

chlorsauren Chromoxyds keinen Vermerk fand, prüfte ich dieselbe, indem ich 0,5 g Chromchlorid auf die gewöhnliche Weise mit Perchlorsäure zersetzte. Der Abdampfrückstand, welcher keine Chlorreaction mehr gab, löste sich leicht in wenigen Cubikcentimetern Alkohol.

Als letzter analytischer Beleg sei die Analyse von Seignettesalz ( $C_4H_4O_6KNa + 4aq$ ) angeführt.

XII. 0,800 g Seignettesalz in chemisch reiner Form wurden nach der bei Besprechung der Analyse phosphorsäurehaltiger Substanzen gegebenen Vorschrift analysirt.

Erhalten: 0,3908 g  $KClO_4$  statt 0,3930 g  $KClO_4$

Gebraucht: 52 g Waschalkohol.

Das gewogene Kaliumperchlorat erwies sich als völlig frei von Weinsäure.

Bei einer Überschau der ein Gewicht von Kaliumperchlorat ergebenden analytischen Belege ergibt es sich, dass zwei davon einen Unterschied von durchschnittlich  $+0,0013$  g, neun dagegen einen solchen von  $-0,0015$  g im Durchschnitt aufweisen. Es ist also die Wahrscheinlichkeit vorhanden, ein um 1 bis 2 mg zu niedriges Resultat zu erhalten, welcher Umstand durch die von Wense zu 1/20000 festgestellte Löslichkeit des Kaliumperchlorats in dem Waschalkohol genügend erklärt ist.

Für die Analyse von Düngemitteln erschien es auch noch wichtig zu wissen, welchen Einfluss die Gegenwart von Ammoniumsalzen auf die Kalibestimmung hat.

0,22 g  $NH_4ClO_4$  liessen in Gegenwart von 0,1858 g  $KClO_4$  und etwas Überchlorsäure nach 10 Minuten langem, dreimal mit je 23 g Überchlorsäurealkohol vorgenommenem Durchrühren noch 0,020 g  $NH_4ClO_4$  ungelöst zurück. Bei Gegenwart eines Ammoniumsalzes ist dasselbe also durch Kochen der Substanz mit der nöthigen Menge kalifreier Natronlauge oder Kalkmilch oder durch Glühen zu entfernen.

Bei der Analyse eines Bleiglasas kann es vorkommen, dass Kali neben Blei zu bestimmen ist. Ich fand, dass das durch Abdampfen von Bleinitrat mit Überchlorsäure erhaltene Bleiperchlorat sich zwar in Alkohol leicht löst, jedoch nicht, ohne dabei eine schwache, sich nach und nach absetzende Trübung zu bilden. Das Verhalten der letzteren gegen gewisse Reagentien leitete zu dem Schlusse, dass die Neigung des Bleioxyds, basische Salze zu bilden, die Ursache jener Erscheinung sein könne.

Die Hauptergebnisse vorstehender Arbeiten sind also folgende:

Zu I. Die Überchlorsäure lässt sich auf einfache und billige Art in grösseren Mengen herstellen.

Zu II. Die Kalibestimmung mittels Überchlorsäure gibt selbst bei Gegenwart grösserer Mengen der am häufigsten vorkommenden Basen, sowie schwer- und nichtflüchtiger, aber alkohollöslicher Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, genaue Resultate. Sie bietet in solchen Fällen gegenüber den bisher angewendeten, umständlichen Methoden bedeutende Zeit- und Arbeitsersparniss.

Westeregeln, Januar 1893.

## Über die Untersuchung von Knochenmehl, Fleischmehl und ähnlichen phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Düngemitteln.

Von

Dr. W. Hess.

Die nachfolgende Untersuchung wurde einerseits unternommen, um eine Erklärung für die speciell bei der Untersuchung von Knochenmehl sich häufig wiederholenden Analysendifferenzen zwischen den Versuchstationen und der Fabrik zu finden. Andererseits sollte geprüft werden, ob die jetzige Methode der Knochenmehlanalyse nicht durch eine einfachere, weniger Zeit raubende und vielleicht auch exactere ersetzt werden könne.

