C. erhitzt, während man mittelst eines Aspirators einen Luftstrom hindurchleitet. Die eintretende Luft lässt man durch concentrirte Schwefelsäure streichen, die austretende durch zwei U-förmige Röhren, welche etwas titrirte Oxalsäure enthalten. Nach Beendigung des Trocknens bestimmt man schliesslich (§. 99. 3.), wie viel Ammoniak entwichen und an die Oxalsäure getreten ist.

**) Zur Bestimmung kleiner Ammonmengen bedient man sich nicht der Normal-, sondern der Zehntel-Normal-Schwefelsäure. Die Anwendung der Oxalsäure ist weniger zu empfehlen, da eine Oxalsäurelösung unter der Einwirkung des Lichtes allmählich eine merkliche Zersetzung erleidet.

schwach sauer reagirt, trocknet sie und bestimmt entweder in der ganzen Menge oder in einer abgewogenen Portion den Stickstoff nach §. 187. Zieht man von dem im Ganzen erhaltenen den ab, der dem Ammon und der Salpetersäure entspricht, so erfährt man die Menge des in organischen Substanzen enthaltenen. In der Regel genügt es, den Stickstoffgehalt im Ganzen zu kennen.

7. *Kohlenstoff im Ganzen.* Man unterwirft einen Theil des in 1. erhaltenen getrockneten Rückstandes einer Elementaranalyse (§. 191). Enthält der getrocknete Dünger kohlen saure Salze, so ist in einer besonderen Portion die Kohlensäure zu bestimmen. Zieht man alsdann diese von der bei der Elementaranalyse erhaltenen ab, so bleibt die, welche aus dem Kohlenstoff organischer Substanzen entstanden ist. — Auch die S. 820 besprochene Methode — Oxydation der organischen Materien mit Chromsäure unter Zusatz von Schwefelsäure — lässt sich mit gutem Erfolge anwenden. Bei Anwesenheit kohlen saurer Salze lässt man die verdünnte Schwefelsäure erst allein einwirken, bis alle Kohlensäure entwichen, bevor man die Chromsäure zufügt und den Entwicklungskolben mit dem Absorptionsapparat in Verbindung bringt.

8. *Salpetersäure.* Man behandelt eine abgewogene Menge des Düngers mit Wasser, verdampft die Lösung unter Zusatz von reinem kohlen saurem Natron, welches zugesetzt wird bis zu entschieden alkalischer Reaction, filtrirt nach einiger Zeit den entstandenen Niederschlag ab, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes kleines Volum und bestimmt in aliquoten Theilen die Salpetersäure. Da in der Lösung organische Materien wohl nie fehlen werden, so wendet man die bei der Analyse der Bodenarten besprochenen Methoden an (S. 875).

9. *Schwefelverbindungen.* Enthalten Düngerarten unoxydirten Schwefel (wie dies z. B. bei dem den Canälen der Städte entnommenen Inhalt gewöhnlich der Fall), so bestimmt man in einer Probe den Gesamtschwefel nach der bei der Bodenanalyse angegebenen Methode (S. 883); — eine zweite erhitzt man mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure, welche als solche zugegen ist, und findet den unoxydirt vorhandenen Schwefel aus der Differenz.

B. Analyse des Guanos.

§. 269.

Der Guano, die mehr oder weniger veränderten Excremente von Seevögeln, bekannt als ein ausgezeichnet kräftiger Dünger, kommt nicht allein auf den Inseln, von denen er bezogen wird, von höchst ungleichmässiger Beschaffenheit vor, sondern er wird auch häufig aus gewinnstüchtigen Absichten mit Erde, Ziegelmehl, kohlen saurem Kalk und son-

stigen
weite
leicht,
chemis

M
den z
Pulver

1

führt.

zu ber

2

im sch

— Gu

absich

Asche

mit L

entwic

3

erwär

durch

nicht

keiner

wägt

stand

Bestan

Asche

Salze.

stand

Die k

Verdu

masse

Chlor

—

*)

liche

muss

theile

Charak

gezeig

dem m

Lösung

mon, i

ersetzt

im Rü

saurer

Verän

stigen fremdartigen Substanzen vermischt. Dieser Umstand, sowie der weitere, dass der Guano ein bedeutender Handelsartikel ist, erklären es leicht, weshalb der Guano häufiger als andere Düngerarten Gegenstand chemischer Untersuchung wird.

Man mischt zunächst den Guano möglichst gleichmässig und bringt den zur Untersuchung bestimmten Theil in ein zu verschliessendes Pulverglas.

1. *Wasserbestimmung.* Dieselbe wird genau nach §. 268. 1. ausgeführt. Bei genauen Analysen ist das daselbst in der Anmerkung Gesagte zu berücksichtigen. — Aechter Guano verliert 7 bis 18 Proc.

2. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man äschert eine gewogene Menge im schief gelegten Porzellan- oder Platintiegel ein und wägt die Asche. — Guter Guano hinterlässt 30 bis 33 Proc., schlechter 60 bis 80 Proc., absichtlich verfälschter noch mehr Asche. Von ächtem Guano ist die Asche weiss oder grau. Gelbe oder röthliche Farbe deutet auf Verfälschung mit Lehm, Sand, Erde. Bei der anfänglichen Zersetzung durch Hitze entwickelt guter Guano starken Ammoniakgeruch und weisse Dämpfe.

3. *In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.* Man erwärmt 10 Grm. Guano mit etwa 200 CC. Wasser, filtrirt ungesäumt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr gelblich gefärbt ist und — auf Platinblech verdampft — keinen merklichen Rückstand mehr lässt, trocknet den Rückstand und wägt ihn. Zieht man die Summe des Wassers und des unlöslichen Rückstandes vom Gewicht des Guanos ab, so bleibt die Summe der löslichen Bestandtheile, und äschert man den unlöslichen Theil ein und wägt die Asche, so erfährt man aus der Differenz die Summe der fixen löslichen Salze. Bei sehr guten Guanosorten beträgt der in Wasser unlösliche Rückstand 50 bis 55 Proc., bei den schlechteren Sorten dagegen 80 bis 90 Proc. Die braungefärbte wässrige Lösung ächten Guanos entwickelt beim Verdunsten Ammoniak, riecht urinös und hinterlässt eine braune Salzmasse, welche der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Natron und Kali, Chlorammonium, oxalsaurem und phosphorsaurem Ammon besteht*).

*) Obgleich die Bestimmung der in Wasser löslichen und der in Wasser unlöslichen Bestandtheile zur Beurtheilung eines Guanos nicht ohne Wichtigkeit ist, so muss doch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die in Wasser löslichen Bestandtheile nach Qualität und Quantität keineswegs etwas Bestimmtes, den Guano genau Charakterisirendes sind. v. Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 13.) hat nämlich gezeigt, dass die Art der in Lösung gehenden Salze eine verschiedene ist, je nachdem man sogleich oder erst nach längerer Zeit abfiltrirt. Im ersten Falle enthält die Lösung viel oxalsaures und wenig phosphorsaures neben etwas schwefelsaurem Ammon, im zweiten findet man das oxalsaure Ammon mehr oder weniger vollständig ersetzt durch phosphorsaures Ammon, und dagegen die Oxalsäure an Kalk gebunden im Rückstande. Der Grund dieses interessanten Verhaltens ist der, dass phosphorsaurer Kalk, welcher in Berührung mit oxalsaurem Ammon und Wasser kaum eine Veränderung erleidet, sehr bald, unter Bildung von phosphorsaurem Ammon, in oxal-

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen,*
5. *Ammon im Ganzen,*
6. *Stickstoff im Ganzen,*
7. *Kohlenstoff im Ganzen* und
8. *Salpetersäure,* wenn solche vorhanden, werden nach den in §. 268 angegebenen Methoden bestimmt.

9. *Kohlensäure.* Dieselbe ist nach einer der §. 139. II. angegebenen Methoden zu bestimmen. Die genauesten Resultate liefert das S. 367. e. beschriebene Verfahren. Aechter Guano enthält nur wenig kohlen-saure Salze. Zeigt daher ein Guano beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure starkes Aufbrausen, so kann man daraus auf eine absichtliche Verfälschung desselben mit kohlen-saurem Kalk schliessen.

10. *Harnsäure.* Wünscht man den Gehalt eines Guanos an Harnsäure zu erfahren, so behandelt man den in Wasser unlöslichen Theil desselben mit schwacher Natronlauge in gelinder Wärme, filtrirt, fällt die Harnsäure durch Ansäuern mit Salzsäure, sammelt sie auf einem gewogenen Filter, wäscht sie vorsichtig mit möglichst kleinen Mengen kalten Wassers aus, trocknet und wägt sie.

11. *Oxalsäure.* Das im Guano enthaltene oxalsäure Ammon spielt, wie sich aus der Anmerkung zu 3. ergibt, eine wichtige Rolle bei der Auflösung des phosphorsauren Kalks im Guano. Es wird daher häufig von Interesse sein, die Menge der Oxalsäure zu bestimmen. Es geschieht am bequemsten in einer besonderen Probe nach der §. 137. d. β . angegebenen Methode. Man lässt zunächst etwas verdünnte Schwefelsäure auf den Guano wirken, bis alle Kohlensäure ausgetrieben, neutralisirt alsdann die Schwefelsäure mit kohlen-säurefreier Natronlauge, mischt mit Braunstein und zersetzt durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure. Ich rathe die Zersetzung in dem S. 367 abgebildeten Apparate vorzunehmen und die Kohlensäure, so wie es auch dort geschieht, in gewogenem Natronkalkrohr aufzufangen.

