

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 7.

Die Löslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen.

Von

Dr. L. Gebek.

(Mittheilungen aus der landwirthschaftlichen
Versuchsstation in Bonn.)

In No. 69 der landwirthschaftlichen Presse 1893 sind Versuche erwähnt, welche die landwirthschaftliche Versuchsstation Halle über den Düngewerth der im Knochenmehl enthaltenen Phosphorsäure und des Stickstoffes ausgeführt hat. Das Resultat war im Allgemeinen dasselbe, welches bereits Wagner erzielt hat. Danach besitzt der Stickstoff des Knochenmehles eine recht gute Wirkung, die unter Umständen an die von Nitraten erzeugte herankam, während die Phosphorsäure auf phosphorsäurearmem Boden unbefriedigend wirkte und daher nicht geeignet ist, durch sie Mehrerträge zu erzielen. Günstiger waren die Versuche auf Böden, welche einen ansehnlichen Vorrath von Phosphorsäure besaßen und das Phosphorsäurebedürfniss der jungen Pflanzen sehr wohl befriedigen konnten. Wie weit die Phosphorsäure des Knochenmehles auf die Früchte des zweiten und der späteren Jahre einen Einfluss ausübte, darüber waren zur Zeit die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Immerhin schliessen Versuchsansteller aus ihren Ergebnissen, dass der Phosphorsäure in den Knochenmehlen als Düngemittel nur eine beschränkte Verwendung zukommen wird, und dass es nothwendig sei, um die Knochenmehlindustrie nicht völlig lahm zu legen und der Landwirtschaft diesen Dünger zu entziehen, das Knochenmehl durch Aufschliessen mit Schwefelsäure in ein Halbfabrikat zu verwandeln. Durch Zusatz derjenigen Säuremengen, welche gerade ausreichend waren, den kohlensauren Kalk des Knochenmehles zu zersetzen und die Phosphorsäure in Dicalciumphosphat überzuführen, gelang es mit Leichtigkeit, ein Product aus einem gröblich zerkleinerten Material herzustellen, dessen Phosphorsäure bis auf wenig Procent citratlöslich war.

Allgemein ist ja die Ansicht verbreitet, dass die Phosphorsäure in den Knochen in Form von dreibasischem Kalk vorhanden ist

und dass daneben auch zweibasisch phosphorsaurer Kalk vorkommt. Holdefleiss schreibt in seinem Buche¹⁾: „Noch bedenklicher liegen die Verhältnisse für den anderen Hauptbestandtheil, den phosphorsauren Kalk. Dieser ist in der dreibasischen Verbindung, sowie er zum allergrössten Theil in Knochenmehl vorhanden ist, unter gewöhnlichen Umständen schwer löslich im Boden u. s. w.“ Auf S. 20 derselben Abhandlung findet sich Folgendes: „Die analytischen Daten, insbesondere die stets wiederholte Erscheinung, dass in Knochen erheblich mehr Kohlensäure gefunden wird als in der Knochenasche, scheinen sich kaum anders deuten zu lassen als durch die Annahme, dass auch etwas zweibasisch phosphorsaurer Kalk neben dreibasisch und kohlensaurem Kalk vorhanden ist. Übrigens steht es fest, dass aus jedem Knochenmehl ein Theil der Phosphorsäure durch eine Auflösung von citronensaurem Ammoniak extrahirt werden kann. Da eine solche Lösung in citronensaurem Ammoniak bestimmend ist für die Form des zweibasisch phosphorsauren Kalkes, so wird hiermit die Anwesenheit des letzteren in den Knochen noch wahrscheinlicher gemacht als durch jene analytischen Daten.“ Wenn diese Behauptung zutrifft, und dies wird ja allgemein angenommen, so geht aus meinen weiter unten angeführten Untersuchungen hervor, dass der Hauptbestandtheil der Phosphorsäure in den Knochenmehlen nicht in Form von dreibasisch phosphorsaurem Kalk, sondern von zweibasisch phosphorsau-rem Kalk vorhanden ist.

Zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure wandte ich die Wagner'sche Methode an. 5 g der zu untersuchenden Substanz wurden mit einer 5proc. Citronensäurelösung $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kälte geschüttelt, filtrirt und von dem Filtrat 100 cc zunächst längere Zeit gekocht, um etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff, welcher die Titration beeinflusst, zu verjagen. (Bei Knochenmehlen erwies sich diese letztere Maassregel als überflüssig.) Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Phenolphthalein und einer bestimmten Alkalilösung die gleiche Menge der ursprüng-

¹⁾ Holdefleiss: Das Knochenmehl, seine Beurtheilung und Verwendung S. 92.

lichen 5 proc. Citronensäurelösung ermittelt und damit die Basicität der Substanz bestimmt. Dieselbe war im Allgemeinen bei den verschiedenen Knochenmehlen ziemlich gleich, weshalb ich von einer besonderen Bestimmung in jedem einzelnen Falle absah und zur Aufhebung der Basicität der einzelnen Knochenmehle stets dieselbe Menge Citronensäure gebrauchte. Ein unbedeutendes Mehr oder Weniger hatte, wie ich mich überzeugen konnte, auf die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure keinen Einfluss.

Nach Ermittlung der Basicität wurden 5 g der Substanz mit 200 cc der Citratlösung und 300 cc Wasser, welches die zur Neutralisation der in der Substanz vorhandenen Basicität erforderliche Citronensäure enthielt, $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt und in 50 cc Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

Die Wagner'sche Citratlösung wurde auf folgende Weise bereitet: 150 g Citronensäure wurden aufgelöst, mit Ammoniak neutralisirt, dazu 10 g Citronensäure hinzugesetzt, die Flüssigkeit erkalten gelassen und auf 1 Liter aufgefüllt.

Otto (Chemzg. 1892, 1128) hat bereits nach der Wagner'schen Methode die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in verschiedenen Mehlen bestimmt und 38,28 bis 41,20 Proc. der Phosphorsäure löslich gefunden. Meine nachstehenden Versuche erstrecken sich auf verschiedenartige Knochenmehle, wie sie gerade der hiesigen Versuchstation zur Untersuchung eingeliefert sind, und welche von mir vor der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure einer besonderen Behandlung unterworfen wurden. Das ziemlich grob eingesandte Material wurde zunächst zerkleinert und durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite getrieben. Dieses Material kam zunächst zur Untersuchung und zwar im natürlichen und entfetteten Zustande. Die Entfettung geschah durch ein etwa 5stündiges Extrahiren mit Äther. Dass die Fettsubstanz der Zersetzung der Knochen im Boden hinderlich ist, ist mehrfach nachgewiesen worden, dagegen schien es zweifelhaft, ob durch dieselbe auch die Citratlöslichkeit der Knochen beeinträchtigt würde. Daraufhin wurden 5 Knochenmehle untersucht, aber

eine Einwirkung liess sich, wie vorstehende Tabelle beweist, nicht constatiren.

Die Differenz in den einzelnen Fällen ist nicht zu bedeutend; die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure im Verhältniss zur Gesamtposphorsäure betrug jedenfalls mehr, als sie von Otto nachgewiesen wurde.

In der Vermuthung, dass die Löslichkeit der Phosphorsäure nicht zum geringsten mit dem feineren Zustande der Knochenmehle in Verbindung steht, liess ich eine grössere Anzahl auf der Dreef'schen Mühle derartig pulverisiren, dass sie bis 90 Proc. durch das für Thomasmehl bestimmte Sieb hindurchfielen. Die weitere Behandlung geschah wie früher nach der Wagner'schen Methode; das Resultat ist in folgender Tabelle zusammengestellt. Unter der ursprünglichen Substanz ist die durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite gesiebte zu verstehen.