Um zunächst der ersteren Frage näher zu treten, insbesondere um zu ermitteln, ob in einem auf das Sorgfältigste gemischten Materiale stets der gleiche Gehalt an Phosphorsäure und Stickstoff gefunden würde, bereiteten wir uns aus grösseren Partien zwei möglichst gleichmässige Durchschnittsproben. Die eine derselben, ein sogenanntes „Schrotmehl“, dem als zweiten Stampfproduct durch das Abstampfen die den rohen Knochen anhaftenden Verunreinigungen wenigstens zum grössten Theil entzogen waren, stellte ein Material dar, das man von vornherein als ein sehr homogenes ansehen musste. Die zweite Probe dagegen, ein kurzweg als „Knochenmehl“ bezeichnetes erstes Stampfproduct, enthielt noch alle Verunreinigungen der rohen Knochen, von denen vor Allem der Sand in Folge seines grösseren specifischen Gewichts die Homogenität der Probe beeinflusst haben konnte.

Um eine Controle für die Richtigkeit unserer Analysen zu haben, wurden die beiden Proben in je drei Partien getheilt, von denen je eine hier blieb und je eine zur Untersuchung nach den Versuchstationen X und Y gesandt wurde. Es braucht wohl kaum noch besonders erwähnt zu werden,

dass die Herstellung der Proben mit der grössten Sorgfalt geschah, so dass wir der festen Überzeugung waren, ein Material von durchaus gleichmässiger Beschaffenheit hergestellt zu haben.

Um so grösser war unsere Überraschung, als die Untersuchung der Proben die folgenden Zahlen ergab:

	Versuchsstation X		Versuchsstation Y		Rendsburg	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proc.	N Proc.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proc.	N Proc.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proc.	N Proc.
1. Knochenmehl	18,04	4,65	18,00	4,60	18,23 18,26 18,32	4,41
2. Schrotmehl	20,63	5,79	21,00	5,50	21,05 20,93 20,98	5,56

Bei der vorzüglichen Übereinstimmung, welche die Analysen des Knochenmehls auf den Versuchsstationen X und Y ergeben hatten, mussten wir diese Zahlen für die absolut richtigen halten, und es blieb keine andere Erklärung für unsere abweichenden Werthe als die Annahme, dass trotz aller Sorgfalt die Mischung der Proben nicht so wie beabsichtigt gelungen war. Um dieses definitiv festzustellen, ersuchten wir Versuchsstation X um Übersendung des fraglichen Knochenmehles nach hier und der Schrotmehlprobe, bei welcher die beiden Versuchsstationen nicht unerheblich differirten, wir dagegen mit der Versuchsstation Y sehr befriedigend übereinstimmten, nach letzterer Versuchsstation. Irrthümlicherweise gelangte nun letztere in unsere Hände und wurde die Knochenmehlprobe nach Y gesandt.

Es fand:

Versuchsstation Y im Knochenmehl	18,6 Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> u. 4,50 Proc. N
Rendsburg im Schrotmehl	20,83 - - - 5,50 -

Schliesslich wurde auch die Schrotmehlprobe X nach Versuchsstation Y übermittlelt. Letztere fand in derselben: 20,80 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> und 5,4 Proc. N.

Es wurden mithin in denselben Proben von den verschiedenen Analytikern die nebenstehenden Werthe gefunden:

Wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich, wurden also in denselben sorgfältig gemischten Proben an den drei Untersuchungsorten verhältnissmässig sehr von einander abweichende Zahlen gefunden. Am auffallendsten ist die Differenz im Stickstoffgehalt in der Schrotmehlprobe. In derselben fand Versuchsstation X 5,79 Proc. N, Versuchsstation Y nur 5,40, mithin 0,39 Proc. weniger wie die erstere Station.

Bezeichnung der Probe	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proc.	N Proc.	Analytiker
Knochenmehl a	18,04	4,65	Versuchsstation X
- b	18,00	4,60	- Y
- a	18,60	4,50	- Y in Probe von Versuchsstation X
- c	18,27	4,41	Rendsburg
Schrotmehl a	20,63	5,79	Versuchsstation X
- b	21,00	5,50	- Y
- a	20,80	5,40	- Y in Probe von Versuchsstation X
- c	20,95	5,56	Rendsburg
- a	20,83	5,50	- in Probe von Versuchsstation X

Dass eine solche Differenz nicht durch einen Analysenfehler bedingt sein kann, ist selbstverständlich. Es konnte hier nur die Gleichmässigkeit des Materials, möglicherweise im Verein mit der Methode der Untersuchung zur Erklärung der abweichenden Resultate in Frage kommen.

