

zur Kühlung der Verbrennungsgase ein Schlangenrohr *s*. Als Wassergefäß dient dabei ein Becherglas, welches von zwei weiteren Bechergläsern umgeben und oben durch Glasplatten geschlossen ist.

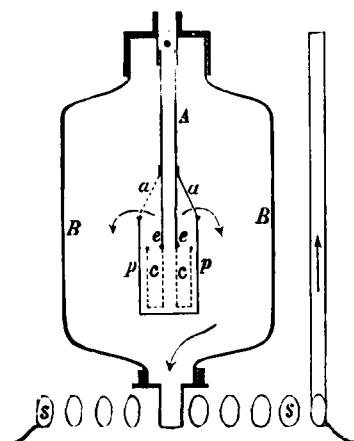


Fig. 252.

Die noch nicht abgeschlossenen Versuche ergeben thatsächlich eine wesentlich bessere Verbrennung als im Tiegel (vgl. Fischer's Jahress. 1885, 207). Trotzdem ist zu genauen Versuchen die Untersuchung der sämtlichen Verbrennungsproducte unbedingt erforderlich (vgl. d. Z. 1888, 352)<sup>7)</sup>.

Damit ist der geschäftliche Theil der Versammlung geschlossen. Dem scheidenden Vorsitzenden (welcher satzungsgemäss nächstes Vereinsjahr dem Vorstandsrathe angehört) drückt die Versammlung ihren Dank für die vorzügliche Geschäftsleitung durch ein dreifaches Hoch aus.

Nachmittags wurden der Freihafen, das Rathaus, die Börse und sonstige Sehenswürdigkeiten Bremens besucht. F.

### Über das Thomasschlackenmehl.

Von

Schucht.

L. Blum schreibt in der Zeitschrift für analyt. Chemie 29 S. 408 „Über den Nachweis fremder Rohphosphate im Thomasschlackenmehl“ und empfiehlt zur Ermittlung einer Verfälschung des reinen Thomas-

<sup>7)</sup> Ausführlichere Mittheilungen folgen in Heft 21. Sämtliche Apparate wurden nach meinen Angaben vom Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen in vorzüglicher Weise angefertigt.

schlackenmehls mit an kohlensaurem Kalk reichen Phosphaten eine Kohlensäurebestimmung.

Es ist richtig, dass frische Thomasschlacken, also solche, die sofort nach Entfernung aus dem Converter und nach Abkühlung zur Vermahlung kommen, keine Kohlensäure oder nur Spuren davon enthalten. Durch Lagern der Schlacken aber nimmt der Ätzkalk Wasser und Kohlensäure aus der Luft auf; sogar die in dem vierbasischen phosphorsauren Kalke leicht gebundene Phosphorsäure wird durch die Kohlensäure ersetzt.

Luxemburger Schlacke, die im hiesigen Mahlwerke 3 Jahre lang unter Dach im Freien gelegen, enthielt 15 Proc. CO<sub>2</sub>, frei von H<sub>2</sub>S, und darüber; eine lothingische Schlacke hatte nach 1 Jahre 10 Proc. Wasser und 5 bis 6 Proc. Kohlensäure aufgenommen. Der Glühverlust betrug bei ersterer Schlacke 19 Proc.

Mehl aus frischen Schlacken, das  $\frac{1}{4}$  Jahr im geschlossenen Raume in Säcken aufgestapelt war, enthielt beim Versande außer Hydratwasser bis 4 Proc. CO<sub>2</sub>; das Mehl hatte sich derart ausgedehnt, dass sämmtliche Säcke geplatzt waren; sogar die Backsteinwände des Lagerschuppens waren hinausgeworfen.

Wohl ist die hiesige Luft wegen der Dutzende von rauchenden Kaminen in der nächsten Umgebung des Mahlwerks sehr mit Kohlensäure geschwängert und kann daher aller disponibile Kalk Kohlensäure aufnehmen; es ist also nicht erwiesen, dass bei einem Kohlensäuregehalte des Thomasschlackenmehls von über 2,5 Proc. dieses Mehl nicht rein ist.

An einen Zusatz von grauer belgischer Phosphatkreide zum Thomasschlackenmehle ist wohl nicht zu denken, da z. B. in diesem Phosphate mit 40 bis 45 Proc. Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hier an Ort und Stelle 1 k-Proc. Phosphorsäure 18 Pf. kostet, also im gleichen Preise mit dem Thomasschlackenmehl steht; aus ebendemselben Grunde ist auch die Verwendung von Lahnhosphoriten, Koproolithen u. s. w. ausgeschlossen.

Ist das Mehl einer Schlacke durch zu grosse Aufnahme von Wasser und Kohlensäure zu einem nicht verkaufsfähigen geworden, so wäre ein Glühen dieser Schlacke, also ein Austreiben des Wassers und der Kohlensäure, eher lohnend, als der unzulässige Zusatz von Phosphat.

In der Praxis vermeidet man natürlich ein langes Lagern der Schlacke; der Fall kann aber vorkommen, z. B. beim billigen Einkauf grosser Posten.

