

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 3.

## Über die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure.

Von

Armand Dezsö Herczfelder.

Im Folgenden publicire ich eine bisher nur in ungarischer Sprache veröffentlichte Abhandlung, wie dieselbe in dem Septemberhefte 1896 der Ung. Chem. Zeitschr. erschienen ist, sowie einige noch unveröffentlichte Versuche mit den daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen. Veranlassung bot hierzu die von Passon (d. Z. 1896, 677) erschienene Arbeit, welche manches von mir schon Veröffentlichte enthält und anderseits Fragen aufwirft, die aus meinen Versuchen direct beantwortet werden können.

Um über die lösende Kraft der Wagner'schen Lösung ein Urtheil zu gewinnen, wurden Versuche bis jetzt nur mit Thomasschlacke gemacht und auf diese Weise Resultate erhalten, aus denen man auf den directen Einfluss des Silicium- bez. Kalkgehaltes der Schlacken schliessen zu müssen glaubte. Allein ich bin der Ansicht, dass ähnliche Versuche keine zwingenden Schlüsse gestatten: denn erstens haben wir in der Thomasschlacke ein Gemisch vor uns, und sind daher die damit erhaltenen Zahlen zum Maassstab anderer nicht geeignet, und anderseits sind die Schlacken in ihrer Zusammensetzung so verschieden, dass dieselben gar nicht verglichen werden können. Zu meinen Versuchen habe ich Tricalciumphosphat verwandt, nicht nur, weil dasselbe leicht rein zu erhalten ist, sondern auch deshalb, weil ja die wasserlösliche Phosphorsäure im Boden sehr bald diese Zusammensetzung annimmt, und wir auch, wie ich meine und weiter unten zeigen will, in der Thomasschlacke dieses Salz als vorhanden annehmen können. Wagner sagt in seinen Düngungsfragen (1886, 93): „Die Phosphorsäure des gefällten Kalkphosphates bewirkt sowohl auf Sandboden als auch auf Kalkboden und kalkreichem Lehm Boden fast genau den gleichen Mehrertrag als die gleiche Menge wasserlöslicher Phosphorsäure“. Das heisst, dass Tricalciumphosphat und Superphosphat pflanzenphysiologisch etwa gleichwerthig sind. Es schien daher die

Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse des ersteren von Wichtigkeit. Auch war die Frage zu beantworten, ob wirklich die Löslichkeit des Tricalciumphosphates in citronensaurem Ammoniak so gering sei, wie allgemein angenommen. Hielt doch Wagner die Löslichkeit für so gering, dass er dieselbe zur Scheidung des Di- und Tricalciumphosphates anzuwenden empfahl. Alles in Allem gelang es mir, nur eine zahlenmässige Angabe diesbezüglich zu finden. Terreil (Bull. soc. Paris (2) 35, 549) sagt, dass das Tricalciumphosphat sich in citronensaurem Ammoniak zu 7 Proc. der als frei zu berechnenden Säure löst. Sein Verfahren ist folgendes: In Citronensäure von bestimmter Concentration wird eine abgewogene Menge Tricalciumphosphat gelöst. Die Säure wird hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt (Jusqu'à reaction alcaline très prononcée S. 550). Von der ausfallenden Menge Tricalciumphosphat wird abfiltrirt und der Phosphorsäuregehalt der Lösung bestimmt. Es sind nur zwei Angaben vorhanden.

1. Menge der angew. Säure	Verhältniss der gelöst. Menge auf 100 Gew.-Theile freier Säure
1. 1,1040	6,95
2. 3,7420	7,08

Terreil hat also mit einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung gearbeitet, es ist aber aus seiner Publication nicht zu ersehen, welcher Concentration diese seine Lösungen waren, während doch, wie aus meinen folgenden Angaben ersichtlich, die Löslichkeit des Tricalciumphosphates von der Concentration des Ammoniumcitrat es abhängig ist. Aus eben diesen Zahlen ergibt sich auch, dass Terreil mit etwa 5 proc. Säure gearbeitet haben muss.

