# Studien über den Schwefelsäuregehalt in der Knochenasche.

Voi

# Carl Th. Mörner in Upsala.

(Der Redaction zugegangen am 28. April 1897.)

Vor etwa fünfzehn Jahren hat Weiske in zwei gleichzeitig erschienenen Aufsätzen¹) seine Untersuchungen über das Vorkommen von Schwefelsäure in dem durch Verbrennung von Knochen erhaltenen, feuerfesten Rückstand dargelegt. Er hat dabei nachgewiesen, dass die natürliche Knochensubstanz es sei Knochen von Säugethieren, Vögeln oder Fischen nicht die geringste Spur von Schwefelsäure enthält (I), zu gleicher Zeit fand er aber, dass jede Art Knochen nach Verbrennung der organischen Substanz eine mehr oder weniger schwefelsäurehaltige Asche hinterlässt (II); aus diesen Thatsachen schliesst er: dass dieselbe [Schwefelsäure] erst beim Einäschern durch Oxydation vom Schwefel der organischen Knochensubstanz gebildet worden ist 2), unter welcher Benennung, wie anderswo³) genauer angegeben wird, er das Collagen der Knochen versteht (III). Seitdem sind, meiner Kenntniss nach, hierüber keine weiteren Beobachtungen veröffentlicht worden, weshalb ich die Sache wieder aufgenommen und darüber einige Untersuchungen angestellt habe.

In vollem Umfange habe ich dabei die Gemeingültigkeit der beiden ersten Behauptungen Weiske's constatiren können, was die dritte aber betrifft, bin ich zu einer verschiedenen Auffassung gekommen, die ich hier auseinandersetzen will.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift Bd. 7 (1882) S. 446-478 "Ueber die Zusammensetzung von Fischschuppen und Fischknochen" und "Beitrag zur Knochenanalyse".

<sup>2) 1.</sup> c. S. 474.

<sup>)</sup> l. c. S. 472.

Die Thatsache, dass Weiske von der Methode, die bei der Verbrennung der Knochen Anwendung gefunden hat, nichterwähnt, deutet darauf hin 1), dass das Einäschern nach üblichem Laboratoriumgebrauch, d. h. in offener Schale über Gasbrennet. geschehen ist. In Folge dessen will ich die Frage, die ich mit zur Beantwortung vorgelegt, auf folgende Weise genauer angeben: Woron rührt der Schwefelsäuregehalt der durch Verbrennung über Gasbrenner dargestellten Knochenasche her? Ewird wohl allgemein bekannt sein, dass Leuchtgas, auch wenn es ganz von Schwefelwasserstoff befreit und in jeder Hinsicht tadellos ist, doch einen gewissen Schwefelgehalt behält; dass dieser Schwefelgehalt aber ansehnlich genug ist, um sich wesentlich als eine Fehlerquelle bei Untersuchungen dieser Art geltend zu machen, ist bisher, meiner Kenntniss nach, nicht genügend beachtet worden.2) Durch zahlreiche Versuche ist es mir vollkommen klar geworden, dass das Einäschern von Knochen oder einem anderen an Basen reichen Material zu fehlerhaften Resultaten führen kann, indem die bei der Verbrennung des Lenchtgases erzeugte Schwefelsäure von den Basen der Asche aufgenommen und zurückgehalten wird. Unter allen Umständen und besonders bei längerer Dauer des Erhitzens, wie ebeim Einäschern von Knochensubstanz nöthig ist - wird der gefundene SO,-Gehalt zu hoch, ja sogar ein an sich schwefelfreier Stoff wird einen anschnlichen SO3-Gehalt aufweisen können, was ausschliesslich dem Leuchtgas zuzuschreiben ist Einsicht in diese Verhältnisse gewann ich durch vergleichende Versuche, die mit Verbrennung über Spiritusflamme ausgeführt wurden, und von denen einige als Beispiele erwähnt werden mögen :

<sup>1</sup> Diese Annahme wird durch die weiter unten angeführten Untersuchungen weiterhin bestätigt (s. S. 314).