Schon bei früheren Differenzanalysen war eine von vornherein sehr auffällige Erscheinung beobachtet worden. In mehreren Fällen hatte sich nämlich herausgestellt, dass in demselben Knochenmehl die untersuchende Versuchsstation weniger an Phosphorsäure und mehr an Stickstoff fand, als hier ermittelt wurde, dass aber dieses + an P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> und — an N fast genau dem Verhältniss von P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> : N in dem betreffenden Knochenmehle entsprach. Hierfür einige Belege.

	Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Proc. N
1. a) In J.-No. 1847 fand Versuchsstation X . . . . .	18,71	+ 4,15
b) In J.-No. 1847 fand Rendsburg . . . . .	19,16	+ 4,06

Das Verhältniss von Stickstoff zu Phosphorsäure bei a ist gleich 1 : 4,5. Multiplicirt man mit letzterer Zahl die Differenz im Stickstoffgehalt von a und b (0,09 Proc.), so ergibt sich 0,41 Proc. Es entspricht mithin der hier gefundene Mindergehalt an N = 0,09 Proc. einem Mehrgehalt an P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> von 0,41 Proc. Subtrahirt man denselben von dem hier gefundenen Phosphorsäuregehalt 19,16, so restirt 18,75, mithin fast genau die von Versuchsstation X gefundene Zahl.

	Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Proc. N
2. a) J.-No. 1846 Versuchsstation X . . . . .	18,76	+ 4,05
b) J.-No. 1846 Rendsburg . . . . .	19,28	+ 3,97

mithin bei a Verhältniss von N : P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> = 1 : 4,63. Danach entspricht dem in a gefundenen + an Stickstoff = 0,08 Proc. ein — an P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> von 0,37 Proc., so dass nach Abzug derselben der Phosphorsäuregehalt in Probe b 18,91 Proc. beträgt und wenigstens befriedigend mit a übereinstimmt.

Knochenmehl	Proc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Proc. N
3. a) Versuchsstation . . . . .	18,04	+ 4,65
b) Rendsburg . . . . .	18,70	+ 4,46

Verhältniss von  $N : P_2 O_5$  bei  $a = 1 : 3,88$ . Differenz im N-Gehalt = 0,19 Proc., entsprechend 0,74 Proc.  $P_2 O_5$ . Umgerechnet würde die Analyse der Probe b also lauten: 17,96 Proc.  $P_2 O_5$  + 4,65 Proc. N.

Knochenmehl	Proc. $P_2 O_5$	Proc. N
4. a) Versuchsstation X . . . . .	18,04	+ 4,65
b) - Y . . . . .	18,60	+ 4,50

Verhältniss von  $N : P_2 O_5$  bei  $a = 1 : 3,88$ . Differenz im N-Gehalt = 0,15 Proc., entsprechend 0,48 Proc.  $P_2 O_5$ . Demnach lautet Analyse b = 18,02 Proc.  $P_2 O_5$  + 4,65 Proc. N.

Knochenmehl	Proc. $P_2 O_5$	Proc. N
5. a) Versuchsstation Y . . . . .	18,00	+ 4,60
b) Rendsburg . . . . .	18,57	+ 4,49

Verhältniss von  $N : P_2 O_5$  bei  $a = 1 : 3,9$ . Differenz im N-Gehalt = 0,11 Proc., entsprechend 0,43 Proc.  $P_2 O_5$ . Mithin Analyse b = 18,14 Proc.  $P_2 O_5$  + 4,60 Proc. N.

Zur besseren Übersicht mögen die vorstehend mitgetheilten Zahlen in nachfolgender Tabelle zusammengestellt werden.

