

# Noch ein Wort über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von  
M. Passon.

Ich habe im Allgemeinen die Erfahrung gemacht, dass man bei der Bestimmung der Citratlöslichkeit der Thomasmehle die Wagner'schen Werthe erhalten kann auch mit anders zusammengesetzten Citronensäurelösungen, wenn man vor allem die Acidität der Wagner'schen Lösung festhielt, dass es aber darauf weniger ankam, wie viel eines Alkalicitrats in der Lösung enthalten war; diese Erfahrung war für mich auch der Grund, dass ich anstatt der Wagner'schen Lösung eine Lösung von Monokaliumcitrat<sup>1)</sup> in Vor-

Die ersten, so gut übereinstimmenden Zahlen wurden gefunden mit frisch hergestellter Lösung. Wiederholt wurden einige Versuche mit einer Lösung, die aus krystallisirtem Monokaliumcitrat hergestellt wurde (das Salz krystallisirte ohne Krystallwasser und wurden dementsprechend 230 g zum Liter gelöst und davon 50 cc zur Bestimmung verwendet), und auch so wurde eine gute Übereinstimmung mit den Wagner'schen Werthen erzielt.

Allein deutlich trat in einzelnen Fällen die Neigung, niedrigere Werthe zu liefern, hervor, wenn man von der Vorschrift etwas abwich, und statt auf 5 g des Thomasmehles 50 cc der vorgeschriebenen Lösung, auf 10 g 100 cc wirken liess<sup>2)</sup>, wie aus der Tabelle I, Reihe 3 hervorgeht. Man vergleiche die Nummern 2203, 2208.

Tabelle I.

Reihe	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
J.-No. der Versuchsstation Halle	Nach Wagner Proc.	Monokaliumcitrat 5 g Th. + 50 cc der molecularen Lösung (230 g i. L.)	Monokaliumcitrat 10 g Th. + 100 cc der molecularen Lösung (230 g i. L.)	Freie Citronensäure 140 g im Liter, davon 50 cc zur Bestimmung	Freie Citronensäure + 5 g Trikaliumcitrat (140 g Citr. + 5 g Salz) im Liter, davon 50 cc z. Best.	Freie Citronensäure + 30 g Trikaliumcitrat (140 g Citr. + 30 g Salz) im Liter, davon 50 cc z. Best.	Von der Fabrik geliefertes Salz der Acidität nach 240,4 g im Liter, davon 50 cc z. Best.	Lösung Reihe 6 nach dem Ausschleiden von Kalksalz nochmals analysirt
2201	16,20	16,14	16,22	16,64	16,67	16,19	16,00	16,36
2202	17,34	16,98	17,08	18,02	17,89	17,41	16,51	17,48
2203	11,75	11,79	11,39	11,84	11,58	11,71	11,19	11,61
2204	14,47	14,57	14,33	14,68	14,69	14,57	14,00	14,58
2205	16,29	15,97	16,32	16,49	16,56	16,26	15,59	16,10
2206	11,78	11,65	11,33	11,70	11,88	11,67	11,16	11,83
2207	16,51	16,59	16,39	16,75	16,79	16,60	16,05	16,51
2208	15,56	15,32	14,85	15,69	15,55	15,51	14,96	15,54
2209	14,28	13,93	13,98	14,14	14,08	14,01	13,68	—
2210	12,66	12,70	12,70	12,60	12,62	12,70	11,90	—
2211	16,54	16,59	16,70	16,55	16,49	16,74	16,10	—
2212	14,69	14,62	14,52	15,01	14,75	14,69	14,23	—
2213	12,47	12,42	12,34	12,54	12,57	12,31	11,88	—
2214	19,05	19,30	18,77	19,77	19,80	19,12	18,74	19,15
2216	17,74	17,82	17,53	17,92	17,92	17,57	17,13	—
2217	15,68	15,51	15,64	15,55	15,67	15,55	15,55	—
2218	14,64	14,50	14,68	14,64	14,69	14,85	13,58	—
2219	14,08	13,94	13,79	14,14	14,03	14,08	13,85	14,05
2220	13,09	12,85	13,07	12,61	12,67	12,86	12,52	—
2221	12,86	12,72	12,55	12,48	12,50	12,60	12,41	—

schlag brachte, und zwar  $\frac{1}{10}$  molecular, d. h. der zehnte Theil des Moleculargewichts in Grammen im Liter, weil ich mit dieser Lösung und der Wagner'schen auf keine erheblichen Differenzen stiess. Die Untersuchungen, die hier ausgeführt wurden, waren durchaus befriedigend, jedoch zeigte sich anderwärts eine Neigung der Monokaliumcitratlösung, geringere Werthe zu liefern. Diesen Dingen nachzuspüren war mir nicht blos interessant, sondern ich hielt es auch für meine Pflicht, und Zweck dieser Arbeit ist es, etwas zur Aufklärung der Verhältnisse beizutragen.

