

Die Probenahme bei Kalidüngesalzen.

Von Prof. Dr. E. Erdmann.¹⁾

In den Ausführungsbestimmungen zum Gesetze über den Absatz von Kalisalzen vom 25. Mai 1910 werden folgende Vorschriften über die Probenahme der Kalisalze gegeben:

„Falls eine Probenahme auf dem Kaliwerke stattfindet, sind aus jedem Eisenbahnwagen vor dem Abgang der Ware durch einen vereideten, öffentlich angestellten Probenehmer mit Probestechern aus der Mitte jedes fünften Sackes oder bei loser Verladung an so viel verschiedenen Stellen Proben zu entnehmen, daß auf je 5 dz mindestens eine Probe entfällt. Die Probestecher müssen bei loser Ware eine Schlitzlänge von mindestens 1 m, bei gesackter von mindestens 0,75 m haben. Die hierbei gewonnene Menge ist auf trockener und reiner Unterlage fein zu zerkleinern und sorgfältig zu mischen,²⁾ worauf von ihr mindestens drei etwa 200 g fassende, rein und trocken gehaltene Gläser zu füllen sind“ usw. (Ausführungsbestimmungen zu § 23, unter I, 2.)

Ferner (unter I, 3):

„Es steht dem Empfänger frei, auch seinerseits am Bestimmungsorte Proben von der Sendung unter Beobachtung der unter 2 gegebenen Vorschriften zu nehmen. Die Entnahme dieser Proben hat unmittelbar bei Ankunft der Sendung durch einen Beamten einer der unter Abs. 2 bezeichneten Versuchsanstalten oder einen öffentlichen Handelschemiker oder einen vereideten öffentlich angestellten Probenehmer oder, sofern ein solcher Sachverständiger nicht erreichbar ist, unter Zuziehung eines unbeteiligten einwandfreien, mit diesen Bestimmungen bekanntzumachenden Zeugen zu erfolgen. Feuchte oder beschädigte Säcke sind von der Probenahme auszuschließen. Von der Probe sind zwei rein und trocken gehaltene Gläser zu füllen“ usw.

Seitens der landwirtschaftlichen Kreise bestehen nun Bestrebungen, die auf eine Änderung der eine Zerkleinerung der Stichproben verlangenden Bestimmung gerichtet sind. Der Empfänger soll hiernach künftig nicht daran gebunden sein, die mittels Probestecher entnommene große Probe fein zu zerkleinern. Es soll genügen, sie zu mischen und einen Teil davon für die Kontrollanalyse in die vorgeschriebenen, nur etwa 200 g fassenden Gläser zu füllen.

Das Kalisyndikat hat mich im Herbst 1917 um ein Gutachten über die Frage ersucht, ob eine solche Abänderung zulässig sei.

Nachdem ich mir durch einige Versuche ein Urteil über die Korngröße der von dem Kalisyndikat in den Handel gebrachten Kalidüngesalze und das verschiedene Verhalten der kaliarmen und kalireichen Bestandteile der Mischsalze verschafft hatte, habe ich unter dem 6. Dezember 1917 mich gutachtlich dahin geäußert, daß namentlich mit Rücksicht auf das verschiedenartige Korn und die leichte Entmischbarkeit der sogen. Mischsalze die von der Landwirtschaft gewünschte Abänderung der gesetzlichen Vorschrift keineswegs zulässig erscheine, daß vielmehr die feine Zerkleinerung eine notwendige Vorbedingung sei, um ein richtiges Durchschnittsmuster zu erhalten.

Dieses Gutachten ist von Herrn Professor Dr. Neubauer, dem Vorsitzenden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen, zum Gegenstand heftiger Angriffe gemacht worden. Er hat die Angelegenheit auf der 39. Hauptversamm-

1) Vortrag, gehalten in Halle a. S. am 14. Juni 1919 auf der 5. Mitgliederversammlung. An den Vortrag schloß sich eine Diskussion an, die zugleich mit dem Vortrag in der Zeitschrift „Kali“ 13. Jahrg. 1919, S. 350—352 veröffentlicht ist.

2) Dieser Satz ist nicht im Original, sondern von mir selbst durch Sperrdruck hervorgehoben. (E.)

lung des genannten Verbandes in Oldenburg zur Verhandlung gebracht, und diese Versammlung hat auf seinen Antrag folgende Entschlüsse gefaßt:

1. „In die Ausführungsbestimmungen zum Kaligesetz ist die Forderung eines bestimmten Zerkleinerungsgrades der Kalisalze aufzunehmen. Vorgeschlagen wird, daß die Waren durch ein Rundlochsieb von 3 mm Lochweite ohne Rest und zu 75 % auch durch ein 2 mm-Sieb gehen müssen. Für technisch unvermeidliche Abweichungen von diesen Forderungen ist ein angemessener Spielraum zuzulassen.