No.	Analytiker	Gehalt an		Das + an N bei a gegen + an $P_2 O_5$ bei b ausgeglichen	
		$P_2 O_5$ Proc.	N Proc.	$P_2 O_5$ Proc.	N Proc.
1.	a) Versuchsstation X	18,71	4,15	18,75	4,15
	b) Rendsburg . . . . .	19,16	4,06		
2.	a) Versuchsstation X	18,76	4,05	18,91	4,05
	b) Rendsburg . . . . .	19,28	3,97		
3.	a) Versuchsstation X	18,04	4,65	17,96	4,65
	b) Rendsburg . . . . .	18,70	4,46		
4.	a) Versuchsstation X	18,04	4,65	18,02	4,65
	b) - Y	18,60	4,50		
5.	a) - Y	18,00	4,60	18,14	4,60
	b) Rendsburg . . . . .	18,57	4,49		

In den in obiger Tabelle mitgetheilten Fällen zeigen mithin die Analysen, die auf den ersten Blick sehr wenig gut mit einander zu stimmen scheinen, eine ganz befriedigende Übereinstimmung, wenn man unter jedesmaliger Berücksichtigung des Verhältnisses von Stickstoff zu Phosphorsäure in der betreffenden Probe das Minus an N gegen Plus an  $P_2 O_5$  ausgleicht.

Eine Erklärung für diese Erscheinung — denn gegen einen blossen Zufall spricht die Reihe obiger Zahlen — ergibt sich ungewiss, wenn man erwägt, dass im Knochenmehl besonders phosphorsäurereiche und besonders stickstoffreiche Materien enthalten sind, die wohl nur dann völlig gleichmässig vertheilt sein können, wenn das Material äusserst fein zerrieben ist. Dieses ist aber bei dem im Handel vorkommenden Knochenmehl selten oder nie der Fall, sondern es ist dasselbe auch bei feinsten Mahlung aus einem feinen Pulver und kleinen Körnchen zusammengesetzt, von denen letztere aus fast reinen Knochentheilen bestehen und ersteres

die den Knochen anhaftenden Beimengungen wie Sand, Fleischtheile u. s. w. enthält. Dazu kommt, dass die verschiedenen Bestandtheile des Knochenmehls ein sehr verschiedenes spec. Gewicht besitzen. Am leichtesten sind die stickstoffreichen Horn-, Haut- und Fleischtheilchen, auf sie folgen dem Gewicht nach die phosphorsäurereichen Knochenpartikelchen und am schwersten ist der Sand, der stets in mehr oder weniger grösserer Menge dem Knochenmehl beige-mengt ist.

Diese Zusammensetzung des Knochenmehls aus Bestandtheilen von verschiedenem spec. Gewicht erschwert nicht nur die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe, sondern sie bewirkt auch andererseits wieder ein verhältnissmässig leichtes und schnelles Entmischen einer solchen.

Dass thatsächlich im Knochenmehl besonders stickstoffreiche Theilchen enthalten sind, lehrt schon eine oberflächliche Untersuchung desselben mit der Lupe. Man kann mit Hülfe derselben deutlich kleine, gelblich braune Blättchen erkennen, welche aus reinem Horn bestehen und somit einen Stickstoffgehalt von 13 bis 14 Proc. besitzen.

Um weiter zu beweisen, dass die als reine Knochensubstanz anzusehenden gröberen, körnigen Bestandtheile ein besonders phosphorsäurereiches Material darstellen, wurde folgender Versuch unternommen:

Eine 50 g starke Probe eines guten Schrotmehles wurde in 4 Theile getheilt, von denen je zwei vereinigt wurden. Eine Partie wurde durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite abgesiebt und grobes und feines Material getrennt untersucht. Die zweite Partie wurde nochmals getheilt und der eine Theil in dem Zustande, wie er war, der andere in fein zerriebener Form analysirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	$P_2 O_5$ Proc.	N Proc.
a) grobes Material	22,08	5,56
b) feines -	18,89	5,44
c) Probe nicht zerrieben	21,08	5,51
d) Probe fein zerrieben	20,99	5,53

Im Mittel = 21,04 Proc.  $P_2 O_5$  + 5,52 Proc. N.

Da das Schrotmehl einen Feinmehlgehalt von 30 Proc. hatte, so berechnet sich aus obigen Analysen:

70 Theile grobes Material	
enthalten . . . . .	15,45 Theile $P_2 O_5$ + 3,89 Th. N
30 Theile feines Material	
enthalten . . . . .	5,66 - - + 1,63 - -
100 Theile also . . . . .	21,11 Theile $P_2 O_5$ + 5,52 Proc. N

so dass die solcherweise im feinen und groben Material getrennt ermittelten Werthe sehr gut mit den in der ursprünglichen Substanz gefundenen Zahlen übereinstimmen.