Da es zur Feststellung des Düngerwerthes eines Guanos fast ausreichend ist, den Gehalt desselben an Phosphorsäure und an Stickstoff zu kennen, so kürzt man häufig die Guanoanalyse noch bedeutend ab und nimmt nur folgende Bestimmungen vor:

- a. *Wassergehalt* (siehe 1).
- b. *Aschegehalt* (siehe 2).
- c. *Phosphorsäuregehalt.* Man mischt 1 Theil Guano (1 bis 2 Grm.) mit 1 Theil kohlen-saurem Natron und 1 Theil Salpeter, glüht vorsichtig, löst den Rückstand in Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, behandelt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt, fügt Ammon

sauren Kalk übergeht, wenn schwefelsaures Ammon (oder auch Chlorammonium) zugegen ist, welches den phosphorsauren Kalk etwas löslich macht. Der gelöste Antheil wird sofort durch Oxalsäure gefällt, und das schwefelsaure Ammon hierdurch befähigt, aufs Neue auf den phosphorsauren Kalk zu wirken.

zu bis zum Vorwalten, dann Essigsäure, bis sich der phosphorsaure Kalk wieder gelöst hat, endlich — ohne zuvor die sehr geringe Menge phosphorsauren Eisenoxyds abfiltrirt zu haben — essigsaures Uranoxyd und bestimmt die Phosphorsäure nach Seite 336. c.

- d. *Stickstoffgehalt*, nach §. 187. Da beim Mischen des Guanos mit Natronkalk im Mörser Ammoniak in bemerkbarer Menge entweicht, so nimmt man es besser in dem Rohre mittelst eines Drahtes vor, vergl. S. 571*).

C. Analyse gewöhnlichen Knochenmehles.

§. 270.

Unter Knochenmehl versteht man entweder:

- I. das durch Zerstampfen mehr oder weniger frischer Knochen dargestellte, oft sehr grobe Pulver, oder
- II. das durch Zerstampfen mehr oder weniger verwitterter Knochen (Lesknochen) dargestellte Pulver, oder endlich
- III. das Pulver solcher Knochen, welche zuvor der Einwirkung siedenden Wassers oder gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt gewesen sind (gedämpftes Knochenmehl).

I. zeichnet sich durch grobe Beschaffenheit und relativ hohen Gehalt an Fett und an leimgebender Substanz aus, II. ist weit ärmer an organischen Substanzen, III. ist fast entfettet, etwas ärmer an leimgebender Substanz und von weit feinerer Zertheilung als I. und II.

1. Man beurtheilt zunächst durch genaue Betrachtung, Sieben und Schlämmen den Grad der Zertheilung, sowie die Anwesenheit fremder Substanzen.

2. *Wasserbestimmung*, durch Trocknen einer Probe bei 125° C.

3. *Fixe Bestandtheile im Ganzen*. Man glühe etwa 5 Grm. bei Luftzutritt, bis die Asche weiss geworden, befeuchte dieselbe mit kohlen-saurem Ammon, trockne, glühe gelinde und wäge den Rückstand.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen*. Man behandle die in 3. erhaltene Asche mit verdünnter Salzsäure, filtrire das Unlösliche (Sand etc.) ab und behandle die Lösung nach §. 259, um Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure zu bestimmen.

*) Den Stickstoffgehalt des Guanos in der Art zu bestimmen, dass man unter-chlorigsaures Natron darauf einwirken lässt und das Stickgas misst, ist nicht anzu-rathen und bei guten (stickstoffreichen) Sorten ganz unzulässig. Man erhält auf diesem Wege den Stickstoff nur zum Theil als Gas, denn der des oxalsauren Ammons und der Harnsäure wird nicht vollständig entbunden (W. Knop und W. Wolf, Chem. Centralbl. 1860. S. 264).

5. *Stickstoffgehalt.* Man glüht 0,5 bis 0,8 Grm. mit Natronkalk (§. 187).

6. *Fettgehalt.* Man erschöpft 5 Grm. der nöthigenfalls möglichst fein zerstoßenen Knochen durch Auskochen mit Aether und trocknet den Rückstand bei 125° C. Die Gewichtsabnahme weniger der in 1. gefundenen Feuchtigkeit ist gleich dem Fettgehalt. Zur Controle kann man den Aether abdestilliren und das zurückbleibende Fett wägen (wobei jedoch genau darauf zu achten, dass nicht ein Wassertropfen unter dem Fette bleibt).

7. Die *leimgebende Substanz* ergibt sich aus der Differenz, wenn man fixe Bestandtheile, Kohlensäure, Wasser und Fett vom Ganzen abzieht.