2. In der Probenahmenvorschrift ist die jetzt verlangte Zerkleinerung zu verbieten, die Größe der Proben von 200 auf 250 g zu erhöhen und für die Gewinnung dieser Proben aus der großen mittels des Probstechers erhaltenen Probe eine ins einzelne gehende Vorschrift zu geben“.

Da Herr Neubauer diesen Gegenstand einem großen landwirtschaftlichen Verbands unterbreitet und seine Ausführungen in dem Organ dieses Verbandes¹⁾ veröffentlicht hat, so habe ich es für angezeigt gehalten, die Angelegenheit auch in dem Halleschen Verbands zur Verhandlung zu bringen. Ich halte unseren Verband dafür um so geeigneter, als er nicht einseitige Interessen vertritt, sondern sowohl Landwirte als auch Kaliwerke zu seinen Mitgliedern zählt.

Herr Neubauer vermischt zwei verschiedene Fragen miteinander, die durchaus gesondert zu behandeln sind, nämlich erstens die Erörterung einer einwandfreien Probenahme der im Handel befindlichen Kalidüngesalze und zweitens die Wünsche der Landwirtschaft hinsichtlich der Korngröße dieses Materials. Für das von mir zu erstattende Gutachten kam einzig und allein in Betracht, ob von dem vorliegenden Handelsprodukt ein richtiges Durchschnittsmuster ohne Zerkleinern entnommen werden kann. Ob aber der vorhandene Feinheitsgrad der Kalidüngesalze für den Zweck, dem sie dienen sollen, genügt, ist eine andere Frage, die für mich nicht zur Diskussion stand.

Auch in dem heutigen Vortrage will ich mich im wesentlichen auf die erstere Frage beschränken, und hinsichtlich der letztgenannten nur folgendes bemerken: In dem ersten Teil des Neubauerschen, vom Verbands landwirtschaftlicher Versuchsstationen angenommenen Antrages wird die grundsätzliche Forderung aufgestellt, die als Düngemittel in den Handel gebrachten Kalisalze müßten durch ein Sieb von 3 mm Lochweite ohne Rest und wenigstens zu 75 % auch durch ein 2 mm-Sieb gehen. Diese Forderungen finden in dem Gesetze über den Absatz von Kalisalzen und seinen Ausführungsbestimmungen keine Stütze, sie sind neu und müßten daher den Gegenstand besonderer Verhandlungen mit dem Kalisyndikat bilden. Die Gründe, die Neubauer zugunsten einer möglichst weitgehenden Zerkleinerung anführt, weil dadurch eine gleichmäßige Verteilung der Düngesalze auf die Bodenflächen gesichert und eine mögliche Schädigung zarter Pflanzen durch Anätzen vermieden würde, sind meiner persönlichen Meinung nach an sich nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, obwohl sie sich anscheinend nur auf Vermutungen, nicht auf Beweise stützen und diesen Vermutungen die leichte Löslichkeit der Kalisalze in Wasser, durch die eine baldige Verteilung im Boden herbeigeführt werden muß, entgegengehalten werden kann.

Hat aber die Forderung Neubauers innere Berechtigung, so wird sich fragen, ob die Landwirtschaft die vermehrten Kosten der gewünschten weitgehenden Zerkleinerung zu tragen bereit ist, und ferner, ob die Kaliwerke mit ihren jetzigen Einrichtungen überhaupt in der Lage sind, den weitgehenden Wünschen hinsichtlich des Feinheitsgrades zu entsprechen. Ich vermute, daß diese Voraussetzung für eine Anzahl der in Frage kommenden Werke nicht zutrifft.

1) Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen 92, 217 (1919).

Sei dem nun, wie es wolle, ich habe diese Frage hier nicht zu begutachten und muß ihre Verquickung mit der mir vorgelegten, wie eingangs bereits betont, ablehnen. Seit langen Jahren werden Kalirohsalze und Mischsalze unbeanstandet, soviel mir bekannt, in der jetzigen Form geliefert, es handelt sich für mich darum, die richtige Probenahme bei diesen üblichen Handelsprodukten, nicht aber die Berechtigung neuer Wünsche oder Forderungen über den Zerkleinerungsgrad zu prüfen.

Für die chemische Wertbestimmung eines nicht gleichmäßigen Materials ist eine richtige Probenahme das erste und wichtigste Erfordernis. Die sorgfältigste Analyse ist völlig wertlos, wenn sie mit einer Probe ausgeführt wird, die nicht ein richtiges Durchschnittsmuster der zu untersuchenden Ware darstellt. Es ist daher eine jedem Fachmann bekannte Wahrheit, daß die Probenahme ebensoviel Sorgfalt erfordert wie die analytische Arbeit im Laboratorium.