Was zunächst den Stickstoffgehalt betrifft,

so ergab die Analyse irgend welche erheblichen Differenzen in dem groben und feinen Material nicht. Es ist dies sehr erklärlich, wenn man berücksichtigt, dass einerseits der Stickstoffgehalt des die stickstoffreichen Beimengungen der Knochen — wie vor Allem Fleischtheilchen — zum grossen Theil enthaltenden feinen Materials durch den Sandgehalt desselben herabgedrückt wurde, und dass andererseits durch die in dem groben Material enthaltenden Horntheilchen der Stickstoffgehalt desselben erhöht wurde.

Wesentlich anders verhält es sich mit dem Phosphorsäuregehalt, der, wie ein Blick auf die obigen Zahlen lehrt, in den abgiebten Theilen um gut 3 Proc. geringer ist wie in dem groben Material, das neben wenig Horntheilen aus fast reiner Knochen-substanz besteht.

Aus dem vorstehend Mitgetheilten dürfte hervorgehen, dass die Knochenmehluntersuchung mehr Schwierigkeiten bietet, als bisher wohl vielfach angenommen ist und dass speciell die jetzige Methode der Untersuchung, nach welcher Phosphorsäure und Stickstoff in gesondert abgewogenen Proben bestimmt werden, sehr leicht zu Fehlerquellen Anlass geben kann. Wenn es auch gewiss möglich sein wird, unter Anwendung grosser Vorsichtsmaassregeln solche Fehlerquellen mehr oder weniger vollständig auszuschliessen, indem man sich beispielsweise aus dem zu untersuchenden Material eine kleine Durchschnittsprobe herstellt und von dieser unmittelbar nach einander zur Phosphorsäure- und zur Stickstoffbestimmung abwägt, so liegt doch, sobald man diese Vorsicht ausser Acht lässt, die Gefahr nahe, dass man zur N-Bestimmung eine Probe abwägt, welche mehr phosphorsäurereiches Material, zur  $P_2O_5$ -Bestimmung dagegen eine solche, welche mehr stickstoffreiche Theilchen enthält oder umgekehrt. In solchen Fällen würde sich der Fehler bei der Probenahme nicht ausgleichen, man würde entweder zu wenig oder zu viel  $P_2O_5$  bez. N finden.

Schon aus diesem Grunde war es deshalb von Interesse, die Knochenmehl-Analyse nach einer Methode auszuführen, welche es ermöglichte, Stickstoff und Phosphorsäure neben einander in derselben Aufschliessung zu bestimmen.

Ein Verfahren, welches dieser Anforderung genügt, schlägt Mats Weibull (Chemzg. 1892, 1689) vor. Darnach „werden 2,5 g der fein zerriebenen Substanz abgewogen und nach Zusatz von einigen cg Kupferoxyd mit conc. Schwefelsäure nach Kjeldahl zersetzt. Ist die Zersetzung beendet, so wird mit Wasser verdünnt, die Lösung in

einen 250 cc-Kolben gebracht und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Von der Flüssigkeit braucht man in der Regel je 50 cc ( $\equiv$  0,5 g Substanz) zur Stickstoff- und zur Phosphorsäurebestimmung. Nur wenn die Substanz viel feinen Sand enthielt, braucht man die Lösung vorher durch ein trocknes Filter gehen zu lassen. Die für die Phosphorsäurebestimmung abgemessene Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, bis die Lösung eine blaue Farbe anzunehmen beginnt, wonach man sie gleich nach der Molybdänmethode behandeln kann.“ Der Verfasser fügt hinzu, dass es ihm fraglich erscheine, ob man die Phosphorsäure bei Gegenwart von so viel schwefelsaurem Ammoniak auch nach der Citratmethode bestimmen kann.

Die mitgetheilten Beleganalysen stimmen ganz gut mit einander überein, nur hat der Verf. bei der Veraschung etwas niedrigere Zahlen bekommen, was er auf einen Verlust an Phosphor beim Verbrennen zurückführt.

Wenn auch nach meinen Untersuchungen die von Weibull angegebene Methode verlässliche Resultate gibt, so dürfte dieselbe doch in der vorgeschlagenen Form wenig Anklang finden, weil sie sowohl zu umständlich als auch zu zeitraubend ist, um für die Praxis geeignet zu sein.

