

Tabelle IV.

Quantitative Bestimmung des Fettes.

	Direet aus dem Käse extrahirt	Aus dem Kupferniederschlage extrahirt <sup>5)</sup>
I. Backsteinkäse	11,25 Proc. Fett	a) 9,95 Proc. Fett
		b) 9,90 - -
II. Emmenthaler Käse:	30,80 Proc. Fett	a) 26,89 - -
		b) 26,74 - -

Tabelle V.

Margarinekäse.

	Fett direct aus dem Käse extrahirt	Aus dem Kupferniederschlage extrahirt
Prozentgehalt	10,36 Proc.	9,80 Proc.
Refractometer	58,5 bei 25°	58,7 bei 25°
Meissl'sche Zahl	4,4	4,4
Köttstorfer	197,3	

Tabelle VI.

Überreifer Backsteinkäse.

	Stein I I. Extr.	Stein II II. Extr.	Stein III
Prozentgehalt	4,70 Proc. Fett	-	-
Refractometer	-	49,6	31,05
Meissl-			
Reichert	75,3	46,6	34,6 158,4
Köttstorfer	-	-	328,7

## Ergänzung

zur Bestimmung der citratlöslichen  
Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von

M. Passon.

Mittheilung von der Versuchsstation Posen.

In meiner letzten Arbeit, welche ich in dieser Zeitschrift 1896 Heft 22 veröffentlicht und in der ich nachgewiesen habe, dass man mittels freier Citronensäure jedesmal die Wagner'schen Werthe erhalten kann, wenn man nur immer auf 5 Gewichtstheile Thomasmehl 7 Gewichtstheile krystallisirter Citronensäure in 0,5 l gelöst 30 Minuten im Rotirapparat einwirken lässt, bemerkte ich zum Schluss: „So will ich auch nicht unerwähnt lassen, weil es mir theoretisch von Wichtigkeit scheint, dass 1,4 Proc. Citronensäure aus 10 g Thomasmehl erheblich weniger Phosphorsäure löst, wie aus 5 g, und auch bei anderen Concentrationen der Citronensäure trifft der Fall zu, dass aus der dop-

b) wurde direct nach Verjagen des Athers gewogen.

<sup>4)</sup> Aus zwei verschiedenen Kupferniederschlägen extrahirt.

<sup>5)</sup> Durch Ausschütteln mit einem bestimmten Volumen Petroläther und Abpipettiren eines Theils der Lösung.

<sup>6)</sup> Die Petrolätherlösungen wurden aus je 2 verschiedenen Kupferniederschlägen a) und b) erhalten.

pelten Menge Thomasmehl weniger gelöst wird. Ich bin damit beschäftigt, diese merkwürdige Erscheinung theoretisch aufzuklären, und werde, falls meine Vermuthungen zutreffen, s. Z. darüber weiter berichten.“

Daraufhin wurde ich von mehreren Seiten darauf aufmerksam gemacht, dass die erwähnte Thatsache, die ich als merkwürdig bezeichnet habe, sich wohl ungezwungen aus der Basicität der Thomasmehle erklären liesse, denn es schiene doch offenbar, dass die Citronensäure erst vom freien Kalk gebunden würde, und nur der freibleibende Rest lösend auf das Kalkphosphat wirken könnte, und dass alsdann eben von der doppelten Menge Thomasmehl viel mehr Citronensäure durch Bindung mit dem freien Kalk von der Auflösung des Phosphates ferngehalten würde. Allerdings schien dieser Gedanke sehr plausibel und drängte sich auch mir sofort übermäßig auf, denn es hiesse ja scheinbar den Wald vor Bäumen nicht sehen, wollte man die möglichen Wirkungen des freien Kalzes hierbei übersehen; allein schon als ich vorerwähnte Zeilen schrieb, habe ich diese Annahme als irrig erkannt, denn gewisse quantitative Forderungen, die man auf Grund dieser Annahme zu stellen berechtigt war, bestätigten sich nicht. Denn zum mindesten musste als Kriterium für die Richtigkeit dieser Annahme die Forderung gestellt werden, dass 1,4 Proc. Citronensäure aus 10 g Thomasmehl verhältnismässig mehr Kalk und weniger Phosphorsäure auflöst wie aus 5 g, dies traf nicht zu; denn es wurden in absoluter Menge von beiden Bestandtheilen ziemlich gleichmässig mehr nach procentualer Berechnung weniger gelöst, und nur die Procentualverhältnisse schwieben mir damals vor; die von mir als merkwürdig bezeichnete Thatsache war also ein Trugschluss. Es wurde ein Thomasmehl der Untersuchung unterworfen, welches enthielt:

20,75 Proc. Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
55,20	Ges.-CaO, davon 3,9 Proc. als
7,10	Ges.-SiO <sub>2</sub> Ätzkalk.

Es löste 1,4 Proc. aus diesem Thomasmehle auf a) aus 5 g; b) aus 10 g. Umgerechnet auf absolute Mengen

a) 0,7655 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b) 0,9280 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2,1540 CaO	2,8400 CaO
0,2730 SiO <sub>3</sub>	0,3470 SiO <sub>2</sub>

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass wie ganz natürlich, aus mehr Thomasmehl grössere Mengen der einzelnen Bestandtheile und zwar von allen ziemlich gleichmässig mehr gelöst wurden. Man sieht auch kein besonders starkes Hervortreten einer besonders grösseren Kalklöslichkeit im Verhältniss zu der des Phosphats und Silicats.

a) 15,31 Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b) 9,28 Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
43,08 Ca O	28,40 Ca O
5,46 Proc. Si O <sub>2</sub>	3,47 Proc. Si O <sub>2</sub>

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Citratlöslichkeit		
a) 5 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,63 Proc.	80,04 Proc.
Citr. -	16,51 -	
b) 10 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,63 -	52,89 -
Citr. -	10,91 -	
c) 15 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,63 -	31,58 -
Citr. -	6,52 -	

Gelegentlich dieser Arbeit verfiel ich auf den Gedanken, ob nicht zwischen der Gesammtcitratlöslichkeit einer Thomasschlacke sich Beziehungen finden liessen zu der Citratlöslichkeit der einzelnen Bestandtheile.

Ich griff 2 Thomasmehle heraus, die von demselben Einsender eingesandt waren, und nach Analyse offenbar dieselbe Waare, denn es enthielt

Thomas I 20,73 Proc. Ges.-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16,73 Proc. cit. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
II 20,63 16,54

nach Wagner.

Ich arbeitete in der Weise, dass ich von jedem Thomasmehle je 5, 10 und 15 g bei I mit Wagner'scher Lösung, bei II mit freier 1,4 proc. Citronensäurelösung in 0,5 l 30 Minuten rotieren liess, darauf alles Unlösliche aus den einzelnen Flaschen auf gewogene Filter brachte, indem ich erst die Flüssigkeit soviel als möglich ohne den Rest des Thomasmehles abfiltrirte, darauf diesen Rest mit Wasser aus der Flasche heraus in Bechergläser spülte und nun quantitativ aufs Filter brachte, mit wenig Wasser nachwusch, das Filter dann sammt Inhalt auf Filtrirpapier von Flüssigkeit möglichst befreite und alsdann 5 Stunden bei 100° trocknete und nach dem Erkalten wieder wog. Die Differenz ergab nach Abzug des Filtergewichtes das Ungleiche des Thomasmehles, und liess sich auf diese Weise die Gesammtcitratlöslichkeit, wie einige Controlversuche belehrten, wünschenswerth genau feststellen.