8. Den Gehalt an *Kohlensäure* ermittelt man nach Seite 367. e.

D. Analyse des sogenannten Superphosphates.

§. 271.

Um in Substanzen, welche basisch-phosphorsauren Kalk in einem schwerer löslichen Zustande enthalten, die Phosphorsäure löslich und somit den Pflanzen rascher zugänglich zu machen, verwandelt man jene in sogenanntes Superphosphat, d. h. man lässt eine bestimmte Menge Säure, in der Regel Schwefelsäure (seltener diese sammt Salzsäure), auf sie einwirken und erzeugt so schwefelsauren Kalk, beziehungsweise Chlorcalcium, und Phosphorsäurehydrat*).

Körper, welche zur Darstellung von Superphosphat dienen, sind namentlich: gebrauchte Knochenkohle aus Zuckerfabriken, Koprofithen, Phosphorit, Baker-Guano, gefällter basisch-phosphorsaurer Kalk aus Leimlederfabriken, seltener Knochenmehl.

Da man selten so viel Säure verwendet, um alle Phosphorsäure in Freiheit zu setzen, so stellen die Superphosphate meist Gemenge dar, welche schwefelsauren Kalk (auch wohl Chlorcalcium), basisch-phosphorsauren Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd, Phosphorsäurehydrat, Wasser, und häufig Kohle oder organische Materien und in diesen Stickstoff enthalten. Sie sind von sehr ungleicher Beschaffenheit je nach verwandtem Material und Bereitung, kommen aber alle darin überein, dass sie a. aus in Wasser leicht löslichen, b. aus in Wasser schwer löslichen und c. aus in Wasser unlöslichen Bestandtheilen bestehen. Da es nun zur Beurtheilung des Werthes der Superphosphate durchaus erforderlich ist, dass man nicht allein die Bestandtheile überhaupt, sondern auch ihre Verbindungsweise und somit ihr Verhalten zu Lösungsmitteln kennt, so gestaltet sich die Analyse etwas umständlicher.

1. Man trocknet etwa 3 Grm. bei 160 bis 180° C. — der Gewichts-

*) Vergl. Reinh. Weber, Pogg. Annal. 109. 505.

verlust drückt a. die Feuchtigkeit, b. den Wassergehalt des Gypses aus.

2. Man reibt mit Hülfe eines Pistilles in einer Schale 10 Grm. des ungetrockneten Superphosphates mit kaltem Wasser an, so dass vollständigste Zertheilung aller Klümpehen eintritt, lässt 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 Wasserlösung bringt man auf 500 CC., den Rückstand trocknet man zunächst etwa bei 100° C.

3. Von der wässerigen Lösung, welche häufig durch organische Materien gelb gefärbt erscheint, misst man vier Portionen ab: a, b und c zu 100 CC., d zu 200 CC.

a verdampft man in einer Platinschale, setzt nach einiger Zeit dünne Kalkmilch vorsichtig zu, bis die Masse eben deutlich alkalisch reagirt, verdampft, trocknet den Rückstand bei 180° C., wägt, glüht alsdann und bestimmt so aus der Gewichtsabnahme die Menge der in die Wasserlösung übergegangenen organischen Materien. Den Rückstand kocht man einmal mit reinem Kalkwasser, dann mit Wasser aus, fällt im Filtrate die Schwefelsäure mit ein wenig Chlorbaryum, dann Baryt und Kalk durch kohlen-saures Ammon und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle §. 153. (16).

b fällt man mit Chlorbaryum und bestimmt die Schwefelsäure wie üblich (§. 132. I. 1.).

c dient zur Bestimmung etwa anwesenden Chlorwasserstoffs nach §. 141. Bei Anwesenheit von viel organischen Materien zerstört man diese wie in d.

d verdampft man unter Zusatz von etwas im Ueberschuss zugesetztem kohlen-saurem Natron und ein wenig salpetersaurem Kali in einer Platinschale zur Trockne. Den Rückstand glüht man gelinde, weicht ihn mit Wasser auf, spült in ein Becherglas, fügt Salzsäure zu und erwärmt bis sich Alles gelöst hat. Die klare Flüssigkeit versetzt man mit Ammon, dann mit Essigsäure im Ueberschuss, filtrirt das phosphorsaure Eisen-oxyd ab, theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen die Phosphorsäure mit Uranlösung gewichtsanalytisch nach §. 134. c. oder — wenn es mehr auf rasche Ausführung als auf hohen Grad von Genauigkeit ankommt — maassanalytisch nach §. 134. f., — im anderen Kalk und Magnesia, §. 154. 6. b. (33).

4. Den in Wasser unlöslichen Rückstand bringt man in eine gewogene Platinschale, fügt die Asche des Filters hinzu, trocknet bei 180° C. und wägt. Man erfährt so zunächst die Gesamtmenge der von Wasser ungelöst gebliebenen Stoffe. Glüht man jetzt gelinde bei Luftzutritt, bis alle organische Materie und Kohle verbrannt ist, so ergibt sich aus der Gewichtsabnahme deren Menge.