<sup>1)</sup> Diese Zft. 1897, Heft 8 u. 9.

In einer früheren Arbeit<sup>3)</sup>, der mit Gerlach veröffentlichten, ist die Ansicht ausgesprochen und analytisch belegt worden, dass man im Allgemeinen dieselben Werthe wie mit der Wagner'schen Lösung erhält, wenn man einfach 1,4 Proc. Citronensäure anwendet oder, besser gesagt, eine Lösung, die 14 g freie Citronensäure im Liter enthält, und dass in den wenigen Fällen, in denen mit freier Citronensäure zu hohe Werthe gefunden worden sind, sofort eine Depression bis zu dem Wagner'schen Werth erhalten werden konnte, wenn man etwas

<sup>2)</sup> Derselbe Gedanke wie dieselbe Zft. 1896, Heft 22.

<sup>3)</sup> Chemzg. 1896, No. 11.

Ammoncitrat zu der Lösung der freien Citronensäure hinzusetzte. Somit war erwiesen, dass Ammoncitrat gegenwärtig sein musste, dass es jedoch, da nur der 10. Theil der von Wagner geforderten Menge schon genügte, nur eine Rolle zweiter Ordnung spielte, während die Acidität der Lösung die erste Rolle übernahm.

Welche Rolle nun das zugesetzte Alkali bei der kalihaltigen Lösung spielte, unterwarf ich nun einem näheren Studium, besonders dadurch angeregt, dass ich mit einem von einer Fabrik als Monokaliumcitrat bezeichneten Präparat ungünstige Resultate erhielt. Wie sich durch nachträgliche Analyse herausstellte, war das Präparat ein Gemenge von wasserfreiem Mono- und Dikaliumcitrat, es enthielt:

18,14 Proc. Kalium,  
52,98 - freie Citronensäure,

während das wasserfreie, reine Monokaliumcitrat enthält:

16,96 Proc. Kalium,  
55,36 - freie Citronensäure.

Es liess sich aber immerhin aus diesem Präparat eine Lösung von gleicher Acidität herstellen wie die der Monokaliumcitratlösung und der Wagner'schen, wenn 240,4 g des Salzes zum Liter gelöst und davon 50 cc zur Bestimmung verwendet wurden. Trotzdem nun die Acidität die gleiche war, so wurden doch durchweg zu niedrige Resultate erhalten, wie aus Reihe 7 der Tabelle I hervorgeht. Die grosse Menge Kalicitrat wirkte herabdrückend auf die Resultate, und kam mir hierbei der Gedanke, dass auch bei reinem Monokaliumcitrat die Grenze des Gehaltes an Kalicitrat erreicht oder gar wohl schon um ein Weniges überschritten war.

Um über diese Verhältnisse Klarheit zu gewinnen, war vor allem nöthig, zu wissen, wie viel Phosphat von den zwanzig von Halle gesandten Thomasmehlproben von freier Citronensäure von der Acidität 14 g im Liter gelöst wurden. Reihe 4 der Tabelle I zeigt diese Zahlen, und auch hieraus geht wieder hervor, dass die Übereinstimmung mit den Wagner'schen Werthen im Allgemeinen eine sehr gute ist und grössere Abweichungen zeigen nur 2201 mit 0,44 Proc., 2202 mit 0,58 Proc. und 2214 mit 0,72 Proc.

Die schon früher gemachte Erfahrung, dass freie Citronensäure mitunter höhere Werthe liefert, wurde auch hier wieder bestätigt, wenn auch nur in 3 von 20 Fällen. Wie nun nach früheren Erfahrungen, wie schon hier erwähnt, ein geringer Zusatz von Ammoncitrat zu der freien Citronensäure sofort eine Depression bis zu den Wagner'schen Werthen herbeiführte, so versuchte ich

diesmal, diese Depression durch Zusatz von Trikaliumcitrat herbeizuführen.