Wenn auch in 6. Aufl. der "Anleitung zur quant, chem. Analyse von Remig. Fresenius. Bd. 2. S. 24. bei der Liebig'schen Schwefelbestimmungs-Methode davor gewarnt wird; "Da durch den Gehalt de Leuchtgases an schwefelhaltigen Substanzen ein Fehler entstehen kans ist ein Erhitzen über der Berzelius'schen Weingeistlampe dem über einem Gasbrenner vorzuziehen."

# Tabelle A. 1. Rinderknochen 1 20 gr. in jeder Portions.

ar Einäschern üb. Spiritusbrem	ner (6 Stund.) ; e	rhalt.	Menge	Ba SO . 0.0135 or
<i>h</i> ,	(12 Stund.);	4.06		0.0115 or
O Gasbrenner	(6Stund.);	,.		0.0445 gr.
dx	(12 Stund.);			0,100 gr.
2. Schafknoel	<b>lien 2</b> - jede Po	rtion	20 or )	•
av Einäschern üb. <i>Spiritus</i> brem	ner (6 Stund.); è	rhalt.	Menge	BaSO, 0, 010 gr
L) Gasbrenner				0,050 gr
	(24 Stund.):			0.187 gr.
3. Calciumcarbonat,	chemisch rein	jede	Portio	n ð græ
arthine Erintzung:				Ba SO <sub>4</sub> 0,000 gr.
b) Erhitzung üb. Spiritusbrenne	er (6 Stund.):			
Gasbrenger	(11 2 Stund. c;			
$d$ ): $\vdots$	(6 Stund.);			0.0485 gr.
	(12 Stund.):			0,103 gr.
$f_{i}$	24 Stund			

Diese Ergebnisse zeigen, dass der SO<sub>3</sub>-Gehalt, welcher in der nach gewöhnlicher Methode über Gasbrenner dargestellten Knochenasche angetroffen wird, grösstentheils auf den Schwefelgehalt des Leuchtgases zurückzuführen ist, und dass die erhaltenen SO<sub>3</sub>-Werthe innerhalb weiter Grenzen wechseln werden ic nach der Zeit, während deren die zu veraschende Substanz dem Einflusse der aus dem Brenner ausströmenden SO<sub>3</sub>-haltigen Gasmischung ausgesetzt gewesen ist. Nür durch das Vorhandensein dieser Fehlerquelle ist es möglich, einen so hohen SO<sub>3</sub>-Gehalt in der Asche von Schafknochen zu erreichen, wie Weiske es gethan hat, z. B. für Röhrenknochen vom Schafe durchschnittlich 0,46 % SO<sub>3</sub> für fettfreie Trockensubstanz berechnet; der entsprechende Gehalt bei dem von mir unternommenen Einäschern über Spiritusbrenner beträgt nur 0,02 % SO<sub>3</sub> (vergl. Tab. B)<sup>3</sup>). Dies, meine ich, bestätigt meine obige

<sup>1) &</sup>quot;Rind I" s. Tab. B.

<sup>2) &</sup>quot;Schaf I" s. Tab. B. Die entsprechenden % -ischen SO<sub>3</sub>-Werthe werden: a) 0.02, b) 0.10, c) 0.37.

Bedeutung.

Das Verhältniss, dass die von Weiske und von mir gefundenen Werthe, streng genommen, nicht mit einander unmittelbar vergleichbar sind — jene bezieht sich auf fettfreie, diese auf fetthaltige Trockensubstanz — ist, wie man leicht einsieht, in diesem Falle von fast keiner Bedeutung.