Da die Ansicht von Weibull, dass die Gegenwart des Ammoniumsulfates die Genauigkeit der Citratmethode beeinflussen könne, von vornherein wenig verständlich war — wird doch von den Versuchsstationen die Phosphorsäurebestimmung in Thomas-schlacke allgemein nach der Citratmethode in schwefelsaurer Lösung ausgeführt —, versuchte ich auch beim Knochenmehl, die Phosphorsäure direct in der schwefelsauren Lösung nach der Citratmethode zu bestimmen.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben zwar recht gute Resultate, jedoch ist selbst nach diesem vereinfachten Verfahren die Untersuchung kaum in einem Tage zu beenden, da in Folge des Kupferoxydzusatzes die Oxydation 4 bis 6 Stunden in Anspruch nimmt.

Wie man früher, um bei der Kjeldahl-schen Stickstoffbestimmung Zeit zu sparen, das Kupfer durch Quecksilber ersetzt hat, so lag auch hier der Gedanke nahe, anstatt Kupferoxyd Quecksilberoxyd zu verwenden. Um zunächst festzustellen, in wieweit die auf diese Weise erhaltenen Zahlen mit den nach verschiedenen anderen bisher gebräuchlichen Methoden gefundenen übereinstimmen, wurde eine gut gemischte Schrotmehlprobe einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Dieselbe lieferte folgende Ergebnisse:

Methode der Analyse	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proc.	N für sich bestimmt Proc.	N neben P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> be- stimmt Proc.
1. Mit Königswasser auf- geschlossen.			
a) Molybdänmethode	21,05	5,51	—
b) Citratmethode	20,89 20,86		
2. Verascht und in Salpe- tersäure gelöst.			
a) Molybdänmethode	20,98	—	—
b) Citratmethode	20,93		
3. Mit Schwefelsäure und Kupferoxyd aufgeschl.			
Citratmethode	21,05	—	5,56
4. Mit Schwefelsäure und Quecksilberoxyd aufgeschl.			
a) Molybdänmethode	20,89	—	5,57.
b) Citratmethode	20,85 20,97		

Wie hieraus ersichtlich, ist sowohl die Übereinstimmung zwischen Citrat- und Molybdänmethode wie auch die zwischen den bisher gebräuchlichen und der von mir vorgeschlagenen eine durchaus befriedigende.

Um weitere Belege für die Richtigkeit der vereinfachten Methode zu liefern, deren Vortheile klar in's Auge fallen, wenn man berücksichtigt, dass einerseits Phosphorsäure und Stickstoff in derselben Lösung bestimmt werden und andererseits die ganze Knochenmehlanalyse in 5 bis 6 Stunden beendet sein kann, wurden eine grössere Anzahl vergleichender Bestimmungen mit den verschiedensten Materialien ausgeführt. Die betreffenden Analysen, welche sämmtlich nach der Citratmethode ausgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

No.	Bezeichnung der Probe	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			N	
		mit Königs- wasser auf- geschlossen Proc.	m. Schwefelsäure und Kupfer- oxyd aufg. Proc.	m. Schwefelsäure u. Quecksil- beroxyd aufg. Proc.	für sich be- stimmt Proc.	neben P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> bestimmt Proc.
1.	Schrotmehl a . . .	20,89	21,05	20,94	5,50	5,56
2.	b . . .	20,80	—	20,87	—	—
3.	c . . .	21,06	—	21,04	5,51	5,57
4.	d . . .	22,22	—	22,27	—	—
5.	Knochenmehl a . .	18,60	—	18,62	4,50	4,47
6.	b . .	18,60	—	18,57	4,56	4,58
7.	c . .	18,51	18,55	—	—	—
8.	d . .	18,89	—	18,88	—	—
9.	e . .	19,28	—	19,36	—	—
10.	Berliner Knochenm.	14,64	14,55	—	5,54	5,59
11.	Knochenm. J.-No. 1846	19,26	19,34	19,28	3,95	3,97 3,98
12.	- - 1847	19,19	19,13	—	—	—
13.	Fleischmehl . . . .	1,86	1,92	—	—	—
14.	Aufgeschl. Knochen- mehl No. 2 a . .	12,12	—	12,11	2,09	2,11
15.	do. b . .	12,83	—	12,84	—	—
16.	Mexican. Phosphat	37,79	—	37,84	—	—
17.	Peace-River Phosphat	30,27	—	30,26	—	—