Meine Versuche wurden mit Tricalciumphosphat angestellt, welches der Fabrik Merck entstammt. 2 g dieses Salzes wurden in 250 cc verdünnter Salpetersäure gelöst. Es gaben 50 cc dieser Lösung 0,2434 g  $Mg_2 P_2 O_7$  und 0,1835 g Ca O.

Hieraus ergibt sich das Verhältniss von  $P_2 O_5$  zu Ca O.

Gefunden	100:	118,54
Berechnet	100:	118,31

Wenn wir aus der Analyse auf das trockene Tricalciumphosphat zurückrechnen,

so enthalten 2 g Substanz 1,6915 g trockenes Salz und 0,3085 g Wasser, das heisst auf 1 Mol. Salz 3 Mol. Wasser, wie dies auch den in den Handbüchern angeführten Angaben entspricht.

Aus dreimal umkrystallisierter Citronensäure, welche genau mit Ammoniak neutralisiert wurde, stellte ich eine etwa 12 proc. Lösung dar. Aus dieser wurde mit essigsaurem Baryt die Citronensäure gefällt, der Niederschlag mit 62 proc. Alkohol ausgewaschen und die Barytbestimmung ausgeführt. Nach dem auf solche Weise erhaltenen Resultate wurde eine Lösung dargestellt, welche im Liter genau 100 g Säure enthielt. Zu den mit citronensaurem Ammoniak angestellten Versuchen wurde entweder diese 10 proc. oder eine aus derselben dargestellte 1 proc. Lösung angewandt. Wenn ich die Concentration der Salzlösungen nach dem Gehalt der in denselben befindlichen Säuremenge angebe, so geschieht dies, um einen directen Vergleich mit jenen Zahlen zu ermöglichen, welche mit freier Säure erhalten wurden.

Um die Resultate meiner Versuche mit den nach Wagner'scher Methode erhaltenen vergleichen zu können, habe ich die Ausschüttelung stets mit demselben von Wagner empfohlenen Apparate vorgenommen. Die mit citronensaurem Ammoniak erhaltenen Lösungen waren trüb und wurden daher stets dreimal filtrirt, ohne aber dass dadurch der feine Niederschlag zurückgehalten wurde. Um unter genau gleichen Umständen zu arbeiten, wurden auch die mit freier Säure erhaltenen klaren Lösungen dreimal filtrirt. Die  $P_2O_5$  wurde nach der Molybdänmethode bestimmt, wobei die von Wagner gegebene Vorschrift genau eingehalten wurde.

Es war zunächst zu bestimmen, ob die Zeitdauer des Ausschüttelns über  $\frac{1}{2}$  Stunde auf die in Lösung gehende Menge  $P_2O_5$  von Einfluss sei.

5 g Subst. mit 200 cc 0,5 proc. Ammoncitratlösung

	aus 100 cc Lösung	
$\frac{1}{2}$ St. geschüttelt gaben	0,0590 g	0,0530 g $Mg_2P_2O_7$
1 - - -	0,0540 g	0,0550 g
$1\frac{1}{2}$ - - -	0,0560 g	0,0530 g

Dasselbe mit 1 proc. Lösung.

$\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt gaben	0,0775 g	
1 - - -	0,0725	
5 Stunden - - -	0,0740	$Mg_2P_2O_7$ aus 100 cc Lösung

Dasselbe mit 0,25 proc. Lösung.

$\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt gaben	0,0484 g	
3 Stunden - - -	0,0536	$Mg_2P_2O_7$ aus 100 cc Lösung

Bei Tricalciumphosphat ist also nach einem halbstündigen Ausschütteln die Lösung beendet.