| Knochenmehl | Gesamt-Stickstoff | Gesamt-Phosphorsäure | Citratlösliche Phosphorsäure | | Verhältniss der Gesamt-Phosphorsäure zu der des pulverförmigen Mehles |
|-------------|-------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------|---|
| | | | in der ursprünglichen Substanz | im pulverförmigen Mehl | |
| 1 | 4,70 | 22,05 | 8,27 | 17,67 | 80,1 |
| 2 | 5,15 | 20,15 | 11,14 | 16,97 | 84,2 |
| 3 | 3,25 | 20,25 | 7,04 | 15,69 | 77,5 |
| 4 | 4,95 | 20,75 | 11,40 | 16,79 | 80,9 |
| 5 | 4,85 | 21,90 | 9,42 | 17,87 | 81,1 |
| 6 | 5,30 | 20,30 | 11,75 | 17,13 | 85,2 |
| 7 | 3,90 | 19,50 | 6,46 | 18,15 | 93,1 |
| 8 | 2,40 | 18,30 | 7,30 | 16,64 | 90,9 |
| 9 | 2,45 | 22,70 | 8,88 | 14,82 | 65,4 |
| 10 | 5,50 | 20,40 | 8,37 | 17,10 | 83,8 |
| 11 | 5,20 | 18,40 | — | 14,87 | 80,6 |
| 12 | 3,20 | 23,55 | 17,32 | 17,58 | 74,8 |

Darnach steigt im Allgemeinen die Löslichkeit der Phosphorsäure der Knochenmehle über 80 Proc. des Gesamtgehaltes, bei einzelnen sogar über 90 Proc. Bei Knochenmehl 3, 9 und 12 bleibt sie unter 80 Proc., doch haben diese Knochenmehle auffallend wenig Stickstoff, sind also voraussichtlich, ehe sie in den Handel gebracht wurden, entleimt und dadurch verschiedenen mechanischen Processen unterworfen worden, welche auf die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure ungünstig eingewirkt haben mögen.

Holdefleiss²⁾ lässt sich hierüber aus: „Eine letzte Veränderung, welche durch das Dämpfen in der Knochenmasse hervorgerufen wird, bezieht sich auf die Constitution der Knochenerde. Es scheint, dass hierbei schon in ähnlicher Weise wie beim Glühen etwas kohlensaurer Kalk durch anders gebundene Phosphorsäure zersetzt wird. Wenigstens ergeben sich bei der Untersuchung des gedämpften Knochenmehles die Mengen der

²⁾ Das Knochenmehl, seine Beurtheilung und Verwendung S. 58.

| | | Gesamt-Stickstoff | Gesamt-Phosphorsäure | Citratlösliche Phosphorsäure | |
|-------------|-----|-------------------|----------------------|------------------------------|--------------------|
| | | | | vor dem Entfetten | nach dem Entfetten |
| Knochenmehl | I | 5,15 | 20,15 | 11,14 | 10,91 |
| - | II | 4,95 | 20,75 | 11,40 | 11,71 |
| - | III | 5,30 | 20,30 | 11,75 | 12,41 |
| - | IV | 4,35 | 21,90 | 9,42 | 9,08 |
| - | V | 3,90 | 19,50 | 6,46 | 6,00 |

Säuren und Basen in einem solchen Verhältniss, dass auf die Verbindungen von kohlen-saurem und dreibasisch phosphorsaurem Kalk die Rechnung fast vollständig aufgeht, also nicht ein so erheblicher Theil der Phosphor-säure wie bei den frischen Knochen in der Form des zweibasischen Salzes angenommen werden kann.“ Eine Veränderung des Knochenmehles in Bezug auf die Citratlöslichkeit seiner Phosphorsäure liess sich, wenn es anders, wie weiter folgt, behandelt wurde, leicht nachweisen.

Das Knochenmehl No. 12 allein zeigt in Pulverform wenn auch nur um 0,3 Proc. geringere Citratlöslichkeit, kommt aber hier nicht in Betracht, weil es sich als mit prä-cipitirtem phosphorsaurem Kalk vermengt erwies. Wurde die Pulverisirung so weit getrieben, dass das Knochenmehl vollständig das Thomasmehl-Sieb passieren konnte, so nahm die Citratlöslichkeit nochmals zu. So wurde bei 7 statt 18,15 Proc. gefunden 18,65 Proc., bei 12 statt 14,87 Proc. ein Gehalt von 15,25 Proc. citratlöslicher Phosphorsäure. Darnach ist wohl ohne jeden Zweifel ersichtlich, dass die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen hauptsächlich von der Feinheit abhängig ist und eine Bestimmung derselben mit gröblich zerkleinertem Material zu niedrige Resultate liefert.