Vorstehende Zahlen lassen erkennen, dass sowohl hinsichtlich des Stickstoff- wie auch

des Phosphorsäuregehaltes in allen Fällen sehr gut übereinstimmende Werthe gefunden wurden. Wenn ich statt der Molybdänmethode die Citratmethode anwandte, so geschah dieses nicht nur, um Zeit zu sparen, sondern auch, weil nach neueren Untersuchungen — insbesondere denen von Neubauer (d. Z. 1892, 736), — die erstere durchaus nicht so einwurfsfrei zu sein scheint, wie man bisher glaubte.

Die auf meinen Wunsch an der preussischen Moor-Versuchsstation zu Bremen von Herrn Dr. H. Held ausgeführten Untersuchungen einer Knochenmehlprobe nach der von mir vorgeschlagenen und nach der vom Verbands der landwirthschaftlichen Versuchstationen im deutschen Reich vereinbarten Methode ergaben folgendes Resultat (S. 79):

Es ergaben mithin nicht nur drei verschiedene, mit Schwefelsäure und Quecksilber vorgenommene Aufschliessungen sehr wenig von einander abweichende Zahlen, sondern es stimmten die letzteren auch, vor Allem hinsichtlich des Phosphorsäuregehalts, ganz vorzüglich mit den nach der Verbandsmethode erhaltenen überein, eine Thatsache, die im Verein mit den oben mitgetheilten Ergebnissen meiner Untersuchungen einen Zweifel an der Richtigkeit des von mir vorgeschlagenen Verfahrens kaum noch übrig lässt.

Was nun die Ausführung der Methode selbst betrifft, so habe ich dieselbe in folgender Weise vorgenommen.

5 g einer kleineren, etwa 50 g starken, sorgfältig gemischten Durchschnittsprobe werden in einem geräumigen, 300 bis 350 cc fassenden Kjeldahlkölbchen mit 35 cc conc. Schwefelsäure und 0,5 bis 1 g Quecksilberoxyd gekocht, bis nach 1½, höchstens 2 Stunden die Zersetzung beendet ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Inhalt des Kölbchens in einen Halbliterkolben gespült und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Von der so erhaltenen Lösung werden zur Stickstoffbestimmung ohne vorheriges Filtriren 200 cc — entsprechend 2 g Substanz — abpipettirt und darin nach dem Versetzen mit Natronlauge durch Abdestilliren der Stickstoff bestimmt. Die Bestimmung der Phosphorsäure in der klar filtrirten Lösung wird genau in der gleichen Weise wie die der Phosphorsäure in Thomasschlacken nach der Citratmethode ausgeführt. 50 cc des Filtrates werden mit 50 cc ammoniakalischer Citronensäurelösung (Märker'sche Mischung) und 20 cc Magnesiamixtur versetzt und das Ausfallen des Niederschlages durch Rühren mit dem Glasstabe oder der Federfahne beschleunigt. Nach 2 bis 3 stündigem

100 Theile der Substanz enthielten:

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proc.	N Proc.
a) Verbandsmethode	22,31	4,99
b) Neue Methode	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \ 22,28 \\ \beta \ 22,35 \\ \gamma \ 22,36 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,90 \\ 4,92 \\ 4,89 \end{array} \right\}$
	i. M. = 22,33	i. M. = 4,90 Proc.

Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt und wie gewöhnlich behandelt. Da der Niederschlag, vor allem bei längerem Stehen, etwas Quecksilber enthalten kann, so empfiehlt es sich, denselben zuletzt noch 2 bis 3 Minuten auf dem Gebläse zu glühen, um auch die letzten Spuren des Quecksilbers zu verjagen. Ich bemerke hierzu, dass ich eine Reihe von Niederschlägen wieder auflöste und hierbei constatirte, dass dieselben in allen Fällen etwas Kieselsäure, in einigen auch Spuren von Quecksilber enthielten.