5 g Tricalciumphosphat wurden nun mit 200 cc Wasser bez. verschieden concentrirter Ammoniumcitratlösung behandelt und gaben folgende Resultate:

	$Mg_2P_2O_7$ in 100 cc Lösung	$P_2O_5$	in Proc. der Säure
Dest. Wasser	0,0130 g	0,00828 g	—
0,05 proc. Lös.	0,0370	0,02357	47,15
0,1	0,0390	0,02335	25,35
0,25	0,0510	0,03250	13,00
0,5	0,0550	0,03505	7,01
1,0	0,0747	0,04760	4,76
5,0	0,0900	0,05734	1,15
10,0	0,1090	0,06945	0,69

Wie ersichtlich, löst auch destillirtes Wasser eine geringe Menge des Tricalciumphosphates. Aus der zweiten und dritten Spalte ergibt sich, dass mit steigender Concentration des Lösungsmittels die gelöste Menge nur wenig zunimmt, während in der vierten Spalte die relative Abnahme augenfällig ist. Wenn man die für 0,1 Proc. und 1,0 Proc. erhaltenen Zahlen vergleicht, so sieht man, dass bei zehnfach grösserer Concentration der Säure eine sechsfach geringere lösende Kraft zukommt. Die Abnahme der lösenden Kraft ist nicht gleichmässig. Anfangs rapid, nimmt sie gegen Ende der Reihe nur langsam ab. Wenn wir mit Citratlösung gleicher Menge und Concentration nicht 5, sondern nur 1 g des Tricalciumphosphates ausschütteln, so fällt die Löslichkeit absolut, nimmt aber relativ stark zu, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen.

Gehalt der Säure in Proc.	$Mg_2P_2O_7$ aus 100 cc Lösung	$P_2O_5$	in Proc. der Säure
0,05	0,0153 g	0,00975 g	19,50
0,1	0,0163	0,01039	10,39
0,5	0,0170	0,01083	2,19
1,0	0,0196	0,01249	1,25
10,0	0,0444	0,02829	0,28

Als eine Thatsache, welche nicht ohne Interesse ist, will ich anführen, dass jede dieser Lösungen, welche weniger als 1 Proc. Säure enthielt, proportional der Concentration früher oder später eine Trübung zeigte. Dieselbe war durch einen Bacillus bedingt, welcher sich in einigen Tagen so vermehrte, dass er in Form eines dicken Niederschlages den Boden des Gefässes bedeckte.

Den zweiten Theil der Versuchsreihe bilden Bestimmungen der Lösungsfähigkeit freier Citronensäure. Eine etwa 12 proc. Lösung der Säure wurde mit Na OH titrirt und daraus eine genau 10 proc. Lösung dargestellt. Um auch hier den Einfluss der Ausschütteldauer zu bestimmen, wurden folgende Versuche angestellt:

200 cc 0,5 proc. Säure mit 5 g Tricalciumphosphat

	$Mg_2P_2O_7$ in 100 cc Lösung
$\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt gab	0,3020 g
1 - - -	0,3056
2 Stunden - -	0,3040

Also auch hier ist beim Ausschütteln die über  $\frac{1}{2}$  Stunde angewandte Zeit ohne Einfluss.

Resultate bei Anwendung von 200 cc Citronensäure verschiedener Concentration auf 5 g Tricalciumphosphat.

Gehalt an Säure in Proc.	$Mg_2P_2O_7$ aus 100 cc Lösung	$P_2O_5$	in Proc. der Säure
0,01	0,0265 g	0,01688 g	168,80
0,05	0,0450	0,02867	57,34
0,1	0,0782	0,04983	49,83
0,25	0,1620	0,10325	41,30
0,5	0,3039	0,19360	38,72
1,0	0,5080	0,32375	32,37
10,0	1,5550	0,99090	9,91

Resultate bei Anwendung von 200 cc Citronensäure verschiedener Concentration auf 1 g Tricalciumphosphat.