Wie sehr die Löslichkeit der Phosphor-säure durch Glühen der Substanz verändert wird, mögen folgende Zahlen beweisen. Von 4 Knochenmehlen, welche wie schon vorher auf der Dreef'schen Mühle pulverförmig zerkleinert worden waren, wurden je 5 g in Platinschalen geglüht, bis fast sämtliche organische Substanz entfernt war. Die weitere Behandlung erfolgte wie oben.

| Knochenmehl | Gesamt-Stickstoff | Gesamt-Phosphorsäure | Citratlösliche Phosphorsäure | | Verhältnisse der Gesamt-Phosphorsäure zur Phosphorsäure der Asche. |
|-------------|-------------------|----------------------|--------------------------------|--------------|--|
| | | | in der ursprünglichen Substanz | in der Asche | |
| 1 | 4,70 | 22,05 | 17,67 | 7,16 | 32,0 |
| 2 | 3,25 | 20,25 | 15,69 | 8,09 | 39,9 |
| 3 | 4,85 | 21,90 | 17,87 | 6,27 | 28,6 |
| 4 | 3,90 | 19,50 | 18,15 | 8,52 | 43,2 |

Das Abglühen der Substanz hat demnach die Constitution der Phosphorsäure bedeutend verändert. Während die Citratlöslichkeit in der fein gepulverten, nicht geglühten Substanz über 80 Proc. der Gesamt-Phosphorsäure betrug, ist sie nach dem Glühen auf 43 bis 28 Proc. gesunken. Der Unterschied von 43 zu 28 Proc. mag sich aus der ungleichmässigen Dauer und Stärke des Glühens erklären, worauf im vorliegenden

Falle kein besonderes Gewicht gelegt wurde, vielleicht steht er jedoch nicht ganz ohne Zusammenhang mit dem Gehalt der Substanz an Stickstoff. Die beiden Knochenmehle mit höherem Stickstoffgehalt ergeben eine geringere Citratlöslichkeit der Phosphorsäure, doch ist die Anzahl der Bestimmungen zu klein, als dass man hieraus Schlüsse ziehen könnte. Es mag hier der Nachweis genügen, dass das Abglühen der Knochenmehle nicht ohne Einfluss auf ihre Constitution verläuft und dass, zur Erforschung der Form der Phosphorsäure in den Knochen, diese Knochen-asche nicht verwendet werden kann.

Aus diesem Grunde ist auch Gabriel (Z. phys. Chem. 1893, 257) bei seinen Untersuchungen über die Mineralstoffe der Knochen und Zähne nicht von der abgeglühten Knochenasche ausgegangen, sondern schlug ein anderes Verfahren ein, um die mineralischen Bestandtheile der Knochen zu isoliren. In ein 250 bis 300 cc fassendes Kölbchen wurden 10 bis 15 g getrocknete und gepulverte Knochen gebracht und unter häufigem Umschütteln mit etwa 75 cc Glycerin allmählich auf 200° erhitzt und 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Zur leichteren Extraction der Leimschubstanz wurden 1 l Glycerin 30 g Kaliumhydrat beigefügt. Die ziemlich abgekühlte Masse wurde in heisses Wasser gegossen, die überstehende Flüssigkeit nach dem Absitzen abgegossen, und dieser Vorgang öfter wiederholt. Der Rückstand wurde auf ein Filter gebracht, bei 100° getrocknet und dann weiter verarbeitet.

Auf ähnliche Weise — einen Zusatz von Kaliumhydrat hielt ich für meinen Zweck für überflüssig — stellte auch ich mir von mehreren Knochenmehlen die Asche dar und bestimmte ihre citratlösliche Phosphorsäure nach der Wagner'schen Methode. Das Extrahiren mit Glycerin geschah mit der Substanz, welche durch das Sieb von 1 mm Maschenweite hindurchgegangen war, während das Schütteln mit der Wagner'schen Citratlösung erst nach dem pulverförmigen Zerkleinern des Materials auf der Dreef'schen Mühle vorgenommen wurde. Es wurden gefunden bei Knochenmehl (s. umst. Tabelle).