Am schwierigsten ist die Erzielung eines richtigen Durchschnittsmusters bei stückigem Material. Je grobstückiger dieses ist, und je mehr die einzelnen Stücke oder Körner in ihrer Zusammensetzung voneinander abweichen, um so größer muß der Anteil sein, der von dem Ganzen als Probe entnommen wird, um noch in seiner Gesamtheit einen annähernd richtigen Durchschnitt der ursprünglichen Zusammensetzung der Ware darzustellen. Diese erste große Durchschnittsprobe ist, um sie zu reduzieren oder, wie der Fachausdruck lautet, zu „verjüngen“, nach einer in unseren analytischen Lehrbüchern gegebenen Anweisung¹⁾ zunächst zu zerkleinern und sorgfältig zu mischen, bevor ein aliquoter Teil davon als kleineres Durchschnittsmuster entnommen werden darf.

Die für diese Vorschrift maßgebende Überlegung ist folgende: Nimmt man von einem stückigen Material von ungleichmäßiger Zusammensetzung oder von einem Material, das gemischt ist aus groben und feinen Körnern von verschiedenem Gehalt, eine Probe, so ist die Abweichung dieser Probe von der Durchschnittszusammensetzung der gesamten Ware abhängig von ihrer Menge. Die Abweichung wird um so größer sein, je kleiner der aliquote Teil ist, der von dem Ganzen als Probe gezogen wurde. Nehmen wir an, die Gewichtsmenge sei gerade genügend, um die Abweichung vom richtigen Gehalt innerhalb der zulässigen Grenzen zu halten. Wird nun von dieser ersten Probe wieder ein aliquoter Teil entnommen, ohne sie zu zerkleinern, so hat dies, da eine stückige Ware sich nicht zu gleichmäßiger Beschaffenheit mischen läßt, dieselbe Bedeutung, als wenn die erste Probe in viel geringerer, daher ungenügender Menge entnommen worden wäre und nun in ihrer Gesamtheit keinen richtigen Durchschnitt der Ware mehr darstellen kann. Mit der Herabminderung des Gewichtes wird an einer bestimmten Grenze der zulässige Prozentfehler der Abweichung vom Durchschnittsgehalt, der für Kalibestimmungen 0,3% beträgt, überschritten. Daher die Vorschrift, daß mit der Verjüngung einer Probe ihre Zerkleinerung Hand in Hand gehen soll. Der Zerkleinerungsgrad, gemessen durch die Sieblöcher, durch die das Material hindurchgegangen ist, ist also eine Funktion des Gewichtes der zu entnehmenden Probe. Er ist ferner auch eine Funktion der Differenz im Prozentgehalt des reichsten und ärmsten Bestandteiles der Mischung.

Wenn wir auf die Erörterung des vorliegenden besonderen Falles der Kalidüngesalze eingehen, so ließe sich, wie amerikanische Fachleute²⁾ gezeigt haben, die Frage, wie weit die Kalisalze zerkleinert werden müssen, damit eine be-

1) Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. 2, S. 687; Posts Chemisch-technische Analyse, Braunschweig 1909, Bd. II, S. 659/660; Böckmann-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., Bd. I, S. 8—20, Berlin 1899.

2) Siehe Dr. V. Samter, Chemikerzeitung 32, 1209 (1908).

stimmte Gewichtsmenge der Probe entnommen werden kann, ohne den zulässigen Fehler von 0,3% zu überschreiten, rechnerisch behandeln. Dem hat aber für jedes besondere Material die ziemlich schwierige und umständliche experimentelle Bestimmung gewisser Konstanten vorauszugehen.

Einfacher ist der Zweck wohl durch direkte empirische Versuche und analytische Kalibestimmungen zu erreichen.

Aus der Fachliteratur führe ich die Vorschrift von Paul Wagner, der das Kapitel „Handelsdünger“ in Posts Chemisch-technischer Analyse bearbeitet hat, an. Er sagt:

„Bevor man zur Ausführung der Analyse schreitet, ist das auf vorstehend beschriebene Weise (nämlich mit Hilfe des Probestechers) gezogene Durchschnittsmuster weiter vorzubereiten. Ist die Substanz nicht feinpulvrig und gleichmäßig, sondern mit größeren Stücken oder Knollen untermengt, wie es bei Kalisalzen, Ammoniaksalz, Superphosphaten vorkommt, so trennt man die gröberen Teile von den feineren durch Anwendung eines Blechsiebes mit Löchern von 2 mm Durchmesser, zerreibt den Siebrückstand bis zur Feinheit des Siebproduktes und mischt ihn mit diesem auf das sorgfältigste.“

Auch ich habe in meinem dem Kalisyndikat erstatteten Gutachten ein Zerkleinern der Düngesalze bis zum Durchgang durch ein Drahtsieb von höchstens 2 mm Maschenweite für genügend erachtet, um die großen, mit dem Probestecher gezogenen Proben bis auf Durchschnittsmuster von 200 g zu verjüngen. Dabei ist vorausgesetzt, daß die so gewonnene 200 g-Probe weiter zu Pulver zerrieben wird, bevor die verhältnismäßig kleine Einwage für die Analyse davon entnommen wird.