Gehalt an Säure in Proc.	$Mg_2P_2O_7$ aus 100 cc Lösung	$P_2O_5$	in Proc. der Säure
0,01	0,0115 g	0,00733 g	73,29
0,05	0,0423	0,02695	53,90
0,1	0,0713	0,04525	45,25
0,25	0,1492	0,09509	38,04
0,5	0,2240	0,14270	28,54
1,0	0,2818	0,17950	17,95

Aus diesen zweiten Versuchsreihen ist vor allererst zu ersehen, dass die Löslichkeit des Tricalciumphosphates in freier Citronensäure unverhältnissmässig grösser ist als in citronensaurem Ammon, zweitens dass mit steigender Concentration der Säure die lösende Kraft derselben abnimmt, wenn auch viel langsamer als bei Verwendung der Salzlösung, ferner dass auch bei freier Citronensäure bei Anwendung einer kleineren Menge Tricalciumphosphat die Löslichkeit absolut abnimmt, relativ aber steigt, und endlich, dass die bei Verwendung von 5 g Substanz erhaltenen Differenzen der gelösten Menge  $P_2O_5$  grösser sind, als wenn unter denselben Bedingungen 1 g genommen wurde.

Die grössere Löslichkeit einer angewandten kleineren Menge ist dem vortheilhafteren Verhältniss des Lösungsmittels zur zu lösenden Substanz zuzuschreiben.

Der Kalkgehalt der Citronensäure- oder Citratlösungen ist sehr verschieden. Oft kommt auf  $P_2O_5$  kaum ein CaO. Der Grund dieser auffälligen Erscheinung, von welcher ich mich durch viele Analysen überzeugt habe, wurde mir erst später klar. Es fällt nämlich aus all diesen Lösungen langsam oder schneller citronensaurer Kalk in der in Wasser unlöslichen Modification als amorphes Pulver aus. Wenn wir dieses Pulver

ein wenig auswaschen, finden wir in demselben nicht die Spur Phosphorsäure.

Gehen wir nun zu jenen Resultaten über, welche man erhält, wenn man das Tricalciumphosphat nach Wagner behandelt. Die Vorschriften (Chemzg. 1895, 1419) wurden genau eingehalten. Die Ergebnisse sind die folgenden:

	$Mg_2P_2O_7$	Gelöste Menge
aus 25 cc Lösung	0,1364	34,90 Proc.
- 10 -	0,0543	34,64
- 11 -	0,0552	35,31

1 proc. Citronensäure.

Wenn man also wie Wagner vorgeht, so sind nach der bei der Thomasschlacke gebräuchlichen Ausdrucksweise 35 Proc. des Tricalciumphosphats citratlöslich.

Wagner's Lösung enthält in 100 cc 6 g Citronensäure und 112 g Ammoniak. Letzteres sättigt 46 g Citronensäure und so ist die Wagner'sche Lösung ein Gemisch von 1,4 proc. freier und 4,6 proc., an Ammoniak gebundener Säure.

Interpoliren wir nun die in den obigen Reihen gegebenen Zahlen. 1,4 proc. Säure entsprechen 0,57 g  $Mg_2P_2O_7$  in 100 cc Lösung, während das citronensaure Ammoniak, wie dies auch aus den Versuchen von Gerlach und Passon (Chemzg. 1896, 11) ersichtlich, eine Steigerung nicht mehr bewirkt.

Da wir nun mit der Wagner'schen Lösung 0,55 g  $P_2Mg_2O_7$  erhalten haben, stimmen diese Resultate überein, was ja nur selbstverständlich ist.

Betrachten wir aber die Sache näher. In 5 g Tricalciumphosphat haben wir 1,935 g  $P_2O_5$ . Hiervon lösen sich nach Wagner 1,7260 g, das sind 89,2 Proc. der gesammten Phosphorsäure. In der oben citirten Publication von Gerlach und Passon finden wir, dass aus einer 16,1 Proc. Gesammtposphorsäure enthaltenden Thomasschlacke die Wagner-lösung 14,57 Proc. löst, das sind 90,4 Proc.