Demnach sind wohl durchschnittlich 80 Proc. der Gesamt-Phosphorsäure in Ammoncitrat löslich, die Constitution der Phosphorsäure hat sich durch die Behandlung mit Glycerin nur sehr wenig oder gar nicht verändert. Es ist also ein solch behandeltes Knochenmehl wohl geeignet, als Ausgangspunkt für Untersuchungen über die Constitution der Phosphorsäure in den Knochen zu dienen. Gabriel kommt, nachdem er

| | Stickstoff ³⁾ | Gesamt- Phosphor- säure | Citrat- lösliche Phosphor- säure | Verhältniss der citratlöslichen Phosphorsäure zur Gesamt- Phosphorsäure |
|---|--------------------------|-------------------------------|---|---|
| 1 | 5,15 | 29,59 | 20,91 | 70,60 |
| 2 | 4,95 | 29,56 | 20,96 | 70,90 |
| 3 | 5,30 | 29,74 | 23,37 | 78,58 |
| 4 | 3,20 | 30,49 | 26,77 | 87,80 |
| 5 | 4,70 | 25,6 | 19,51 | 76,21 |
| 6 | 5,30 | 20,99 | 17,30 | 82,42 |
| 7 | 4,85 | 27,62 | 22,83 | 82,65 |
| 8 | 3,90 | 22,40 | 19,22 | 85,80 |

noch die anderen Bestimmungen in der Knochenasche vorgenommen hatte, zu dem Schlusse, dass die Knochen nur ein einziges sehr schwach basisches Phosphat oder ein Gemisch bez. eine lose Verbindung von neutralem Phosphat sind. Um dies zu entscheiden, behandelte Gabriel selbst die nach der oben beschriebenen Methode gewonnene Glycerinasche mit einer neutralen Lösung von Ammoncitrat nach der Petermann'schen Vorschrift bei 50°. Bei einer solchen Behandlung widersteht nur das Tricalciumphosphat, während die sauren und basischen Phosphate sämmtlich in Lösung gehen. Nach seinen Versuchen lösten sich bei einem Gehalt von 38,88 Proc. Gesamtphosphorsäure nach 15 Minuten langer Einwirkung 14,43 Proc., nach 30 Minuten 22,28 Proc. und nach 50 Minuten 22,69 Proc. Versuchsansteller schloss aus diesem Verhalten, dass sich das Knochenmehl aus 2 ungleichartigen Theilen, einem basischen und einem neutralen Phosphat, zusammensetzt und gibt ihm schliesslich die Formel $(Ca_3(PO_4)_2 + Ca_5HP_3O_{13} + aq.)$, in der 15 Äq. Phosphorsäure auf 16 Äq. Kalk kommen. Infolge der Citratlöslichkeit der Knochen, welche nach den gefundenen Resultaten doch nur höchstens 58,36 Proc. beträgt, spricht Versuchsansteller dem Knochenmehl als Düngemittel in Übereinstimmung mit den Ansichten von Holdefleiss und Marek immerhin eine beachtenswerthe Bedeutung zu. Dass ich bei meinen Versuchen mit Knochenmehlen, welche gleichfalls mit Glycerin behandelt waren, etwa 80 Proc. Citratlöslichkeit fand, ist wohl nur dem Umstande zuzuschreiben, dass ich die extrahirten Knochen vor der weiteren Verarbeitung fein pulverisiren liess und sie dadurch dem Angriff durch Ammoniumcitrat stärker aussetzte.

Die Wagner'sche Lösung dürfte bei diesen Versuchen in ihrer Wirkung der Petermann'schen annähernd gleichkommen und dann habe ich, da ich die höhere Basicität der extrahirten Knochen beim Neutralisiren

nicht berücksichtigte, grösstentheils auch wie Gabriel mit einer neutralen oder sehr schwach sauren Ammoniumcitratlösung gearbeitet und nur das Erhitzen bei 50° durch halbstündiges Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt.

