

Als Beimischung zum Thomasschlackenmehle 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 (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 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 hochprocentiger 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-phosphorsaure 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 öfterm 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 geglüht; nach seiner Lösung in viel Salpetersäure wurde mit wässriger Molybdänlösung versetzt u. s. w.

Als Material benutzte ich Luxemburger und Lothringer Thomasschlacke; erstere enthielt

17,15	Proc. P_2O_5 ,
15,70	" $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
2,00	" Al_2O_3 ,
47,27	" CaO ,
2,80	" MgO ,
4,10	" MnO ;

letztere

12,95	" P_2O_5 ,
14,20	" $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,

1,40 Proc. Al_2O_3 ,
40,85 " CaO ,
3,10 " MgO ,
5,80 " MnO .

Nach der Citronensäuremethode wurden im Luxemburger Thomasschlackenmehle an P_2O_5 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_2O_5 , also zu wenig 0,11 Proc. P_2O_5 . — Es ist möglich, dass die Schlacken 0,14 und 0,11 Proc. P_2O_5 als dreibasisch-phosphorsauren Kalk enthalten.

Zu diesen Thomasschlackenmehlen wurden 20 Proc. belgisches Phosphat mit 24,5 Proc. P_2O_5 gesetzt:

Mischung mit Luxemburger Schlacke:

	Proc. P_2O_5
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_2O_5
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_2O_5 beigemischt:

Mischung mit Luxemburger Schlacke:

	Proc. P_2O_5
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_2O_5
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 Thomasschlackenmehlen 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. Nähere 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 Reisstärkekörner erkennen, der Wassergehalt betrug 11,75 Proc. Das Material war in Stücken vorhanden, es kann sich 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 Sicheres 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.