Die vom Kalisyndikat in den Handel gebrachten Kalidüngesalze, um deren Probenahme es sich handelt, sind in ihrer Mehrzahl Mischsalze. Diese werden durch Mischen von Kalirohsalzen — Kainit, Hartsalz oder Sylvinit — mit Fabrikaten, z. B. Chlorkalium, hergestellt (§ 1 Absatz 1 c des Verkaufsvertrages des Kalisyndikates). Während die Rohsalze (Kalisalze der Gruppe II nach § 12 des Verkaufsvertrages) 12 bis 15 vom Hundert Kali oder noch weniger enthalten, entspricht reines Chlorkalium 63,5 vom Hundert und die gewöhnliche 80proz. Handelsware „Chlorkalium“ etwa 50% Kali. Der Kaligehalt des Chlorkaliums ist also etwa der vierfache von dem der Kalirohsalze. Durch Mischung dieser beiden Bestandteile in verschiedenen Verhältnissen werden Düngesalze erhalten, deren Kaligehalt je nach der Sorte zwischen 20 und 42 vom Hundert liegt.

Die Probenahme hat nach gesetzlicher Vorschrift so zu erfolgen, daß auf je 500 kg eine Probe mit dem Probestecher entnommen wird. Da dieser durchschnittlich 265 g Kalidüngesalz faßt, so beträgt die Gesamtprobe für 100 dz 5,3 kg, d. i. nur der 1900. Teil des ganzen (0,053%). Wird von dieser ersten Probe ohne Zerkleinerung ein Anteil von 200 g, d. h. wieder nur etwa der 26. Teil, herausgenommen, so beträgt diese zweite Probe nur noch den 50000. Teil (0,002%) des Ganzen. Dieser kleine Teil kann um so weniger als richtiger Durchschnitt gelten, je verschiedenartiger das Korn und der Kaligehalt der Einzelbestandteile ist, aus denen das Düngesalz sich zusammensetzt.

Über die Korngröße einiger im Handel befindlicher Kalidüngesalze gibt die Zusammenstellung der Tafel I Auskunft. Die Untersuchung der mit dem Probestecher aus versandfertiger Ware gezogenen Muster, die mir auf meine Bitte von der Gewerkschaft „Glückauf“ in Sondershausen, den Staatlichen Berginspektionen Bleicherode, Staßfurt und Vienenburg, den Kaliwerken Salzdettfurth und der Gewerkschaft Salzmünde übersandt worden sind, habe ich selbst in der Weise ausgeführt, daß die erhaltenen Stichproben, im Gewicht von meistens ca. 2 kg, der Reihe nach durch vier Drahtsiebe mit quadratischen Löchern von 5 mm, 3 mm, 2 mm und 1 mm abgeseibt und die Siebrückstände gewogen wurden.

Das 16 proz. Rohsalz „Glückauf“ ist nach einer Bestimmung des Herrn Generaldirektor Dr. Feit, die Kainitproben 1 bis 3 nach Bestimmungen von Herrn Professor Neubauer in die Tabelle aufgenommen, wobei ich bemerke, daß Neubauer Rundlochsiebe verwendet, deren Löcher einen etwas kleineren Querschnitt besitzen als die gleichnamigen quadratischen.

Die Siebrückstände sind in Prozenten des Gesamtusters aufgeführt, so zwar, daß z. B. von dem 40 proz. Kalidüngesalz Bleicherode 3% auf dem 5 mm-Sieb zurückblieben, 6,7% auf dem 3 mm-Sieb, 17,3% auf dem 2 mm-Sieb, 23,6% auf dem 1 mm-Sieb, während 49,3% als Feines durch das 1 mm-Sieb hindurchfielen.

Tafel I.

Korngröße einiger Muster von Kalimischsalzen, Kalirohsalz und Chlorkalium.

	Siebrückstand in Prozenten des Gesamtusters					
	über 5 mm %	über 3 mm %	über 2 mm %	über 1 1/2 mm %	über 1 mm %	Feines %
40 % Düngesalz Glückauf . . .	2,5	2,7	4,5	—	10,2	80,0
40 " " Bleicherode . . .	3,0	6,7	17,3	—	23,6	49,3
40 " " Salzdetfurth . . .	0,1	0,6	4,5	—	18,3	76,5
40 " " Salzmünde . . .	—	—	6,3	—	17,7	76,0
16 " Rohsalz Glückauf . . .	—	12,3	—	23,5	—	64,2
(nach Dr. Feit)						
Kainit 1 (nach Prof. Neubauer) .	18,6	24,4	11,8	—	17,0	28,2
" 2 " " " " . . .	16,0	18,1	12,9	—	20,1	32,9
" 3 " " " " . . .	46,8	14,2	8,2	—	18,9	11,9
(Rundlochsiebe)						
Chlorkalium aus Carnallit . . .	—	—	1,9	—	9,4	88,7
(Berginspektion Staßfurt)						
Chlorkalium aus Sylvinit . . .	—	0,7	9,9	—	39,6	49,8
(Berginspektion Vienenburg)						