Spricht schon eine etwa 60 Proc. Citratlöslichkeit der Phosphorsäure für die Knochenmehle als Düngemittel, um so mehr verdienen sie dann Beachtung, wenn sie bis zu 80 Proc. und noch darüber in Ammoniumcitrat löslich sind. Nothwendig ist hierbei natürlich, dass das Material in höchst feinem, pulverförmigem Zustande hergestellt und verwendet wird, die günstige Wirkung wird dann wahrscheinlich nicht ausbleiben.

Dass die Wagner'sche Ammoniumcitratlösung auf die verschiedenen phosphorsauren Kalkverbindungen auch verschieden wirkt, davon habe ich mich selbst durch wiederholte Versuche mit Thomasmehlen und Rohphosphaten überzeugen können. Während erstere im Durchschnitt eine Citratlöslichkeit von 60 bis 80 Proc. und darüber aufweisen, lösten sich von den Rohphosphaten, wenn sie auch noch so fein gepulvert waren, kaum 10 Proc. der Gesamt-Phosphorsäure. In den Rohphosphaten findet sich aber die Phosphorsäure als neutrales, in den Thomaschlacken als grösstentheils basisches Phosphat vor.

Inwieweit der Process der Entleimung der Knochen einen Einfluss auf die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure hat, darüber gibt eine Untersuchung von entleimtem Knochenmehl Aufschluss. Da derartige Fabrikat in hiesiger Gegend nicht verwendet und unserer Versuchstation nicht eingeschickt wird, liess ich mir dasselbe von Breslau schicken. Zur Untersuchung gelangten 6 Knochenmehle. Die Behandlung geschah wie in den früheren Fällen in derselben Weise mit der Wagner'schen Citratlösung. Das Resultat war folgendes:

| Knochenmehl | Gesamt-Stickstoff | Gesamt-Phosphorsäure | Citrat-lösliche Phosphorsäure | Verhältniss der Gesamt-Phosphorsäure zur citratlöslichen Phosphorsäure |
|-------------|-------------------|----------------------|-------------------------------|--|
| 1 | 0,91 | 34,18 | 21,07 | 61,65 |
| 2 | 1,17 | 32,54 | 20,31 | 62,42 |
| 3 | 0,57 | 33,09 | 21,49 | 64,95 |
| 4 | 0,95 | 34,71 | 19,99 | 57,59 |
| 5 | 1,20 | 31,08 | 22,88 | 73,62 |
| 6 | 1,21 | 32,51 | 24,57 | 75,27 |

Die Citratlöslichkeit beträgt also im Durchschnitt noch nicht 68 Proc., während sie bei den unentleimten Knochenmehlen über 80 Proc. betrug; die Constitution der Phosphorsäure hat somit durch den Process

³⁾ Der Stickstoffgehalt bezieht sich natürlich auf die Substanz vor dem Entleimen mit Glycerin.

des Entleimens eine Veränderung erlitten, die allerdings bei weitem nicht so bedeutend ist, wie bei der abgeglühten Substanz. Bemerken will ich hierbei, dass ich das entleimte Knochenmehl vor Behandlung mit der Wagner'schen Ammoncitratlösung in einer Reibschale äusserst fein pulverisirte. Die Citratlöslichkeit bei diesen Mehlen ist also so ziemlich gleich mit derjenigen der Thomasmehle.

Woran es nun liegt, dass nach den vorliegenden Versuchen die Phosphorsäure der Thomasmehle bei weitem günstiger wirken, als die der Knochenmehle überhaupt, darüber liegen noch keine Untersuchungen vor. Holdefleiss (a. a. O. S. 92) schreibt von der Phosphorsäure des Knochenmehls, dass sie aufs innigste mit der Leimsubstanz verwachsen ist. Durch Zersetzung der Leimsubstanz im Boden wird die Knochenerde in schwammiger Form von denkbar feinsten Porosität zurückgelassen, wodurch die Angriffspunkte für die lösenden Agentien in's Unendliche gesteigert werden. Aus der faulenden Leimsubstanz entstehen nun aber Zersetzungsproducte, welche sogleich lösend auf die Knochenerde einwirken können und zwar letztere um so intensiver, da sie im Entstehungsmomente in innigster Berührung mit derselben sind.