Wenn man die experimentellen Fehler bedenkt und in Betracht zieht, dass 5 g Thomasschlacke dem Phosphorsäuregehalt nach etwa 2 g Tricalciumphosphat entsprechen und daher die Löslichkeit derselben grösser sein wird, so kann man die Resultate übereinstimmend nennen.

Wenn wir aber finden, dass die Löslichkeit des Tricalciumphosphates der der Phosphorsäure der Thomasschlacke gleich ist, dann dass in beiden Fällen die in Lösung gehende Menge von der Dauer des Ausschüttelns (über  $\frac{1}{2}$  Stunde) unabhängig ist, so können wir annehmen, dass in gewissen Thomasschlacken die Phosphorsäure als Tri-

calciumphosphat vorhanden ist. Sollte man dieser Annahme aber nicht zustimmen wollen, so ist es doch sicher, dass die Phosphorsäure in einer solchen Form in der Thomasschlacke gebunden ist, deren Löslichkeit der des Tricalciumphosphates gleich ist. Dies kommt vom pflanzenphysiologischen Standpunkte ungefähr auf dasselbe heraus.

Hiernach glaube ich erklären zu dürfen, dass das Wagner'sche Verfahren als exacte Methode anzuerkennen ist. Die Frage, ob die durch die Wagnerlösung erhaltenen Lösungscoefficienten der der Pflanze zugänglichen Menge Phosphorsäure einer Thomasschlacke entspricht, könnte nur durch neue Düngungsversuche entschieden werden. Aber auch auf diese Frage antworten die oben angeführten experimentellen Resultate, wenn auch nur indirect. Denn wenn es feststeht, dass die Löslichkeit gewisser Thomasschlacken der des Tricalciumphosphates gleich ist, wenn es anderseits feststeht, dass die Wirkung des Präcipitates der der wasserlöslichen Phosphorsäure gleichkommt, so folgt daraus, dass die durch die Wagner'sche Lösung aufgenommene Menge  $P_2O_5$  der Pflanze zugänglich ist. Das schliesst natürlich nicht aus, dass auch die in der Wagnerlösung unlöslichen Phosphate noch durch die Pflanze aufgenommen werden können. Übrigens sind von den bekannten Calciumphosphaten nur das Calcium-Monometaphosphat und Dimetaphosphat ( $Ca[PO_3]_2$  und  $Ca[P_2O_6]_2$ ) in Citronensäure unlöslich, alle anderen sind, wenn auch in sehr verschiedenem Maasse, löslich.

Wenn man nun eine Thomasschlacke mit Citronensäure behandelt, so fällt vor allererst gleichwie bei Tricalciumphosphat citronensaurer Kalk aus. Dies tritt in jedem Falle ein, ob die Citronensäure frei, ob sie theilweise oder ganz mit Ammoniak neutralisirt ist. Dann aber fällt auch die Phosphorsäure aus der Lösung mit dem stets in genügender Menge vorhandenen Eisen. Diese Fällung, welche ein Zurückgehen der Phosphorsäure genannt werden kann, entsteht stets und bildet anfangs eine leichte Trübung, später einen dicken Niederschlag, in dem Citronensäure,  $Ca, P_2O_5, Fe$  in grossen Mengen nachgewiesen werden können.

Um zu bestimmen, ob das Ausfallen der Phosphorsäure ganz oder doch hauptsächlich durch das Ausfallen der Citronensäure des lösenden Agens bedingt ist, wurden Versuche mit Essigsäure und auch  $HCl$  gemacht mit gleichem Erfolge.