Annahme, dass Weiske's SO<sub>3</sub>-Werthe beim Einäschern über dem Gasbrenner erhalten sind. Um die Thatsache zu erklären, dass der von mir beim Einäschern mit Hülfe von Leuchtgas wenn die Erhitzung nicht mehr als 6 Stunden dauerte, für Schafknochen gefundene procentige SO<sub>3</sub>-Werth (0,10 %), sich bedeutend kleiner stellt als der Durchschnittswerth Weiskes (0,46 % SO<sub>3</sub>) und erst nach sehr langer Erhitzung (24 Stunden) 0.37 % SO<sub>3</sub>) sich demselben nähert, bedarf man weder der Annahme, dass ein beträchtlicher Unterschied des Knochenmaterials oder des Schwefelgehalts des Leuchtgases vorhanden gewesen ist, noch dass Weiske sich einer so langen Erhitzungszeit wie 24 Stunden oder mehr bedient hat, sondern hier dürfte schon die Anwendung ungleicher Materialmengen zur Erklärung der verschiedenen Resultate genügen. Die absolute SO<sub>3</sub>-Quantität, die bei Einäschern über Gasbrenner erhalten wird, stellt sich nämlich in gewissen Grenzen als von der gebrauchten Materialmenge ziemlich unabhängig, somit kann der procentige SO<sub>3</sub>-Werth bei derselben Erhitzungszeit sich verhältnissmässig hoch stellen, wenn die Analyse mit einer kleineren Substanzmenge angestellt worden ist, und umgekehrt.

Mit dem oben Gesagten habe ich zeigen wollen, dass bei der Verbrennung des Leuchtgases erzeugte Schwefelsäure, also Schwefelsäure fremden Ursprungs, in die Knochenasche eindringt. Indessen deuten u. A. die mit Spiritusbrenner ausgeführten Einäscherungsversuche darauf hin, dass das Leuchtgas nicht die einzige, wenn auch die hauptsächliche Quelle des SO<sub>3</sub>-Gehalts der Knochenasche ist, denn regelmässig, auch bei Versuchen mit Spiritusbrenner — also bei einer Anordnung, die jeder Möglichkeit der Verunreinigung durch fremdes SO<sub>3</sub> ausschliesst — erhält man einen für die verschiedenen Knochenarten wechselnden SO<sub>3</sub>-Gehalt. Für die von mir untersuchten Knochen erwachsener Säugethiere habe ich beim Verbrennen über Spiritusflamme nachstehende Werthe erhalten: 1)

<sup>1)</sup> Bei meinen sämmtlichen Versuchen wurden folgende Versuchsanordnungen benutzt:

Die Sängethierknochen bestanden ausschliesslich aus sorgfälbe reinpräparirten Diaphysentheilen von Femur oder Tibia; die Fischknochen

## Tabelle B.

Kind I (elwa z lahre alt). 17.81 gr. Trockensubstanz.	
. Gewöhnliche Spirituslampe. Erhalt. Quantit. Ba. SO, 0.0135 gr.	% SO, 0.03
A Suritus <i>g-blüse</i>	
2 Rind H etwa 3 Jahre alt . 17.36 gr. Trockensubstanz.	
A Gewöhnliche Spirituslampe. Erhalt, Quantit. Ba 80, 0.015 gr.	9,50,0,03
de Spiritus <i>gebläse.</i> 0.009 gr.	
3 Schaf I (112-2 Jahre alt). 17,40 gr. Trockensubstanz.	
6. Shuliche Spirituslampe. Ethalt. Quantit. Ba SO, 0.010 gr.	SO 0.02
i Schaf H etwa I Jahr alt . 17.52 gr. Trockensubstanz.	
ta sähnliche Spirituslampe. Erhalt, Quantit, Ba So, 0.012 gr.	9 50 0 02
5. Mensch - ältliche Frau . 18.09 gr. Trockensubstanz.	
Cowöhnliche Spirituslampe. Erhalt, Quantit, Ba SO, 0:011 gr.	° SO . 0,02.
7/ spiritus <i>geblüse.</i>	0.01.
Constant wurde also SO in day A.A. ii	