5. Den in 4. erhaltenen Rückstand kocht man mit verdünnter Salz-

säure, verdünnt nach längerer Einwirkung mit Wasser, filtrirt, bringt das Filtrat mittelst des Waschwassers auf 1/4 Liter und trocknet den Rückstand.

6. Von der in 5. erhaltenen salzsauren Lösung misst man 50 und 100 CC. ab. In ersteren bestimmt man die Schwefelsäure, in letzteren phosphorsaures Eisenoxyd (wenn solches zugegen), Kalk, Magnesia und Phosphorsäure nach den 3. b. und d. angegebenen Methoden.

7. Den in Salzsäure unlöslichen Rückstand trocknet, glüht und wägt man. Er ist gewöhnlich nur Sand, Thon und Kieselsäure. Der Sicherheit wegen kocht man ihn aber mit stärkerer Salzsäure und beachtet, ob diese noch etwa Gyps auflöst, der dann in der Auflösung zu bestimmen wäre. Im unlöslichen Rückstande kann Kieselsäure von Thon und Sand nach §. 236 geschieden werden.

8. In 0,8 bis 1,0 Grm. des Superphosphates bestimmt man endlich den Gehalt an Stickstoff (§. 187). In der Zusammenstellung ist der Stickstoffgehalt nur als nähere Bestimmung bei den organischen Materien, in denen er schon inbegriffen ist, aufzuführen.

9. Findet sich ein Ammonsalz im Superphosphat, so bestimmt man das Ammoniak nach §. 99. 3. a.

Was die Darstellung der Resultate betrifft, so gewährt die folgende Art einen recht guten Ueberblick.

		Gehalt an wasserfreier Phosphorsäure.	Gehalt an Stickstoff.
In Wasser leicht lösliche Bestandtheile	Phosphorsäurehydrat (3 HO, PO ₅) 16,15 Kalk . . . Magnesia Eisenoxyd Kali . . .	11,70	—
	durch die freie Phosphorsäure gelöst, beziehungsweise damit verbunden	0,50	—
In Wasser schwer lösliche Bestandtheile	Schwefelsaurer Kalk (CaO, SO ₃ + 2 aq.)	42,00	—
In Säuren lösliche Bestandtheile	Phosphorsäure Kalk . . . Magnesia Eisenoxyd	2,19 1,01	— —
	mit der Phosphorsäure zu mehr od. weniger basischen Salzen verbunden		
In Säuren unlösliche Bestandtheile . . .	Thon und Sand	2,49	—
Organische Bestandtheile und Kohle. . .		6,51	0,41
Feuchtigkeit		29,15	—
		100,00	13,89
			0,41

Man erkennt, dass man bei der Berechnung die in Lösung und Rückstand gefundenen Mengen Schwefelsäure auf Gyps berechnet und die Gypsmengen addirt. Der in der Lösung und im Rückstande übrig bleibende, d. h. nicht an Schwefelsäure gebundene Kalk wird alsdann aufgeführt wie angegeben. Ist das Superphosphat mit Schwefelsäure und Salzsäure bereitet, so ist das in die Wasserlösung übergehende Chlor auf Chlorcalcium zu berechnen, und der ihm entsprechende Kalk sammt dem an Schwefelsäure gebundenen abzuziehen von dem im Ganzen in der Wasserlösung gefundenen. Der Rest ist dann als durch Phosphorsäure gelöst, beziehungsweise damit verbunden, aufzuführen.

E. Analyse der Knochenkohle.

§. 272.

Die Knochenkohle dient in sehr ausgedehntem Maasse zur Entfärbung und Entkalkung des Dünns- und Dicksaftes bei der Runkelrübenzuckerfabrikation, sowie bei dem Raffiniren der Lösung des Colonial-Rohzuckers. Frisch bereitet ein Gemenge von Knochenerde mit 7 bis 10 Proc. Kohle darstellend, nimmt sie beim Gebrauch Kalk, Farbstoff, Schleim etc. auf, von denen sie bei dem Verfahren der Wiederbelebung durch Waschen, Behandlung mit Salzsäure, nochmaliges Waschen, Trocknen und Glühen befreit wird. Ist sie endlich gänzlich ausgenutzt, so geht sie in die Düngerefabriken über und wird dort meist zur Darstellung von Superphosphat verwandt. Da durch die vielen Operationen die Knochenkohle wesentlich verändert und mannigfach verunreinigt wird, so kommt sie von sehr ungleichem Gehalte in den Handel, und ihr Werth kann nur durch eine Analyse festgestellt werden. — Ist dies ein Grund, welcher die Knochenkohle häufig den analytischen Laboratorien zuführt, so kommt hierzu noch ein anderer, welcher eine stete Prüfung der wiederzubelebenden Knochenkohle in den Zuckerfabriken erforderlich macht. Um nämlich bestimmen zu können, wieviel Salzsäure beim Wiederbeleben der Kohle zu verwenden ist, muss man die Menge des nicht an Phosphorsäure gebundenen Kalks (der in der Regel als kohlen-saurer Kalk vorhanden ist) in jedem einzelnen Falle bestimmen.