Man erkennt aus der Tafel, daß die Rohsalze verhältnismäßig viel grobe Stücke enthalten; die Kainitproben, die Prof. Neubauer untersucht hat, enthalten auf 100 g 18,6, 16 und 46,8 Teile, die nicht durch das 5 mm-Sieb fallen, und nur 28,2%, 32,9% bzw. 11,9% Feines. Hingegen ist der hochprozentige Bestandteil der meisten Mischsalze, das Chlorkalium, verhältnismäßig fein, wobei allerdings ein bemerkenswerter Unterschied je nach Herstellung des Chlorkaliums besteht. Das Chlorkalium aus Sylvinit fällt grobkörniger aus als Chlorkalium aus Carnallit, wie man daraus erkennt, daß das Chlorkalium aus Sylvinit nur 50% Feines enthält, das Chlorkalium aus Carnallit hingegen 89% Feines. Besonders wenn das Chlorkalium auf kaltem Wege durch Zersetzen von Carnallit-rohsalzen mit wässrigen Laugen gewonnen ist, fällt es sehr fein, in mikroskopisch kleinen Kristallen aus. So hergestelltes Chlorkalium dient sehr häufig zum Mischen mit Rohsalzen, um auf diese Weise die höherprozentigen Düngesalze zu gewinnen.

Wenn man nun die Siebrückstände solcher Mischsalze analysiert, so findet man im Kaligehalt naturgemäß große Unterschiede. Auf Tafel II sind in den drei letzten Horizontalreihen die Kaligehalte des Groben, Mittelfeinen und Feinen für drei gesiebte Mischsalze verzeichnet. Der Kaligehalt betrug z. B. bei dem 40 proz. Düngesalz „Glückauf“ für den Siebrückstand des 5 mm-Siebes 10,9%, für den Siebrückstand des 2 mm-Siebes 19,9% und für den durch das 1 mm-Sieb gefallenen Anteil 46,4% Kali. Das sind ganz enorme Unterschiede, und

Ähnliches hat Herr Generaldirektor Dr. Feit gefunden, als er verschiedene Mischsalze durch Absieben in 3 Teile zerlegte: Grobes, über 3 mm Korngröße, Mittelfeines, zwischen 1½ und 3 mm Korngröße und Feines, unter 1½ mm Korngröße. Ich gebe die von ihm gefundenen Zahlen mit seiner Erlaubnis in Tafel III wieder. Beim 40er Düngesalz von Salzdetfurth, einem Gemisch aus Rohsalz und Chlorkalium, fand er eine Steigerung im Kaligehalt des Groben zum Feinen

Tafel II.

Analysen einiger Kalimischsalze, ihrer Siebrückstände und der künstlich entmischten Proben.

	40 % Düngesalz Glückauf aus sylv. Rohsalz und Chlorkalium % K ₂ O	40 % Düngesalz Bleicherode aus Rohsalz und Chlorkalium % K ₂ O	40 % Düngesalz Salzdetfurth aus Rohsalz und Chlorkalium % K ₂ O
Durchschnittsgehalt	40,4	42,6	40,6
Ohne Zerkleinerung entnommen:			
Probe a	35,8	42,2	—
" b	42,6	43,0	—
" c	41,2	42,8	—
Künstlich entmischt:			
„Spitze“	41,7	40,8	42,8
„Rand“	35,6	41,7	36,5
Siebrückstände:			
über 5 mm	10,9	36,9	—
" 2 mm	19,9	44,0	31,9
" 1 mm	—	—	35,5
unter 1 mm	46,4	42,5	43,0

Tafel III.

Künstliche Entmischung von Kalidüngesalzen nach Versuchen von Herrn Generaldirektor Dr. Feit.

a) Rohsalz von Sondershausen:

(Gemisch von Sylvinit und Carnallit)

Gesamtprobe	16,0 % K ₂ O
222 g = 12,3 % grobes	8,5 " "
423 g = 23,5 % mittelfeines	13,1 " "
1153 g = 64,2 % feines	19,3 " "
Spitze	18,6 " "
Rand	12,0 " "

b) 40er Düngesalz von Bleicherode:

(Gemisch von Rohsalz mit Chlorkalium aus Sylvinit)

Gesamtprobe	40,4 % K ₂ O
325 g = 23,2 % grobes	31,3 " "
321 g = 23,0 % mittelfeines	43,1 " "
759 g = 53,8 % feines	42,7 " "
Spitze	40,7 " "
Rand	33,4 " "

c) 40er Düngesalz von Salzdetfurth:

(Gemisch von Rohsalz und Chlorkalium, letzteres aus Sylvinit und Carnallit hergestellt)

Gesamtprobe	42,6 % K ₂ O
95 g = 7,1 % grobes	31,1 " "
330 g = 24,6 % mittelfeines	38,9 " "
915 g = 68,3 % feines	45,5 " "
Spitze	45,1 " "
Rand	37,2 " "

von 31,1%, 38,9% und 45,5% K_2O und auch bei dem 16proz. Rohsalz von Sondershausen, einem Gemisch von Sylvinit und Carnallit, erwiesen sich die groben Bestandteile viel kaliärmer als die feinen. Sowohl Carnallit wie der Sylvinit des Südharnes mahlen sich in diesem Sinne, da der Sylvinit im Sylvinit leichter zerreiblich ist als Steinsalz, Anhydrit und Kieserit.