Constant wurde also SO<sub>3</sub> in der Asche dieser Knochen nachgewiesen, wenn auch in sehr geringer Quantität. Unlenghar liegt die Annahme nahe, dass wenigstens *dieser* Theil des

wurden theils vom Kopfe, theils von der Wirbelsäule entnommen, und es warde genau darauf Acht gegeben, dass alle knorpeligen Theile entfernt warden. Jede Knochenprobe wurde grob pulverisirt und in mehr oder weniger lufttrockenem Zustände untersucht.

Für Wasserbestimmungen gebrauchte ich 5 gr., für alle übrigen Bestimmungen 20 gr. in jeder Portion, einer Trockensubstanzmenge von 16 . - 18.00 gr. entsprechend. Die Asche resp. der Röstungsrückstand wurde bei jedem Versuche mit etwa 150 ccm. 5% siger Salzsäure, extrahirt: der filtrirten Lösung, die vor dem Zusatze von Chlorbarium auf em Volumen von 250 ccm. gebracht wurde, wurde der SO3-Gehalt nach der gewöhnlichen Methode festgestellt, wobei besonders für vollständige Auswaschung des BaSO4-Niederschlages gesorgt wurde tanfangs mit heisser ager Salzsäure, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr mit Molybdanthissigkeit reagirt, um das Bariumphosphat, welches den BaSO4-Niedersedag verunreinigt, zu entfernen. Das Einäschern, welches immer bis zur vollständigen Weissbrennung der Asche fortgesetzt wurde, fand in Platinaschalen mit einem Burchmesser von 512 cm. statt, theils über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, theils über Spiritusflamme, wobei hold ein etwa 6stündt. Erhitzen über einer kräftigen gewöhnlichen Spirituslampe, bald etwa 1-2stündl. Erhitzen über Barthels. vorzüglichem Spiritusgebläse zur Anwendung kamen,

Die prozentischen Werthe sind auf fetthaltige Trockensubstanztesp. Knochen angegeben. SO<sub>3</sub>-Gehaltes der Knochenasche den von Weiske vermutheten Ursprung habe, nämlich theilweise Oxydation des im Knochencollagen enthaltenen Schwefels, aber auch in dieser Hinsicht gibt die genauere Untersuchung eine abweichende Antwort. Die Verbrennung der Knochensubstanz in offener Schale bei Zutritt der Luft ist nämlich keine nothwendige Bedingung für die Bildung des SO<sub>3</sub>, vielmehr bildet sich die Schwefelsäure auch dann, wenn das Knochenpulver unter Vermeidung der Glühhitze und des Luftzutritts in geschlossenem Gefässe gelinde erhitzt (geröstet) wird, ja das Resultat ist das gleiche, weim der Röstungsprozess in Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre, d. h. unter Umständen, die die Möglichkeit zur SO<sub>3</sub>-Bildung durch Oxydation ausschliessen, stattfindet. Beachtenswerth ist auch, dass die bei einfacher Röstung 1) gefundenen SO<sub>3</sub>-Werthe mit denen, die bei vollständigem Einäschern aufgewiesen sind, nahe übereinstimmen, was aus einem Vergleich zwischen der folgenden Tabelle und Tabelle B hervorgeht.

# Tabelle C

1. Rind	I. Erhaltene	Quantität	Ba SO <sub>4</sub>	0.0105 gr.	% SO <sub>3</sub> 0.02
2. Rind	II.			0.0105 gr.	., 0.02.
3. Scha	f 1		-	0.008 gr.	., 0.02.
4. Schal	f II			0.0115 gr.	0.02
5. Mens	sch.			0,009 gr.	., 0.02.