Die Bestimmung der Kieselsäure in vier Niederschlägen ergab zusammen: = 0,0012 g, mithin für eine Analyse = 0,0003 g, wovon noch die Filterasche = 0,00011 g in Abzug zu bringen ist.

Auf Quecksilber prüfte ich in der Weise, dass ich mir zunächst eine Lösung herstellte, welche in 500 cc 0,2 g Quecksilberchlorid enthielt. 1 cc dieser Lösung, entsprechend 0,0004 g HgCl<sub>2</sub>, mit 20 cc Wasser verdünnt und etwas Salpetersäure versetzt, ergab mit Schwefelwasserstoff noch eine deutliche Färbung. Die in den wieder aufgelösten Niederschlägen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff etwa bewirkte Färbung war stets schwächer als die durch 0,0004 g HgCl<sub>2</sub> bewirkte, wodurch bewiesen ist, dass der etwaige Quecksilbergehalt des Niederschlages unter 0,0004 g liegen musste.

Bei der Untersuchung anderer stickstoff- und phosphorsäurehaltiger Düngemittel ist naturgemäss auf den Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt derselben Rücksicht zu nehmen, und sind danach die für Knochenmehl angegebenen Mengenverhältnisse zu modificiren. So genügen beispielsweise bei Fischguano, der etwa 14 Proc. Phosphorsäure und 9 Proc. Stickstoff enthält, zur Stickstoffbestimmung 100 cc — entsprechend 1 g der obigen Lösung. Für besonders stickstoffreiche und phosphorsäurearme Materialien, wie Fleisch-, Blut-, Hornmehl u. s. w. empfehle ich 5 g aufzuschliessen, die Lösung auf 250 cc aufzufüllen und dann je 50 cc zur Phosphorsäure- und zur Stickstoffbestimmung zu verwenden. In diesen Fällen ist selbst bei Benutzung der erwähnten grösseren Kjeldahlkölben, in Folge der grossen Menge von organischen Substanzen, ein anfangs vorsichtiges Erhitzen sowie der Zusatz von etwas Paraffin sehr vortheilhaft.

Was endlich die Herstellung einer klei-

neren Durchschnittsprobe betrifft, so habe ich mir dieselbe zweckmässig so bereitet, dass ich die ganze zu untersuchende Probe auf einer reinen Unterlage ausbreitete, sorgfältig mischte, von allen Theilen derselben kleine Mengen in eine Porzellanschale füllte und erst aus dieser zur Analyse abwog.

Aus den vorstehenden Untersuchungen glaube ich die folgenden Schlussfolgerungen ableiten zu dürfen:

1. Das bei der Verarbeitung der Knochen gewonnene Knochenmehl stellt in Folge seiner mannigfachen, den rohen Knochen entstammenden Beimengungen ein Material von nicht völlig gleichmässiger Beschaffenheit dar.

2. Die Zusammensetzung des Knochenmehles aus Bestandtheilen von verschiedenem spec. Gew. erschwert die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe und bewirkt leicht eine verhältnissmässig schnelle Entmischung einer solchen.

3. Die Art der Probenahme ist deshalb von sehr wesentlichem Einfluss auf den Ausfall der Analyse. Es empfiehlt sich, nicht direct aus der zur Untersuchung eingesandten Probe abzuwägen, sondern von dieser erst eine kleinere gute Durchschnittsprobe herzustellen.

4. In Übereinstimmung mit den von Herrn Dr. Held an der Moor-Versuchsstation zu Bremen ausgeführten Versuchen ergaben meine Untersuchungen, dass die von mir vorgeschlagene Methode der Knochenmehl- etc. Untersuchung mit der bisher üblichen gut übereinstimmende Resultate liefert.

5. Die Vorthelle der vorgeschlagenen Methode bestehen nicht nur in der durch die Einfachheit der Ausführung bedingten, wesentlichen Zeitersparniss, sondern auch darin, dass sie die durch die Ungleichmässigkeit des Materials möglicher Weise hervorgerufenen Fehlerquellen bei der in getrennt abgewogenen Proben vorgenommenen Phosphorsäure- und Stickstoffbestimmung ausschliesst.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle den Herren Dr. Paysan, Dr. Tacke und Dr. Held, welche mich direct oder indirect bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit unterstützten, meinen besten Dank zu sagen.

Rendsburg, Laboratorium der chemischen  
Düngerfabrik.