Als Beimischung zum Thomasschlackenmehl ist nur das Rodondophosphat bekannt geworden, welches nach der Analysenmethode von Richters-Förster (Mitth. d. deutsch. Landwirtschaftsgesellschaft 1890/91 Stück 11 S. 131) mit Leichtigkeit nachzuweisen ist. Die Methode beruht darauf, dass kalte Natronlauge die phosphorsaure Thonerde des Rodondophosphats löst, während sie aus der Thomasschlacke keine phosphorsaure Thonerde aufnimmt. Man bringt etwa 2 g des Thomasschlackenmehls mit etwa 10 cc Natronlauge von 7 bis 8° B. in einem kleinen Schüttelglase zusammen und lässt die Mischung unter öfterem Umschütteln einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nun filtrirt man ab, säuert mit Salzsäure an und macht schwach ammoniakalisch. Bei reiner Thomasschlacke finden sich kaum sichtbare oder gar keine Spuren eines Niederschlages ( $\text{SiO}_2$ , welche sich in einem Überschusse von Essigsäure löst); enthält dagegen das Thomasschlackenmehl nur 5 Proc. Rodondophosphat, so entsteht ein starker gallertartiger Niederschlag von  $\text{AlPO}_4$ .

Mit der sicheren Erkennung aller anderen Beimischungen ist es ein eigen Ding.

Es wäre empfehlenswerth, nur die Phosphorsäure des Thomasschlackenmehls in Rechnung zu ziehen, die in einer Lösung von Citronensäure von bestimmter Concentration löslich ist.

Abgesehen davon, dass die Einheit Phosphorsäure in Phosphoriten im Allgemeinen viel mehr kostet als die in der Thomasschlacke, dass also eine solche Beimischung wohl nur ausnahmsweise vorkommen dürfte, lag es nahe, die geringwerthige Schlacke mit hochprozentiger zu mischen, die Mischung zu mahlen und in den Handel zu bringen. Von einigen Stahlwerken wird eine Schlacke abgeliefert, welche nicht einmal obigen Phosphorsäuregehalt erreicht; fällt nun während des Transports in unbedeckten Wagen noch viel Regen auf die Schlacke, oder muss sie aus irgend welchen Gründen längere Zeit im Freien lagern, so kann die Phosphorsäure bis auf 10 Proc. hinuntergehen, welche Waare ab und zu schon zum Versand gekommen ist. Dies ist wohl der Grund, weshalb an Beimischungen unzulässiger Art geglaubt wird.

Edmund Jensch (d. Z. 1889, S. 299) hat in elf verschiedenen Thomasschlacken die Löslichkeit ihres vierbasisch-phosphorsauren Kalks in organischen Säuren, sowie in einigen Phosphaten die Löslichkeit des dreibasisch-phosphorsauren Kalks bestimmt und die Citronensäure als Gradmesser der Verwendbarkeit der Schlacken empfohlen. Bislang

ist nichts darüber bekannt geworden, ob diese Säure zur Trennung von drei- und vierbasisch-phosphorsaurem Kalk verwandt worden ist. L. Blum (Z. anal. 1890 S. 409) schreibt allerdings, dass, um eine richtige Werthbestimmung der Thomasschlacke zu erzielen, die Citratmethode einzuführen sei, ohne jedoch weiter hierauf einzugehen.

Bekanntlich ist der vierbasisch-phosphorsaure Kalk in der Thomasschlacke in Citronensäure vollständig löslich, während dreibasisch-phosphorsaurer Kalk nicht oder nur schwierig angegriffen wird; die Löslichkeit des letzteren wächst mit der Stärke der Säure und mit der Dauer der Einwirkung derselben.

Die neutralen Ammonsalze der organischen Säuren greifen den dreibasisch-phosphorsauren Kalk erst recht nicht an, doch ist auch die Lösung der vierbasischen Kalkverbindung eine unvollständige. Diese Angaben gelten für die zu Untersuchungen bemessene Zeit.

Die Jensch'sche Lösung: 50 g kryst. Citronensäure im Liter Wasser wurde, nachdem verschiedene Lösungen mit 2 bis 20 Proc. Citronensäure versucht waren, als die beste Concentration befunden; eine schwächere Säure löste den vierbasisch-phosphorsauren Kalk zu langsam und eine stärkere griff den dreibasisch-phosphorsauren Kalk des Phosphorits an.

Die Untersuchungsmethode ist folgende: 1 g Mehl, feinst gemahlen, wird im Becherglase mit 150 cc der Jensch'schen Citronensäurelösung versetzt und 12 Stunden lang im Wasserbade bei 50 bis 70° unter öftrem Umschütteln erwärmt. Hiernach verdünnt man mit 100 cc Wasser, kocht eine Minute lang, filtrirt ab, wäscht das Filter vollständig mit heissem Wasser aus und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure auf bekannte Weise.

Zu den folgenden Bestimmungen wurde der ungelöste, ausgewaschene Rückstand mit Filter in eine Platinschale geworfen und ge-glüht; nach seiner Lösung in viel Salpeter-säure wurde mit wässriger Molybdänlösung versetzt u. s. w.