Da es also nicht möglich ist, die Entstehung des bei Einäschern oder Röstung nachgewiesenen SO<sub>3</sub> durch partielle Oxydation des Collagen-Schwefels zu erklären, bleibt die Frage zurück: Was ist denn hier das SO<sub>3</sub>-erzeugende Material? In

Die Röstungsversuche wurden folgendermassen ausgeführt: Das Knochenpulver wurde in eine mit einem gut anschliessenden Silberdeckel versehene Platinaschale (Durchmesser 6 cm.), die auf einem mit ganz kleinen Gasflammen erhitzten Sandbad ruhte, eingeschlossen und während einiger Stunden schwacher Erhitzung ausgesetzt. Die Schale stand in der Mitte der 13 Meter breiten Scheibe des Sandbades, wodurch jede nähere Berührung mit den von den kleinen Gasflammen ausströmenden Verbrennungsgasen vermieden wurde Ausserdem wurde durch Kontrolproben mit reinem Calciumcarbonat constatirt, dass der Inhalt der Platinaschale Verunreinigung durch von aussen kommendes SO<sub>3</sub> nicht ausgesetzt gewesen war.

dieser Hinsicht hat die nach einerlei Gründen ausgeführte Untersuchung einiger *Fisch*knochen bemerkenswerthe Fingerzeige gegeben.

# Tabelle D.

- 1. Dorsch. 16:30 gr, Trockensubstanz.
- a) Einäschern üb. Spiritusgebläse, Erhalt, Quant, Ba ${\bf SO_40.0525\,gr.}~^{\circ}\,_{\circ}\,{\bf SO_30.14}$ ,
- 6) Röstung. ..., 0.066 gr. .. 0.14.
  - 2. Königsfisch 1), 17,86 gr. Trockensubstanz.
- a) Einäschern üb. Spiritusgebläse, Erhalt. Quant. Ba SO, 0.067 gr. % SO, 0,13.
- b) Röstung. ... ... 0.0655 gr. ... 0.13.
  - 3. Hecht. 17,50 gr. Trockensubstanz.

Röstung. Erhalt, Quant, Ba SO<sub>4</sub> 0,048 gr. % SO<sub>3</sub> 0,09.

Wie aus den obigen Ziffern hervorgeht, geben diese Fischknochen bei Verbrennung oder Röstung eine offenbar grössere SO<sub>3</sub>-Quantität als die, welche bei entsprechender Behandlung der oben erwähnten Säugethierknochen angetroffen wurde; dieser verhältnissmässig grosse SO<sub>3</sub>-Gehalt der Fischknochenasche ist auch früheren Forschern nicht entgangen<sup>2</sup>).

Ein SO<sub>3</sub>-Gehalt, einigermassen grösser als der in der Knochenasche von *ausgewachsenen* Säugethieren constatirte, wenn auch den der Fischknochenasche bei weitem nicht erreichend, wurde bei Untersuchung der Knochen von einem sehr *jungen* Säugethier aufgewiesen.

# Tabelle E.

Rind III (Kalb. Zwei Monate alt., 17.40 gr. Trockensubstanz.

71 Einäschern; gewöhnliche Spirituslampe.

Erhalt, Quant. Ba SO, 0.021 gr. " . SO, 0.04.

- h) Einäschern; Spiritusgebläse. ., ., ., 0.015 gr. ., 0,03.
- c) Röstung. ", ", ", 0,0185gr. ", 0,04.

Was die *Fischknochen* anbelangt, habe ich in allen von mir untersuchten Arten (Dorsch, Königsfisch, Hecht, Zander, Bapfisch) nach der in einem frühern Aufsatze<sup>3</sup>) von mir be-

<sup>1)</sup> Sebastes marinus L. aus Norwegen.