Das Trikaliumcitrat stellte ich her, indem ich Citronensäure mit Kalihydrat mit etwas mehr als berechneter Menge übersättigte, die Lösung auf dem Wasserbade einengte bis zur beginnenden Krystallisation, hierauf dieselbe kalt stellte und unter fortwährendem Rühren das Salz als Krystallpulver zur Abscheidung brachte; darauf saugte ich die Mutterlauge ab, wusch mit möglichst wenig Wasser nach, bis die alkalische Reaction des Filtrates verschwunden war, wusch nachher noch einige Mal mit Alkohol und Äther und trocknete das Salz zwischen Filtrirpapier. 1 g des Salzes wurde darauf in Wasser gelöst, und blieb diese Lösung farblos nach Zusatz von Phenolphthaleïn, röthete sich aber sofort bei weiterem Zusatz von einem Tropfen der gewöhnlichen Titrirauge, ein Beweis, dass ich das vollkommen neutrale Trikaliumcitrat in den Händen hatte. Das Salz krystallisirt mit 1 Molecül Wasser, denn zwei Kalibestimmungen ergaben: 36,218 und 36,124 Proc., im Mittel 36,171 Proc. Kalium, während die berechnete Menge für ein solches Salz 36,105 Proc. beträgt, das wasserfreie Salz müsste enthalten 38,235 Proc. Kalium.

Auf Trikaliumcitrat berechnet, enthielt das schon erwähnte, von der Fabrik gelieferte Salz bei einem Gehalt von 52,98 Proc. freier Citronensäure 47,02 Proc., also pro Menge für eine Bestimmung, da 240,4 g im Liter gelöst waren, 5,67 g neben 7 g freier Citronensäure. Diese so grosse Menge von citronensaurem Kalium schien also offenbar die Zahlen so tief herunterzudrücken.

Um diese depressive Wirkung näher zu studiren, wurde zunächst eine Lösung hergestellt, die im Liter 140 g krystallisirte Citronensäure und 5 g Trikaliumcitrat enthielt (und davon zur Bestimmung 50 cc), sodass auf die Bestimmung nur 0,25 g des Salzes kamen. Die mittels dieser Lösung gefundenen Resultate sind in der Reihe 5 der Tabelle I angegeben, und man sieht hieraus, dass eine so geringe Menge von Kalicitrat gar keinen depressiven Charakter hat, die Werthe sind durchweg dieselben wie die mit freier Citronensäure gefundenen. Auch die drei Thomasmehle, die mit freier Citronensäure erheblich höhere Werthe ergaben wie mit der Wagner'schen Lösung, zeigten, mit dieser Lösung analysirt, keine Herabminderung.

Sodann wurde eine Lösung hergestellt, die neben 140 g krystallisirter Citronensäure im Liter 30 g Trikaliumcitrat enthielt, sodass auf die Bestimmung die sechsfache

Menge wie bei der vorigen, also 1,5 g des Salzes kamen. Und hier nun zeigte es sich ganz frappant, dass diese Menge ausreichte, um die Wagner'schen Zahlen scharf zu erhalten, und auch die drei abweichenden Thomasmehle, welche mit freier Citronensäure einen höheren Werth ergaben, zeigten die gesuchte Depression bis zum Wagner'schen Werth, wie aus Reihe 6 der Tabelle I ersichtlich ist.

Die Übereinstimmung mit Wagner ist eine so vollkommene, dass die Differenz von 0,3 Proc. nirgends erreicht wird, nur in 3 von 20 Fällen  $\frac{1}{4}$  Proc. beträgt und in 12 Fällen unter 0,1 Proc. bleibt, und bald etwas mehr, bald etwas weniger ergibt, sodass diese neue Lösung wohl vollständig die Wagner'sche Lösung zu ersetzen vermag. Bemerken will ich hier noch, dass diese Resultate der Reihe 6 nicht das Mittel von mehreren Analysen sind, sondern das Facit je einer Bestimmung.