Allerdings kann es auch vorkommen, daß die gröberen Teile der im Fabrikationsbetriebe hergestellten Kalidüngesalze höherprozentig sind als die feinen, z. B. wenn weicher Carnallit von 9% Kaligehalt mit schwer zu zerkleinerndem, sich beim Mahlen nicht entmischendem Hartsalz von 17% K_2O gemischt wird. Das sind aber Ausnahmen, im allgemeinen hat der gröbere Bestandteil den niedrigeren Prozentgehalt. Dies gilt sowohl von vielen Rohsalzen, wie dem Carnallit und manchen Sylviniten, als namentlich von den fabrikmäßig hergestellten Mischungen aus Rohsalzen und Chlorkalium.

Von besonderer Bedeutung für die uns hier beschäftigende Aufgabe der Probenahme ist die leichte Entmischbarkeit. Bei der so verschiedenen Korngröße ist eine wirklich gleichmäßige Mischung der Bestandteile ausgeschlossen. Bei jeder Bewegung der Masse, bei jedem Schütteln oder Rühren muß eine Entmischung eintreten, die noch begünstigt wird durch das verschiedene spezifische Gewicht.¹⁾ Vornehmlich rollen auf jeder geneigten Fläche die groben Körner vor.

Die leichte Entmischbarkeit läßt sich sehr einfach durch ein von Neubauer selbst angegebenes Verfahren zeigen, wenn man die Gesamtprobe durch einen Trichter mit weitem Stiel 25 cm hoch auf eine horizontale Fläche schüttet. Trennt man von dem entstandenen Kegel die Spitze durch einen horizontalen Schnitt ab und einen Teil des unteren Randes durch einen vertikalen Schnitt, so findet man an der Spitze die feinen Körnchen angehäuft, während die groben Körner auf dem Mantel des Kegels herunterrollen und sich am Rande anhäufen. Bei einem Unterschied im Kaligehalt der feinen und groben Teile muß auch die Analyse von „Spitze“ und „Rand“ verschieden ausfallen. Dies zeigen die Analysen der Tafel II bei dem 40er Düngesalz „Glückauf“ und 40er Düngesalz „Salzdetfurth“, für die der Unterschied der aus „Spitze“ und „Rand“ entnommenen Proben (je $\frac{1}{20}$ des ganzen Kegels) im Kaligehalt mehr als 6% beträgt. Die Spitze hat den höheren Kaligehalt, da die feinsten Teile die kalireichsten sind.

Anders liegt der Fall bei dem 40er Düngesalz Bleicherode. Hier ist ein aus Sylvinit gewonnenes, daher grobkristallinisches und wahrscheinlich ungemahltes Chlorkalium mit Rohsalz gemischt. Den höchsten Kaligehalt hat hier, wie die Analyse der Siebrückstände zeigt, nicht das feinste Pulver unter 1 mm, sondern die mittelfeinen Körner. Infolgedessen sind Rand und Spitze hier nur um 0,9% im Kaligehalt unterschieden, und die Spitze hat hier sogar den niedrigeren Gehalt. Dies kann also vorkommen, ist aber als Ausnahme zu betrachten. Bei den drei Versuchen von Herrn Dr. Feit (Tafel III) finden wir wieder sehr starke Differenzen zwischen Spitze und Rand von 6,6 bis 7,9% und die Spitze hat stets den höheren Kaligehalt.

Es liegt nun auf der Hand, daß erhebliche Fehler in der Bestimmung des Durchschnittsgehaltes immer zu erwarten sind, wenn grobe und feine Körner von sehr verschiedenem Kaligehalt nicht genau in dem ursprünglichen Verhältnis in die verjüngte Probe gelangen. Dieses ursprüngliche Verhältnis ist aber keineswegs gewährleistet durch die Art, wie Neubauer ohne Zerkleinerung die Proben für die Gläser genommen zu wissen wünscht. Ich habe nach seiner Vorschrift²⁾

1) Vgl. E. Juon, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1904, S. 1545.

2) Landwirtschaftliche Versuchsstationen 92, S. 230 (1919).

von den Düngesalzen „Glückauf“ und „Bleicherode“ je drei Durchschnittsproben genommen. Das gut durchgemischte, aber unzerkleinerte Material wurde auf glattem Papier zu einer quadratischen Schicht von $\frac{1}{2}$ m Seitenlänge und überall gleichmäßiger Höhe ausgebreitet und durch Hineinstecken mit der Spitze eines steilgerichteten Löffels bis auf den Boden eine kleine Substanzmenge nach der anderen ausgehoben und zu einem Durchschnittsmuster vereinigt, bis dieses 4,7 % der Probe betrug. Diese Menge entspricht 250 g von 5,3 kg, der nach gesetzlicher Vorschrift aus 100 dz mit dem Probestecher entnommenen großen Probe.