<sup>2)</sup> v. Bibra: Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne. Schweinfurt, 1844 (citirt in Lehmann: Lehrbuch der physiologischen Chemie, 1853, Bd. 3, S. 20). Weiske: L. c. S. 472.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. Bd. 20.

schriebenen Methode Chondroitinschwefelsäure nachweisen und damit auch die Entstehung des in diesen Knochen bei Einäschern oder Röstung gefundenen SO3 darthun können. Alles deutet darauf, dass dies auch für andere Knochenarten gilt und dass es sich in den verschiedenen Fällen nur um einen quantitativen Unterschied handelt. Allerdings ist es mir bei einem früheren Versuche 1) nicht gelungen, mit der damals angewandten Methode und Materialmenge das Vorhandensein von Chondroitinschwefelsäure in Knochen eines ausgewachsenen Rindes aufzuweisen. das ist aber nicht zu verwundern, weil die Quantität der Chondroitinschwefelsäure in diesem Falle sehr unbedeutend sein muss, und eine jede Methode natürlich eine Grenze ihrer Empfindlichkeit hat. In dieser Hinsicht habe ich mich schon in dem erwähnten Aufsatze mit Zurückhaltung ausgesprochen. Offenbar übertrifft die indirekte Methode (Chondroitinschwefelsäure durch die Bildung von SO3 bei Röstung der Knochensubstanz in geschlossenem Gefässe zu constatiren) an Empfindlichkeit die von mir früher gebrauchte direkte Methode, welche darauf beruht, die Chondroitinschwefelsäure zu isoliren und dieselbe mit verschiedenen qualitativen Reactionen zu identifiziren. Uebrigens dürfte der ersten Methode in diesem speciellen Falle (Prüfung der Knochensubstanz) kaum eine schwächere Beweiskraft zuerkannt werden, da meiner Kenntniss nach keine andere schwefelhaltige Verbindung als eine Aetherschwefelsäure im Stande ist, unter der erwähnten Versuchsanordnung SO, zu bilden, und unter den Aetherschwefelsäuren die Chondroitinschwefelsäure die einzige ist, an die man in diesem Falle mit einiger Wahrscheinlichkeit denken kann.

Die Aetherschwefelsäurenatur der in den Knochen befindlichen SO<sub>3</sub>-bildenden Substanz ist ferner durch einige Versuche,

<sup>1) 1.</sup> c. S. 361.

<sup>2)</sup> I. c. S. 359. "In den Fällen, wo die Chondroitinschwefelsäure-prüfung bei Benutzung des oben angegebenen Verfahrens und derselben Materialquantität negativ ausgefallen ist (z. B. bei Blut, Knochen, Leber), ist also das Vorhandensein von Chondroitinschwefelsäure ausgeschlossen, soweit es sich nicht um äusserst geringe Spuren handelt, welche, wenn sie überhaupt vorhanden sein sollten, erst bei Bearbeitung grossen Materialmengen zu Tage treten würden."

in denen ich die Knochensubstanz direkt mit Salzsäure kochte, bestätigt worden (60 Ccm. 25% ige Salzsäure für jede Knochenportion von 20 gr.) Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Auflösung des Rückstands in Wasser liess sich in der filtrirten Lösung stets ein SO<sub>3</sub>-Gehalt nachweisen.

In einigen Fällen, wo die Quantität der auf diese Weise erhaltenen SO<sub>3</sub>-Menge bestimmt wurde, zeigen die SO<sub>3</sub>-Werthe, wenn auch ganz natürlich ein wenig niedriger<sup>1</sup>), eine deutliche Correspondenz mit den SO<sub>3</sub>-Werthen, die ich bei Einäschern oder Röstung von Knochen derselben Art erhielt.