Bei der freien Citronensäure, wie auch bei dieser letzten Lösung tritt der Umstand ein, dass die Phosphatlösungen nach kurzer Zeit schon häufig Kalkcitrat ausscheiden, und schien es mir nothwendig, festzustellen, ob diese Ausscheidungen die Analyse beeinflussen können; ich griff daher einige Lösungen, die ganz besonders starke Niederschläge aufwiesen, heraus und unterwarf dieselben einer neuen Analyse, doch wie aus der letzten Reihe 8 der Tabelle I ersichtlich ist, haben diese Ausscheidungen gar keinen Einfluss auf den Ausfall des Resultates, sodass der Analytiker dieser Erscheinung gegenüber nicht ängstlich zu sein braucht.

Der Citronensäureverbrauch ist bei dieser letzten Lösung noch geringer wie bei der Monokaliumcitratlösung, die doch manche Schwierigkeiten in sich schliesst, die man gern umgeht. So z. B. kommt es vor, dass dieselbe aus noch nicht aufgeklärten Gründen mitunter Krystalle ausscheidet, wie an anderem Ort und in letzter Zeit auch hier beobachtet wurde, ein recht misslicher Umstand, der die Handlichkeit der Lösung ganz bedeutend erschwert.

Der fabrikmässigen Darstellung des reinen Monokaliumcitrats scheinen sich, da das Salz bald ohne Wasser, bald mit Wasser krystallisiert, ebenfalls Schwierigkeiten entgegenzustellen, die den Preis des reinen Salzes in die Höhe zu treiben geeignet sind, während die Herstellung des Trikaliumcitrats auf keinerlei Schwierigkeiten stossen dürfte.

Die Vortheile dieser neuen Lösung (140 g krystallisierte Citronensäure und 30 g Trikaliumcitrat auf 1 l) scheinen mir doch un-

verkennbar zu sein. Die Herstellung der Wagner'schen Lösung gelingt sehr selten auf einen Schlag so, dass im Liter genau 23 g Stickstoff enthalten sind, mehr oder minder geringe Abweichungen davon sind fast unvermeidlich und gefährden immerhin die Sicherheit der Analyse. Dann weiter ist die Wagner'sche Lösung ziemlich unhandlich, und in der Thomascampagne empfindet es der Analytiker recht deutlich, wenn er grosse Mengen Wagner'scher Lösung braucht. Mit derselben Flüssigkeitsmenge kann man bei Anwendung der neuen Lösung viermal so lange ausreichen.

Erbält man dagegen Citronensäure in gewünschter Güte geliefert und das Trikaliumcitrat auch, so kann man mit Leichtigkeit stets eine völlig gleiche Analysirlösung darstellen, und die auch heute noch so empfindlichen Differenzen, wie sie bei Anwendung der Wagner'schen Lösung doch noch vorkommen, müssten verschwinden!

Tabelle II.

Lfd. No.	Nach Wagner Proc.	Mit freier Citronensäure, 14 g im Liter Proc.
1	14,63	14,85
2	15,37	15,31
3	18,41	18,20
4	14,11	14,05
5	14,05	14,31
6	14,11	14,30
7	14,81	15,04
8	12,53	12,31
9	16,87	17,08
10	17,28	17,36
11	17,74	17,51
12	15,34	15,54
13	17,32	17,38
14	17,62	17,62
15	17,33	17,46
16	17,28	17,44
17	16,87	16,77
18	16,38	16,13
19	14,57	14,82
20	17,66	17,87
21	14,27	14,50
22	16,84	16,67
23	14,98	15,21
24	18,08	18,31
25	14,39	14,39
26	13,17	13,08
27	16,26	16,28
28	15,29	15,26
29	13,43	13,37

Am besten allerdings wäre es nach meiner Ansicht, wenn man über die Verwendung von freier Citronensäure eine Einigung erzielen könnte; sind doch im Grossen und Ganzen die damit erhaltenen Werthe, mit den Wagner'schen verglichen, recht gute, und da wo Abweichungen stattfinden, dürfte auch der Vegetationsversuch schwerlich eine sichere Entscheidung für den einen oder

den anderen Werth herbeiführen. So habe ich auch wieder eine weitere Reihe von Thomasmehlen, so wie sie einliefen, die in Tabelle II angeführt werden, mit Wagner'-

höherer Verbrauch aller Rohmaterialien eintrat. Ausserdem war der Ammoniakverlust wegen der hohen Sommertemperatur noch etwas grösser.