Auf Grund dieser Annahme sollte man glauben, dass die Phosphorsäure in den gedämpften, aber unentleimten Knochenmehlen eine günstigere Wirkung äussern und infolgedessen einen höheren Werth haben müsste und erscheint es dringend nothwendig, dass zur Lösung dieser anscheinenden Widersprüche weitere Versuche ausgeführt werden.

Zur Frage der Constitution der Phosphorsäure möchte ich zum Schlusse noch auf einen Punkt aufmerksam machen. Die Citratlöslichkeit derselben beträgt in den ursprünglichen Knochenmehlen, wie oben erwiesen, 80 Proc. und noch mehr, nach dem Abglühen der Substanz sinkt sie bis auf 30 Proc. herab. Wäre die Phosphorsäure von vornherein zum grössten Theil als dreibasisch phosphorsaurer Kalk vorhanden, so könnte ein Abglühen der Substanz eine solche Wirkung nicht hervorbringen; die dreibasisch phosphorsaure Verbindung ist jedenfalls die beständigste. Eher liess sich vermuthen, dass die Phosphorsäure in den Knochenmehlen zu einem grossen Theil als zweibasisch phosphorsaurer Kalk vorhanden ist, zum anderen Theil als 3basische Verbindung, deren dritte Base hauptsächlich durch einen organischen Körper ersetzt ist und nur zum Rest aus Kalk besteht. Durch das Abglühen wird die organische Verbindung zerstört und an ihre Stelle tritt das

aus dem kohlensauren Kalk entstandene Calciumoxyd.

Die Resultate vorstehender Arbeit, in Kürze zusammengefasst, sind folgende:

Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen erreicht nach der Wagner'schen Methode über 80 Proc. der Gesamtposphorsäure, wenn die Knochenmehle pulverförmig zerkleinert sind. Die Citratlöslichkeit wird bedingt von dem Grade der Feinheit der Substanz. Ein Entfetten derselben vor der Behandlung hat keinen Einfluss.

Durch Abglühen der Substanz wird die Phosphorsäure verändert, zur Bestimmung ihrer Constitution kann daher eine solche Asche nicht verwendet werden. Hierzu ist es angebracht, sich aus den Knochen die organischen Stoffe mittels Glycerin zu extrahiren. Die entleimten Knochenmehle haben zwar eine geringere Citratlöslichkeit als die nicht entleimten, gedämpften, doch beträgt sie immerhin noch etwa 70 Proc. der Gesamtposphorsäure. Die Form der Phosphorsäure in den Knochenmehlen scheint nur zu einem geringen Theil als dreibasisch phosphorsaurer Kalk vorhanden zu sein.

Ein eigenartiger Fall von Selbstentzündung.

Von

Richard Kissling.

Eine Selbstentzündung im Innern eines Destillationskessels wird nicht grade zu den häufigeren Vorkommnissen im Fabrikbetriebe gehören. Ein solcher Fall, welcher sich kürzlich in einer Mineralölraffinerie ereignet hat, wurde mir zur Begutachtung vorgelegt. Da die Ergebnisse der hierdurch veranlassten Untersuchung von allgemeinerem Interesse sind, so seien dieselben hier in knapper Fassung mitgetheilt.

Der thatsächliche Vorgang ist folgender: Als bei einem etwa 10 000 l fassenden Destillationskessel einige Zeit nach Beendigung der Destillation mit dem Ausdämpfen begonnen werden sollte, und deshalb der Mannlochdeckel abgenommen wurde, bemerkte der Aufseher, dass aus dem Dome Funken auf den Boden des Kessels hinabfielen. Bei weiterer Nachforschung zeigte es sich, dass eine engbegrenzte Stelle des Domes eine ganz bedeutende Hitze ausströmte, es musste also hier eine Selbstentzündung des sich ja stets an den Wandungen absetzenden Destil-