Ich stelle nun die gefundenen Zahlen in zwei Colonnen neben einander, um einen leichteren Überblick über Citratlöslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure einerseits und der Gesammtcitratlöslichkeit der Thomasmehle andererseits herbeizuführen. Das Thomasmehl I, das mit Wagner'scher Lösung behandelt wurde, ergab dabei folgende Resultate:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Citratlöslichkeit		
a) 5 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,73 Proc.	80,7 Proc.
Citr. -	16,73 -	
b) 10 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,73 -	47,67 -
Citr. -	9,88 -	
c) 15 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,73 -	33,96 -
Citr. -	7,04 -	

Das Thomasmehl II, das mit 1,4 Proc. freier Citronensäurelösung in gleicher Weise behandelt wurde, ergab folgende Resultate:

Gesammt Citratlöslichkeit	
5 g hinterliessen	1,19 g
es wurden gelöst	3,81 g = 76,2 Proc.
10 g hinterliessen	4,93 g
es wurden gelöst	5,07 g = 50,7 -
15 g hinterliessen	10,31 g
es wurden gelöst	4,69 g = 31,27 -

Diese Resultate befriedigten mich, denn wenn wir von der letzten Anomalie (bei Fall II und 15 g, ein Fall, der, wie weiter gezeigt wird, nicht allein dasteht) absehen, ist es doch offenbar, dass die Gesamtmengen der Thomasmehle, welche die Citratlösungen aufzulösen vermögen, bei 10 g absolut grösser sind als bei 5 g, und nur procentual auf die ursprünglichen Mengen bezogen die von mir als merkwürdig bezeichnete Thatsache ergaben. Wenn auch bei 15 g die absolute Menge wieder geringer zu werden scheint, so kann das wohl seinen Grund darin haben, dass die Citratlösungen sich bei 10 g schon eben vollständig gesättigt haben und auch aus 15 g nicht mehr aufzunehmen im Stande sind; die bei Fall I und II auftretenden etwas grossen Differenzen lassen sich zum Theil auch auf das etwas rohe Arbeiten (wie ich es bei Vorversuchen anwende) zurückführen, denn die Filter wurden weder vorher getrocknet, noch auch nachher im Exsiccator erkalten gelassen, immerhin zeigten die Resultate deutlich, dass zwischen der Gesammtcitratlöslichkeit und der Citratlöslichkeit der Phosphorsäure eine einfache Beziehung besteht; ich führe die Zahlen der Deutlichkeit halber noch einmal kurz an:

Fall I 80,7 : 76,0	Fall II 80,04 : 76,2
47,67 : 46,0	52,89 : 50,7
33,96 : 35,0	31,58 : 31,27

Nun versuchte ich noch, unter Innehaltung aller Cautelen schärfere Resultate zu erhalten und nahm ein anderes Thomasmehl in Arbeit, dasselbe das mir zum ersten Versuch in dieser Richtung gedient hatte. Es wurden quantitative Filter genommen, und deren Gewicht nach 3 stündigem Trocknen bei 100° festgestellt, desgleichen nach der Operation die Thomasreste im Exsiccator erkalten gelassen. Ich wandte 1,4 Proc. freie Citronensäure als Lösungsmittel an und erhielt umstehende überraschenden Resultate:

Gesammt-Citratlöslichkeit	
5 g hinterliessen	1,2 g
es wurden also gelöst	3,8 g = 76,0 Proc.
10 g hinterliessen	5,4 g
es wurden also gelöst	4,6 g = 46,0 -
15 g hinterliessen	9,66 g
es wurden gelöst	5,34 g = 35,6 -

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Citratlöslichkeit			Gesammt-Citratlöslichkeit
a)	5 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,75 Proc.	73,78 Proc.	5 g hinterliessen es wurden also gelöst
	Citr. -	15,31 -		3,69 g = 73,80 Proc.
b)	10 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,75	44,72 -	10 g hinterliessen es wurden gelöst
	Citr. -	9,28 -		5,555 g = 44,45 -
c)	15 g Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,75	27,73 -	15 g hinterliessen es wurden gelöst
	Citr. -	5,76 -		4,3 g = 28,66 -
	letzter Fall wiederholt:			15 g hinterliessen es wurden gelöst
				11,62 g = 29,2 -
				4,38 g = 29,2 -