Für 100 k Soda wurden verbraucht:

Kilogramm	1882 Januar	1882 September	1882 October	1882 November	1882 December	1883 Januar
Meersalz mit 94 Proc. NaCl . . . . .	190	157	154	153	165	155
Kalkstein mit 98 Proc. CaCO <sub>3</sub> , in der Fabrik gebrannt . . . . .	116	101	103	77	85	83
Kalk, dazugekauft . . . . .	25	14	14	21	25	—
Kohle für die Destillation . . . . .	64	41,5	41,5	39	43	—
- - - Maschinen . . . . .	52	47	28	30	32	—
- - - Calcination . . . . .	55	38,5	39,5	37	41	—
Kohle im Ganzen . . . . .	171	127	109	106	116	122
Koks für die Kalköfen . . . . .	16	13	13	11	14	15
Ammoniaklösung mit 20 g NH <sub>3</sub> in 100 cc Als schwefelsaures Ammoniak berechnet, <sup>5</sup> / <sub>6</sub> davon . . . . .	—	4,22	4,14	1,34	3,41	6,06
Arbeitslöhne für die Fabrikation . Frs.	2,58	2,17	2,30	1,97	2,10	—
Unterhaltung und Reparaturen . . Frs.	1,53	1,04	1,11	0,75	0,75	—
Production im Monat, als Soda von 90 <sup>o</sup> Décroisille . . . . .	284688	314107	291618	344629	335079	338293
Kohle zur Beleuchtung der Fabrik, nämlich zur Feuerung . . . . .	5	4,9	5,4	5,4	4,8	4,7
zur Gasbereitung . . . . .	8	5,1	6,2	5,8	5,8	5,7

scher Lösung und mit 1,4proc. freier Citronensäure untersucht, und auch da wieder ist eine nennenswerthe Differenz nicht zu bemerken, sodass man immer nur wieder empfehlen kann, dieses Lösungsmittel nicht ausser Acht zu lassen.

Sollte gar, wie neuerdings verlautet, die Wagner'sche Lösung gegenüber den Vegetationsversuchen etwas zu niedrige Werthe ergeben, so wäre eine Lösung von 150 g freier Citronensäure im Liter (davon 50 cc zur Bestimmung) vielleicht so gerade recht am Platz.

### Ammoniaksoda.

#### Fabrikationsresultate des Systems Mallet-Boulouvard.

Von

Dr. Jurisch.

Verfasser ist jetzt in der Lage, die Betriebsresultate einer französischen Ammoniak-sodafabrik zu veröffentlichen, welche nach dem System Mallet-Boulouvard eingerichtet ist. Er hatte Gelegenheit, diese Fabrik im Auftrage einer Gesellschaft im Februar 1883 zu studiren und hat sich für seine eigene Information die Betriebsresultate der vorhergehenden besten Wintermonate notirt. Während der Sommermonate war die Ausbeute an Bicarbonat etwas geringer, wodurch für 100 k fertige Soda ein etwas

Im Mittel betrug der Salzverbrauch für 100 k Soda: 162 k Meersalz von 94 Proc. oder 153 k Chlornatrium. Und zwar fand eine Wiedergewinnung des Salzes aus den Abwässern nicht statt.

In Lunge's Handbuch der Sodaindustrie, III. Band, 1896, Seite 123, findet sich der Satz: „... aber ebensowenig Vertrauen verdienen die anderweitig von Jurisch angeführten niedrigen Zahlen (z. B. 160 Salz in einer französischen Fabrik)“.

Herr Aimé Gardair in Marseille, dem Verfasser die Kenntniss der hier veröffentlichten Betriebsresultate verdankt, könnte Herrn Professor Lunge vielleicht noch günstigere Betriebsresultate mittheilen, die er seitdem durch Verbesserung der Fabrik erlangt hat.

Berlin, 4. November 1897.

#### Sesamöl kann nicht als Erkennungsmerkmal für Margarin dienen!

Von

Raumer.

(Mittheilung aus der kgl. Untersuchungsanstalt  
Erlangen.)

Nach dem Reichsgesetz vom 4. Juli 1897 sind die Margarinfabrikanten gezwungen, dem von ihnen producirten Margarin einen Zusatz von mindestens 10 Proc. Sesamöl zu geben.