Als Material benutzte ich Luxemburger und Lothringer Thomasschlacke; erstere enthielt

17,15 Proc. $\text{P}_2\text{O}_5$ ,
15,70 " $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
2,00 " $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
47,27 " $\text{Ca O}$ ,
2,80 " $\text{Mg O}$ ,
4,10 " $\text{Mn O}$ ;

letztere

12,95 " $\text{P}_2\text{O}_5$ ,
14,20 " $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

1,40 Proc.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40,85	" Ca O,
3,10	" Mg O,
5,80	" Mn O.

Nach der Citronensäuremethode wurden im Luxemburger Thomasschlackenmehle an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gefunden: 17,00; 16,94; 17,04 und 17,05, im Mittel 17,01 Proc., also zu wenig 0,14 Proc.

Im Mehle aus der Lothringer Schlacke wurden ermittelt:

12,86; 12,83 12,80; und 12,88, im Mittel 12,84 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, also zu wenig 0,11 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Es ist möglich, dass die Schlacken 0,14 und 0,11 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als dreibasisch-phosphorsauren Kalk enthalten.

Zu diesen Thomasschlackenmehlen wurden 20 Proc. belgisches Phosphat mit 24,5 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gesetzt:

#### Mischung mit Luxemburger Schlacke:

	Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Theoretischer Gehalt der Mischung	18,37
Ermittelter	18,42
Theoretischer Gehalt in "Form" von Thomasschlacken	14,30
Ermittelter Gehalt	14,34
" "	14,37
" "	14,37
" "	14,32
im Mittel 14,35 Proc.; zuviel gelöst 0,05 Proc.	

#### Mischung mit Lothringer Schlacke:

	Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Theoretischer Gehalt der Mischung	14,87
Ermittelter	14,86
Theoretischer Gehalt in "Form" von Thomasschlacken	10,79
Ermittelter Gehalt	10,84
" "	10,80
" "	10,79
" "	10,84
im Mittel 10,82 Proc.; zuviel gelöst 0,03 Pr.	

Weiter wurden denselben Schlackenmehlen 10 Proc. eines grauen Phosphorits mit 30,7 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beigemischt:

#### Mischung mit Luxemburger Schlacke:

	Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Theoretischer Gehalt der Mischung	18,38
Ermittelter	18,44
Theoretischer Gehalt in "Form" von Thomasschlacken	15,59
Ermittelter Gehalt	15,68
" "	15,64
" "	15,64
" "	15,70
im Mittel 15,66 Proc.; zu viel gelöst 0,07 Proc.	

#### Mischung mit Lothringer Schlacke:

	Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Theoretischer Gehalt der Mischung	14,56
Ermittelter	14,52
Theoretischer Gehalt in "Form" von Thomasschlacken	11,77
Ermittelter Gehalt	11,81
" "	11,76
" "	11,83
" "	11,80
im Mittel 11,80 Proc.; zuviel gelöst 0,03 Proc.	

Die Jensch'sche Citronensäurelösung ist demnach ein geeignetes Mittel, Beimischungen von Phosphoriten in Thomas-schlackenmehlen genau zu bestimmen.

St. Ingbert (Pfalz), im August 1890.

## Stärkeverfälschung.

Von

Dr. F. Dickmann.

Bei Gelegenheit der Prüfung eines Stärkemusters wurde hier eine Verfälschung beobachtet, die sich in der Literatur nicht erwähnt findet und wie sie wohl auch selten vorkommen dürfte. Bei Veraschung in einer Platinschale bildete sich ein starkes Metallkorn und der Boden der Schale erhielt ein grosses Loch. Nähtere Untersuchung ergab die Anwesenheit von Bleisulfat. Eine quantitative Bestimmung desselben, durch Verbrennen und Abrauchen mit conc. Schwefelsäure ausgeführt, ergab 17,6 Proc. Eine andere mineralische Verfälschung war nicht nachzuweisen. Die mikroskopische Prüfung liess nur Reissstärkekörner erkennen, der Wassergehalt betrug 11,75 Proc. Das Material war in Stücken vorhanden, es kann also nur um eine absichtliche Verfälschung und nicht um eine zufällige Verunreinigung handeln.

Der Zweck der Verfälschung ist allerdings schwer einzusehen. Eine höhere Weisse war dem Producte dadurch nicht ertheilt worden, es hatte vielmehr ein graues, recht unscheinbares Aussehen, und die Preisverhältnisse zwischen Stärke und Bleisulfat lassen die Rentabilität des Verfahrens höchst zweifelhaft erscheinen.

Über die Herkunft des Musters konnte nichts Sichereres ermittelt werden, da jedoch hier zu Lande eine ausgedehnte Reiscultur betrieben wird und auch einige Stärkefabriken existiren, ist es wohl wahrscheinlich, dass es ein einheimisches Product ist. Jedenfalls aber war das Fabrikat schon mehrere Jahre alt.

Lissabon, Instituto da agricultura e veterinaria.