Thomas-Schlacke No. 1. Angewandte Menge 11,6 g enthaltend 1,935 g citratlösliche  $P_2O_5$  (ent-

sprechend 5 g Tricalciumphosphat) gaben in 100 cc Lösung  $Mg_3P_2O_7$

gleich abfiltrirt	nach 24 stündigem Stehen
0,3252	0,2340

Thomasschlacke No. 2 angewandt 13 g entsprechend oben

gleich filtrirt	nach 48 stündigem Stehen
0,2400	0,0444

1 proc. citronensaures Ammoniak

gleich filtrirt	nach 24 stündigem Stehen
0,0600	0,0320

2 proc. Essigsäure:

gleich filtrirt	nach 48 stündigem Stehen
0,2920	0,1010

Salzsäure 35 cc Norm.-Lösung, in 500 cc Wasser

gleich filtrirt	nach 18 Stunden
0,1575	0,1025

Bei dem nach Wagner benannten Verfahren wird also in der für die Ausschüttelung vorgeschriebenen Zeit eine gewisse Menge  $P_2O_5$  aus dem Kalksalze gelöst und wieder eine bestimmte Menge mit Eisen ausgefällt. Es entsteht daher ein Gleichgewichtszustand, der natürlich bei derselben Thomasschlacke derselbe bleibt, wenn nur die Lösungsbedingungen, das ist die Zeitdauer und das Verhältniss der auf einander wirkenden Reagentien constant sind. Die Concentration ist hierauf ohne Einfluss. Bei jedem andern Verhältniss, dasselbe möge angewandt werden, in welcher Concentration immer (mit gewissen Einschränkungen, welche durch die geringe Zunahme der gelösten Phosphorsäure bei hoher Concentration des Lösungsmittels bedingt ist), werden wieder andere, aber stets constante Werthe erzielt werden.

Es kommt daher bei der Bestimmung der Phosphorsäure in der Lösung darauf an, dieselbe gleich abzufiltriren und die zur Analyse zu benutzende Menge gleich abzumessen. Gleich abfiltriren muss man, nicht um ein weiteres Lösen zu verhindern, sondern um der  $P_2O_5$  keine Zeit zum Zurückgehen und zum Ausfallen zu lassen. Die zur Analyse abgemessene Menge kann dann später verarbeitet werden, nur muss man den eventuell gebildeten Niederschlag in  $HCl$  lösen.

Die Zeitdauer, in welcher die  $P_2O_5$  ausfällt, ist abhängig von dem Verhältnisse derselben zu dem Eisen in Lösung, und zwar fällt dieselbe mit steigendem Eisengehalt schneller aus.

Die Erfahrung, dass aus einer grösseren Menge Thomasschlacke eine relativ geringere Menge  $P_2O_5$  gelöst wird, ist auch mir bekannt, und ist nicht auf die Anwendung einer Citronensäure von 1,4 Proc. beschränkt, sondern tritt bei jeder Concentration, und wie aus obigen Zahlen zu sehen,

auch bei Tricalciumphosphat ein. Es beruht dies auf dem ungünstigen Verhältniss des Lösungsmittels zur zu lösenden Substanz.

Die von Gerlach und Passon (Chemzg. 1896 No. 11) gemachte Wahrnehmung, die auch Passon (d. Z. 1896, 677) bestätigt, dass bei Weglassung der von Wagner empfohlenen Menge citronensauren Ammoniaks die gleichen Resultate erzielt werden, ist auch mir längst bekannt, und kann ich auch den Grund dieses Verhaltens auf Grund obiger mit Tricalciumphosphat erhaltener Daten angeben.

Wir sehen beim Tricalciumphosphat — und wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, zeigt Tricalciumphosphat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die  $P_2O_5$  mancher Thomaschlacke —, dass mit steigender Concentration die in Lösung gehende Menge nicht proportional zunimmt, weder bei Anwendung der Säure noch bei der des Salzes. Wir sehen auch, dass die Zunahme der gelösten Menge bei Säure über 1,4 Proc. schon gering, und dass die lösende Kraft des Salzes, mit der Säure verglichen, überhaupt sehr klein ist. Um nun zu berechnen, wieviel eine 4,6 proc. Salzlösung bei Gegenwart von 1,4 Proc. Säure löst, wollen wir folgende Gleichungen aufstellen, welche aus den oben mit Tricalciumphosphat erhaltenen Zahlen abgeleitet sind.