Bei der Verjüngung in der beschriebenen, von Neubauer vorgeschlagenen Weise, ohne vorhergehende Zerkleinerung, ergibt sich sofort eine Schwierigkeit. Auf der Oberfläche der in der Höhe gleichmäßigen Schicht liegen gröbere Stücke Kalisalz, ebenso sind solche am Rande heruntergerollt. Soll man diese größeren Stücke beim Einstechen mit dem Löffel vermeiden, oder soll man sie mitnehmen? — Wieviel man von diesen Stücken für die Durchschnittsprobe mitnimmt, bleibt offenbar subjektivem Ermessen überlassen. Ich habe ein Probe (a) mit leichter Begünstigung der obenauf liegenden groben Körner, eine zweite Probe (b) mit leichter Begünstigung des auf der Schichtfläche liegenden feinen Kornes entnommen. In beiden Fällen waren aber, wie es Neubauer anordnet, die ausgehobenen kleinen Trichter über die ganze Fläche verteilt. Eine dritte Durchschnittsprobe (c) wurde blind, d. h. ohne auf die Fläche hinzusehen, mit dem Löffel entnommen.

Die Proben a, b, c wurden dann, jede für sich, zu feinstem Pulver zerrieben und analysiert. Das Ergebnis ist in Tafel II verzeichnet. An dem Düngesalz „Glückauf“ ersieht man, zu wie großen Differenzen die Neubauersche Probenahme ohne Zerkleinerung führen kann, denn die von demselben Material entnommenen angeblichen Durchschnittsproben ergaben für a den Kaligehalt 35,8%, für b 42,6%, für c 41,2%, während der richtige Wert 40,4% beträgt. Der Unterschied zwischen dem niedrigsten und höchsten der gefundenen Werte ist ähnlich dem zwischen Spitze und Rand. Dies ist auch nicht verwunderlich, da die Differenz im Kaligehalt zwischen den größten Stücken und feinsten Körnern noch viel größer, nämlich 10,9% und 46,4% K_2O ist. Bei dieser Verschiedenheit ist es von erheblichem Einfluß, wieviele von den groben Stücken in die Probe gelangen. Dies ist aber dem Zufall und hinsichtlich der obenauf liegenden Stücke einem willkürlich sich betätigenden subjektiven Ermessen anheimgegeben.

Wenn bei der künstlichen Entmischung mittels des Trichters bei diesem Düngesalz die Verschiedenheit zwischen „Spitze“ (41,7%) und Rand (36,6%) nicht noch weit größer ist, so liegt dies daran, daß die größeren Stücke des sylvinischen Rohsalzes vielfach von flacher Form sind und daher trotz ihrer Schwere teilweise auf der Spitze des Kegels liegen bleiben und nicht herunterrollen.

Viel geringer als bei der Probe „Glückauf“ sind die Schwankungen der Durchschnittsmuster a, b und c bei dem Düngesalz „Bleicherode“. Dies liegt an dem bereits erörterten Grunde, der auch den Unterschied zwischen Spitze und Rand infolge der Verwendung eines grobkristallinischen Chlorkaliums bei der von mir untersuchten Probe verhältnismäßig klein erscheinen läßt.¹⁾ Immerhin ist auch hier noch ein Unterschied zwischen Spitze und Rand von 0,9% und ein Unterschied der Durchschnittsmuster a und b von 0,8% im Kaligehalt vorhanden, die Übereinstimmung also unbefriedigend.

¹⁾ Dr. Feits Probe des Bleicheröder Düngesalzes ist zu anderer Zeit von dem Kaliwerk bezogen und zeigt einen weit höheren Prozentgehalt an groben kaliarmen Bestandteilen als die von mir untersuchte Probe. Daraus erklärt sich die von ihm gefundene große Differenz im Kaligehalt von Spitze und Rand (Tafel III).

Das Düngesalz „Salzdetfurth“ zeigt wieder die bei den Mischsalzen aus Rohsalz und Chlorkalium gewöhnliche Beschaffenheit: Die groben Teile sind weit kaliärmer als die feinen, und der Kaligehalt steigt stufenweise mit der Feinheit der Körner von 31,9% bis zu 43%. Dementsprechend hat man große Gehaltsunterschiede bei der künstlichen Entmischung. Die in der „Spitze“ angehäuften feineren Körner wiesen 42,8% K_2O auf, die am Rande angehäuften gröberen Körner nur 36,5% K_2O . Verschiedene Durchschnittsproben habe ich von diesem Salz nicht genommen. Eine befriedigende Übereinstimmung kann hier ohne Zerkleinerung ebensowenig erwartet werden wie bei dem Düngesalz „Glückauf“.