Ich bespreche im Folgenden zuerst die gewöhnliche Methode der Analyse der Knochenkohle und sodann das Scheibler'sche Verfahren, welches gegenwärtig in den Zuckerfabriken meistens angewandt wird, um die Menge des kohlen-sauren Kalks in der Knochenkohle zu bestimmen.

1. Man trocknet etwa 2 bis 3 Grm. bei 160° bis 180° C. und bestimmt aus der Gewichtsabnahme den Gehalt an Feuchtigkeit.

2. Man löst 5 Grm. in der Kochflasche *a* des S. 367 abgebildeten Apparates und bestimmt die Kohlensäure nach dem dort angegebenen Verfahren.

3. Man filtrirt die in 2. erhaltene Lösung durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Rückstand aus, trocknet, wägt und erfährt so die Summe der Kohle, der unlöslichen organischen Stoffe und der in Salzsäure unlöslichen mineralischen Verunreinigungen (Sand und Thon). Man glüht alsdann das getrocknete Filter bei Luftzutritt, erhält so Sand und Thon als Rückstand und findet die Menge der Kohle und der unlöslichen organischen Materien aus der Differenz.

4. Das in 3. erhaltene Filtrat bringt man auf 250 CC. und bestimmt in 100 CC. Eisen, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure, in 50 CC. etwa anwesende Schwefelsäure und in den letzten 100 CC. etwa anwesende Alkalien nach §. 259.

5. Eine weitere abzuwägende Menge der Knochenkohle löst man in verdünnter Salpetersäure, verdünnt und bestimmt im Filtrate etwa vorhandenen Chlorwasserstoff.

§. 273.

Zur Bestimmung des kohlen-sauren, beziehungsweise des kohlen-sauren und freien Kalks in der Knochenasche, wird, wie erwähnt, in den Fabriken gewöhnlich das gasvolumetrische Verfahren von Scheibler*) angewandt.

Der dazu dienende sinnreich construirte Apparat ist in Fig. 186 dargestellt. In *A* wird das zu zersetzende kohlen-saure Salz gebracht. Die Zersetzung geschieht durch Heben der Flasche, weil alsdann die in dem anfangs aufrechtstehenden Guttaperchacylinder *S* befindliche Salzsäure ausfließt. Der Glasstopfen auf *A* ist gut eingeschliffen und gefettet, so dass er vollkommen luftdicht schließt; er ist in der Mitte durchbohrt und enthält in der Oeffnung eine kurze eingekittete Glasröhre. Die entbundene Kohlen-säure gelangt durch diese, den Schlauch *r* und eine in die eine Bohrung des Stopfens der Flasche *B* eingekittete Glasröhre in die mit letzterer luftdicht verbundene, in der Flasche *B* befindliche Blase *K* von post-papierdünnem Kautschuk. Die andere seitliche Bohrung des Stopfens der Flasche *B* ist durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschlossen, die mittlere mit dem Glasrohre *u* verbunden. Letzteres führt zu dem Gasmess-apparat. Derselbe besteht aus der graduirten, in halbe CC. eingetheilten, 150 CC. fassenden Glasröhre *C*, welche in der aus der Figur ersichtlichen Art mit der gleichweiten nicht eingetheilten Röhre *D* verbunden ist. In dem Gummistopfen am unteren Ende der letzteren befindet sich eine zweite kurze Glasröhre, die durch den mit Quetschhahn geschlossenen kurzen Kautschukschlauch *P* mit der in die Flasche *E* eingekitteten, fast bis zum Boden derselben reichenden Glasröhre verbunden ist. In den zweiten Tubulus der Flasche *E*