Die ersten 4,6 Proc. der freien Citronensäure würden geben aus 100 cc der Lösung	1,0 g $Mg_2P_2O_7$
Dieselbe Menge über 1,4 Proc. freier Citronensäure angewandt würde eine Zunahme zeigen von nur etwa	0,5
Die ersten 4,6 g citronensaures Ammoniak würden geben	0,09
Dieselbe Menge über 1,4 Proc. freier Citronensäure angewandt, also etwa	0,045

Würden zu dieser Berechnung nicht die mit der freien Säure, sondern die mit der Salzlösung erhaltenen Zahlen Verwendung finden, so würde die Zunahme sogar nur höchstens 0,02 anzusetzen sein. Da nun 1,4 Proc. Citronensäure etwa 0,7 g  $Mg_2P_2O_7$  aus 100 cc Lösung ergeben, so ist die Zunahme von 0,045 bez. 0,02 gleich 6 bez. 2 Proc. auf die erhaltene Menge  $Mg_2P_2O_7$  berechnet. Es würde somit eine Differenz erst in der an dritter Stelle stehenden Zahl eintreten, was wohl bei einer Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken nicht nachzuweisen wäre. Die obige Berechnung, welche sich auf die Annahme stützt, dass bei Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure die lösende Kraft des Salzes ebenso abnimmt, wie die einer eventuell zugesetz-

ten Menge freier Säure, ist nothwendig, da hierauf directe Versuche nicht gemacht werden können. Ich glaube aber, dass diese Annahme voll berechtigt ist, da beim Tricalciumphosphat das ähnliche Verhalten der Säure und der Salzlösung nachgewiesen wurde.

Ich glaube hiermit auf alle von Passon aufgestellten Fragen geantwortet zu haben, und zwar auf Grund experimenteller Resultate, die den ganzen Verlauf des Lösungsprocesses beleuchten.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit, die ich in noch manch anderer Richtung fortzusetzen beabsichtige, wurde im chem. Laboratorium des kgl. ung. Ministeriums für Ackerbau ausgeführt.

### Zur Charakterisirung des aus Käsesorten isolirten Fettes zum Zwecke des Nachweises von Margarinkäsen.

Von

Dr. von Raumer.

Mittheilungen der Kgl. Untersuchungsanstalt  
Erlangen.

Bei dem gegenwärtig immer heftiger entbrennenden Concurrenzkampfe des grössten theils aus importirten Fetten hergestellten Margarins sowie der Margarinfabrikate gegen die im Inlande erzeugten Milchfabrikate wie Butter, Butterschmalz und Milchkäse, fällt dem Nahrungsmittelchemiker die Aufgabe zu, die inländische Production wenigstens vor unreeller Concurrenz möglichst zu schützen. Wenn der Nachweis von Margarinbutter und Butterfett, wenigstens bei groben Fälschungen, in den meisten Fällen ein leichter ist, so ist doch bis jetzt noch wenig über einen solchen Nachweis im Käse gearbeitet worden.

Das Butterfett selber leidet, wie Fleischmann in seinem Lehrbuche der Milchwirthschaft angibt, bei der Reifung der Käsesorten keine Veränderung. Fleischmann schreibt (das. S. 200): „Das Fett wird allem Anschein nach von den Zersetzungen in der reifenden Käsemasse nur wenig berührt; keinesfalls in dem Maasse, dass die Producte der Fettzersetzung einen merklichen Einfluss auf die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Käsesorten ausüben können.“ Es würde also genügen, das Fett der Käse zu extrahiren und dann, wie das reine Butterfett, nach Meissl und Köttstorfer zu prüfen, wenn nicht, wie bekannt, bei der Käsereifung aus anderen sich zersetzenden Stoffen, wie Milchzucker, Eiweiss u. s. w. eine oft nicht unbedeutende Menge flüch-