### Tab. F.

- 1. **Mensch** (vgl. Tab. B. u. C.) Erhaltene Quantität BaSO<sub>4</sub>0,003 gr. 50,001. 2. **Rind IH** (vgl. Tab. E.) . . . . . . . . . . . . . . . 0.0135 ... . . . . . . . 0.03
- 2 Rind IH (vgl. Tab. E.) ... ... ... 0.0135 ... % ... 0.03. 3 Dorsch (vgl. Tab. D.) ... ... 0.058 ... % ... 0.11,

Gestützt auf die hier beschriebenen Versuche, glaube ich die oben aufgeworfene Frage in folgender Weise beantworten zu können: Der SO<sub>3</sub>-Gehalt der durch Verbrennung über Gasflamme bereiteten Knochenasche entsteht in zweifacher Weise; theils rührt er (und in der Regel zum grössten Theil) von dem Schwefelgehalt des Leuchtgases, theils von einem bei verschiedenen Knochenarten wechselnden Gehalt an Chondroitinschwefelsäure her.

Neben diesem Gegenstand liegt ein anderes Verhältniss, das nur beiläufig mag erwähnt werden. Wie oben gezeigt worden ist, enthalten die verschiedenen Knochen nach der bei gelinder Hitze unternommenen Röstung (jn geschlossenem Gefässe) immer eine grössere oder kleinere Quantität SO<sub>3</sub>: wenn dieser Prozess aber dahin modificirt wird, dass die Erhitzung bis zum Glühen gesteigert wird, liefert die dabei gebildete Knochenkohle bei Extrahirung mit verdünnter Salzsäure kein SO<sub>3</sub>, wohl aber Schwefelwasserstoff. Mit anderen Worten: wenn die Knochensubstanz — sie mag bei Einäschern oder Röstung einen grösseren oder kleineren Prozent SO<sub>3</sub> geben — heftiger Glühhitze in

<sup>1)</sup> Nach Kochen des Knochens mit Salzsäure enthält die Flüssigkeit organische Substanz (Leimpepton etc.) in reichlicher Menge, deren Vorhandensein bekanntlich die vollständige Ausfällung des Bariumsulfats verhindert.

geschlossener Schale ausgesetzt wird, erhält man in Folgeder reducirenden Einwirkung der glühenden Kohle ein  $SO_3$ -freies (wohl aber sulfidhaltiges) Produkt.<sup>1</sup>)

Beim vollständigen Einäschern dieser Knochenkohle kommt allerdings eine Regeneration von SO<sub>3</sub> auf Kosten des Sulfids zu Stande, diese ist aber nur unvollständig, so dass der dabei erhaltene SO<sub>3</sub>-Werth augenfällig kleiner als der bei direkter Einäscherung des Knochens gefundene Werth wird, was aus den beiden folgenden Fällen hervorgeht.

Von einigen Knochenarten wurde eine Quantität von je 40 gr. erhitzt und nach dem Fortgang der brennbaren Gase einige Minuten in einem geschlossenen Nickeltiegel heftig geglüht. Die Knochenkohle wurde in zwei gleiche Portionen getheilt: beide wurden für SO<sub>3</sub>-Bestimmung behandelt, die eine (a) direkt, die andere (b) nach weiterem vollständigen Einäschern über Spiritusgebläse.

## Tab. G.

- 1. Mensch I (vgl. Tab. B. und C.)
  - a) Erhaltene Quantität Ba SO, 0,000 gr.
  - *b)* ,, , , , , 0,002 ,
- 2. Rind III (vgl. Tab. E.)
  - → Erhaltene Quantität Ba SO<sub>4</sub> 0.000 gr.
  - *b)* ., ., ., 0,0095 .,

Hiermit in Zusammenhang steht wohl auch die Thatsache, dass die SO<sub>3</sub>-Werthe, welche ich für Knochenasche bei Benutzung des Spiritus*geblüses* mit dessen stärkerer Glühung erhielt, in der Regel ein wenig niedriger ausfielen, als diejenigen, die von dem mit geringerer Erhitzung stattfindenden Einäschern über gewöhnlicher Spirituslampe herrühren (siehe Tab. B und E).

<sup>1)</sup> Ein Vorgang, der bekanntlich bei der Sodafabrikation nach Leblanc's Methode Verwendung findet.