Aus diesen Zahlen gehen die oben erwähnten Beziehungen noch besonders deutlich hervor und scheint es beinahe, als ob man aus der Gesammtcitratlöslichkeit der Thomasmehle die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure berechnen könnte. Es wäre vielleicht nicht unlohnend, wenn der Verband der deutschen landwirthschaftl. Versuchsstationen die Sache aufnahme und eine grosse Reihe von Thomasmehlen mit aller analytischen Sorgfalt auf diese Beziehungen hin untersuchen würde, es würde vielleicht dies auch eine Methode abgeben, die bei einer Garantie der Gesammtphosphorsäure und 75 Proc. Löslichkeit angewandt werden könnte, besonders wenn man hierbei den Gebrauch der Gooch-Porzellantiegel einführen würde, wenngleich ich ohne weiteres gern zugebe, dass so wie die Dinge jetzt noch stehen, es vor der Hand allein sicher ist, lediglich die citratlösliche Phosphorsäure zu bestimmen.

Ich habe nach anderer Richtung weitere Forschungen mit Thomasmehlen angestellt und noch viele und häufig recht interessante Beziehungen entdeckt und hoffe bald in der Lage zu sein, sie alle zu einer Theorie der Citratlöslichkeit der Thomasmehle zusammenfassen zu können.

presst sie durch eine passende Vorrichtung, etwa mittels zweier oder mehrerer Bolzen, zusammen, so dass dieser so hergestellte Apparat aus den Platten *a* (Fig. 21), den dazwischen befindlichen Membranen *b* und den Bolzen *c* besteht. Diese Bolzen können gleichzeitig zur Zuführung des Stromes zu den beiden äusseren Platten dienen. Sonstige Contacte, sowie kostspielige Zellen sind überflüssig.

Fig. 18.

Fig. 19.

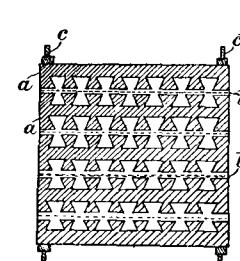
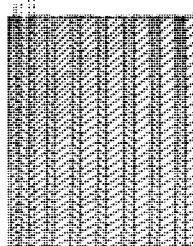


Fig. 20.

Fig. 21.



Fig. 22.

Es ist Wesentlich, dass an den Elektroden im wesentlichen nur die inneren Flächen ihrer Nuthen elektrolytisch zur Wirksamkeit kommen sollen; deshalb sollen die letzteren möglichst tief sein und ihre Oberflächen möglichst vergrössert werden, wozu auch die Riffelung zu Hülfe genommen werden kann. Die übriggebliebene, zwischen den Nuthen befindliche Aussenfläche aber kann unwirksam gemacht werden, was z. B. durch Lackiren geschehen kann. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit befindet sich in den durch die Nuthen gebildeten Kanälen. Durch geeignete Anbringung von Glasröhren oder durch Aussparungen in den Kohlen können die Apparate ununterbrochen oder zeitweilig gespeist bez. entleert, sowie die Kanäle zwecks Circulation der Flüssigkeit mit einander verbunden werden.

Elektrolytische Reduction aromatischer Nitroverbindungen. L. Gattermann (Ber. deutsch. 1896, 3034) hat gezeigt,

## Elektrochemie.

Elektrolytischer Apparat. Cannellirte Kohlenplatten empfiehlt C. Höpfner (D.R.P. No. 89 782) für die Zersetzung von Alkalialsalzen. Die Platten aus künstlicher Kohle sind etwa 1 m im Quadrat und 5 cm dick. Sie sind auf einer oder auf beiden Seiten mit parallelen Nuthen versehen, die sich in geringer Entfernung von einander befinden, möglichst tief sind und sich nach innen bez. hinten z. B. schwabenschwanzförmig erweitern. Fig. 18, 19 u. 22 zeigen Platten solcher Art im Querschnitt; Fig. 20 zeigt eine Platte nach Fig. 18 von der Fläche aus gesehen. Um aus solchen Elektroden für genannte Zwecke einen einfachen Apparat herzustellen, legt man mehrere solcher Elektrodenplatten unter Zwischenlage von Membranen mit ihren Nuthen auf einander und