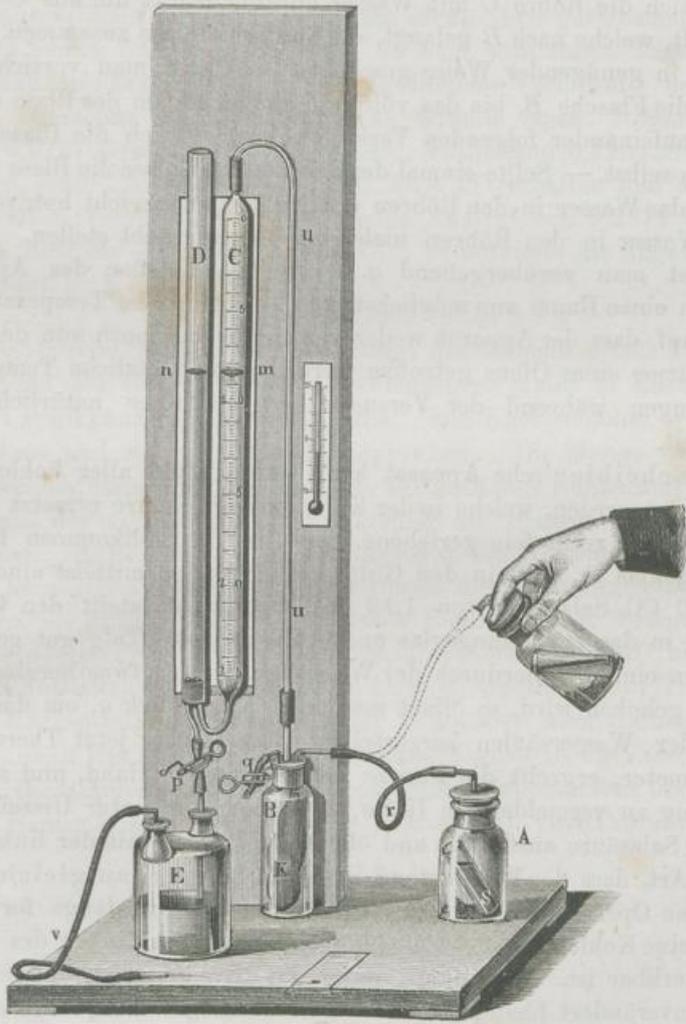
*) Anleitung zum Gebrauche des Apparates zur Bestimmung der kohlen-sauren Kalkerde in der Knochenkohle etc. von Dr. C. Scheibler, als Manuscript gedruckt, Berlin 1862.

ist ein
festigt
fließt d
man in
Quetsch
lirtem V

Da
A, dauer
Holzstati
tiv trägt
Jede
Fresen

ist ein kurzes Glasrohr gekittet, an welches der Kautschukschlauch *v* befestigt ist. Die Flasche *E* ist das Wasserreservoir; öffnet man *P*, so fließt das in den Röhren *D* und *C* enthaltene Wasser nach *E* ab, bläst man in *v*, so steigt das in *E* enthaltene Wasser durch den geöffneten Quetschhahn *P* in den Röhren auf. *E* wird anfangs durch *D* mit destillirtem Wasser fast angefüllt.

Fig. 186.



Da alle Theile des Apparates, mit Ausnahme des Zersetzungsglases *A*, dauernd verbunden bleiben, so ist es zweckmässig, dieselben an dem Holzstativ mittelst geeigneter Metallfassungen zu befestigen. Dieses Stativ trägt zugleich ein Thermometer.

Jeden Versuch beginnt man damit, die Röhren *C* und *D* bis zum Null-
 Fresenius, quantitative Analyse.

punkt mit Wasser zu füllen. Es geschieht, wie erwähnt, durch kräftiges Einblasen von Luft in *v*, wobei der Stöpsel von *A* abgenommen wird. Sobald die Wassersäule etwas über dem Nullpunkte steht, schliesst man *P* und lässt alsdann durch leichtes Oeffnen desselben Wasser abtropfen, bis der Zweck erreicht ist. Dass man beim Einblasen von Luft in *v* und dem Handhaben des Quetschhahns einige Vorsicht anwenden muss, ist selbstverständlich, denn stiege das Wasser durch *u* nach *B*, so müsste der ganze Apparat auseinandergenommen und das Wasser wieder entfernt werden. — Während sich die Röhre *C* mit Wasser anfüllt, drückt die aus *C* entweichende Luft, welche nach *B* gelangt, die Kautschukblase zusammen. Sollte dies nicht in genügender Weise geschehen, so bläst man vorsichtig bei *q* Luft in die Flasche *B*, bis das völlige Zusammenfallen der Blase erreicht ist. Bei aufeinander folgenden Versuchen entleert sich die Blase immer wieder von selbst. — Sollte einmal der Fall eintreten, dass die Blase entleert ist, bevor das Wasser in den Röhren den Nullpunkt erreicht hat, so würde sich das Wasser in den Röhren nicht ins Gleichgewicht stellen. In dem Falle öffnet man vorübergehend *q*. — Beim Aufstellen des Apparates wähle man einen Raum von möglichst constant bleibender Temperatur und achte darauf, dass der Apparat weder von der Sonne, noch von der strahlenden Wärme eines Ofens getroffen werde, denn plötzliche Temperaturveränderungen während der Versuche beeinträchtigen natürlich deren Genauigkeit.

Der Scheibler'sche Apparat kann zur Analyse aller kohlensauren Salze benutzt werden, welche in der Kälte durch Salzsäure zersetzt werden. Man bringt die recht fein geriebene Probe in das vollkommen trockene Zersetzungsglas *A*, füllt in den Guttaperchacylinder mittelst einer Messpipette 10 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, stellt den Cylinder vorsichtig in das Zersetzungsglas und dreht den mit Talg gut gefetteten Glasstopfen ein. Da hierdurch der Wasserstand in *C* etwas herabgedrückt und in *D* gehoben wird, so öffnet man einen Augenblick *q*, um das Gleichgewicht der Wassersäulen herzustellen. Man notirt jetzt Thermometer und Barometer, ergreift die Flasche mit der rechten Hand, und zwar um Erwärmung zu vermeiden am Halse, hebt sie, lässt unter Umschwenken vorsichtig Salzsäure ausfliessen und öffnet gleichzeitig mit der linken Hand *P* in der Art, dass der Wasserstand in den Röhren genau gleiche Höhe hält; diese Operationen werden ununterbrochen so lange fortgesetzt, als noch eine Kohlensäureentwicklung und somit ein Sinken des Wassers in *C* bemerkbar ist. Erst dann, wenn das Niveau während einiger Sekunden unverändert bleibt, ist der Versuch beendigt. Man sorgt nunmehr dafür, dass der Wasserstand in *C* und *D* genau gleiche Höhe hat, liest den Wasserstand ab und beobachtet, ob die Temperatur sich nicht verändert hat. Ist sie constant geblieben, so bezeichnen die abgelesenen CC. die entwichene Kohlensäure; da aber noch ein kleiner Theil derselben in der Salzsäure gelöst geblieben ist, so ist hierfür eine Correction anzubringen. Scheibler hat die geringe Menge der bei mittlerer Temperatur

in d
lässt
0,8 C
und
der
sind

mit
welc
lensa
nete
Verh
den
aus
säur
dens
nach
Dolo

0,10

fährt
troch
zu w
3 Gr
werd
gen
belle
abge
einer
den
den

und

in den 10 CC. Salzsäure gelöst bleibenden Kohlensäure bestimmt, und lässt auf Grund seiner Versuche zu dem abgelesenen Volum Kohlensäure 0,8 CC. hinzuzählen, ehe die entsprechenden Reductionen auf 0° C., 760^{mm} und trockenen Zustand (vergl. §. 198) vorgenommen werden. Für 1000 CC. der auf diese Weise auf die Normalverhältnisse reducirten Kohlensäure sind schliesslich 1,97146 Grm. in Rechnung zu bringen.

Will man alle Correctionen ersparen, so kann man jede Versuchsreihe mit einer Feststellung der Relation zwischen erhaltener Kohlensäure (zu welcher die gelöst bleibenden 0,8 CC. hinzuzuzählen sind) und reinem kohlen-saurem Kalk (einer abgewogenen Menge fein geriebenen und getrockneten reinen Kalkspaths) für die an dem bestimmten Tage herrschenden Verhältnisse beginnen und das so gefundene Verhältniss bei den folgenden Versuchen der Berechnung zu Grunde legen. Hätte man z. B. aus 0,2737 Grm. kohlen-saurem Kalk, enthaltend 0,120428 Grm. Kohlen-säure, nach Zufügung der 0,8 CC. 63,8 CC. erhalten und bei einer unter denselben Verhältnissen ausgeführten Analyse von 0,2371 Grm. Dolomit, nach Zufügen der 0,8 CC., 57,3 CC., so enthielte die abgewogene Menge Dolomit nach dem Ansatz

$$63,8 : 0,120428 = 57,3 : x$$

0,10816 Grm. Kohlensäure und somit der Dolomit 45,62 Proc.

Bei der Bestimmung des kohlen-sauren Kalks in Knochenkohle verfährt man ganz in derselben Weise. Die Knochenkohle wird zuvor getrocknet und möglichst fein zerrieben. Die Menge derselben ist so zu wählen, dass man eine nicht zu kleine Menge Kohlensäure erhält; etwa 3 Grm. der getrockneten Kohle können als richtige Quantität betrachtet werden. Scheibler hat seinem Apparat ein Normalgewicht zum Abwägen beigegeben und seinem Schriftchen die Rechnungen abkürzende Tabellen. — Enthält eine Knochenkohle Kalkhydrat, so befeuchtet man die abgewogene Probe in einem Porzellanschälchen mit 10 bis 20 Tropfen einer Auflösung von kohlen-saurem Ammon, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas stärker (aber keineswegs zum Glühen) und bringt den Inhalt des Schälchens alsdann ohne Verlust in die Zersetzungsflasche.

Die Resultate fallen bei aufmerksamem Arbeiten sehr übereinstimmend und richtig aus, und in kurzer Zeit lassen sich viele Prüfungen ausführen.