Wenn ich aus vorstehend beschriebenen Versuchen die Schlußfolgerungen ziehe, so muß festgestellt werden, daß eine Abänderung der gesetzlichen Vorschrift im Sinne von Nr. 2 der Neubauerschen EntschlieÙung, durch die eine Zerkleinerung bei der Probenahme nicht nur nicht gefordert, sondern sogar verboten werden soll, keineswegs zulässig erscheint.

Die jetzt geltende Vorschrift entspricht vielmehr den anerkannten analytischen Grundsätzen. Nach ihnen muß mit der Verjüngung der von der ungleichmäßigen Ware entnommenen großen Stichproben bis auf die verhältnismäßig kleine Einwage für die Analyse eine zunehmende Verfeinerung Hand in Hand gehen. Die gesetzliche Vorschrift der Probenahme ist gleichzeitig die erste Vorbereitung zur Analyse; würde daraus das feine Zerkleinern gestrichen, so verschwindet es ganz aus der vorgeschriebenen Vorbereitung, und es würde dann ohne Verletzung der Ausführungsbestimmung statthaft sein, einfach einige größere Stücke der Kalisalze herauszunehmen und als Einwage der Analyse zu benutzen. Denn durch Mischen allein, ohne Zerkleinerung, ändern sich diese Stücke ja nicht in ihrem Kaligehalt, und ein feines Zerkleinern für die Analyse ist dann überhaupt nicht mehr vorgeschrieben.

Man sieht, zu welchen Ungereimtheiten die Forderung Neubauers, die Zerkleinerung zu „verbieten“, führt.

Welche Gründe werden nun von ihm zugunsten dieser Forderung angeführt? Er sagt, die Zerkleinerung bei der Probenahme durch den Empfänger mache nicht geringe Schwierigkeit und könne daher oft nur unvollkommen durchgeführt werden. Die gesetzliche Vorschrift, die durch den Probestecher gewonnene Menge auf trockener und reiner Unterlage fein zu zerkleinern, sei mit den gewöhnlichen, bei einer Probenahme leicht zu beschaffenden Gerätschaften nicht auszuführen, da man dazu einer Reibschale und eines Siebes oder einer Mühle bedürfe. Das Zerreiben halte lange auf, es könne sich auch bei ungünstiger Witterung der Feuchtigkeitsgehalt ändern, es könnten Teile durch Verspritzen verloren gehen, und es sei bei nicht sorgsamer Reinigung der Geräte möglich, daß durch Salzreste von der vorhergehenden Probenahme Fehler entstehen. Endlich erfolge sowohl beim Sieben als beim Mahlen eine starke Entmischung, die nur durch gründliches Durcharbeiten wieder aufzuheben sei. Alle diese Gründe sprächen dafür, die Zerkleinerung bei der Probenahme nicht wie bisher zu fordern, sondern zu verbieten.

Diese Gründe muten eigenartig an. Etwa so, als wollte man die Anwendung einer guten analytischen Methode verbieten, weil ein unerfahrener oder fahrlässiger Analytiker durch Verspritzen der Lösung oder durch Gebrauch schmutziger GefäÙe ein unbefriedigendes Ergebnis erzielt. Selbstverständlich sind zum Zerkleinern auch Zerkleinerungsgerätschaften erforderlich, die eben beschafft werden müssen. Ebenso ist ein sorgfältiges Durchmischen der durch Sieben entmischten Probe eine selbstverständliche Vorbedingung für die Entnahme von Teilproben, wenn sie Durchschnittsmuster darstellen sollen.

Die Fehlerquellen, die nach Neubauer die Zerkleinerung der großen Proben in sich birgt, wie Wasseraufnahme bei ungünstiger Witterung, Verspritzen des

Materials, mangelnde Sorgfalt beim gründlichen Durchmischen und bei der Reinigung der Geräte, fallen nicht dem Verfahren zur Last, sondern dem ungeeigneten Ort und einer nicht sachgemäßen Behandlung. Ich will noch eine solche Fehlerquelle hinzufügen, die Herr Neubauer verschweigt, obwohl sie vielleicht die allerwichtigste ist: Das persönliche Interesse an einem bestimmten Analysenresultat. Es ist ein Mißstand, daß zwar auf den Kaliwerken die Probenahme durch einen vereideten, öffentlich angestellten Probenehmer zu erfolgen hat, der Empfänger hingegen, sofern ein Sachverständiger nicht erreichbar ist, nach den Ausführungsbestimmungen die Probe unter Zuziehung eines unbeteiligten, aber nicht sachverständigen Zeugen bewirken darf. Da dies gestattet ist, wird es die Regel bilden.

Hierin liegt ein grundsätzlicher Fehler. Die Probenahme sollte nicht durch Laien erfolgen, die der Bedeutung dieser Maßnahme für die Richtigkeit der Analyse nicht das erforderliche Verständnis entgegenbringen können. Am wenigsten aber durch solche, die an einem bestimmten Analysenresultat persönlich interessiert sind. Von der Uneigennützigkeit des Käufers, der weiß, daß die groben Teile der Mischsalze in der Regel die kaliärmeren sind, — und dies wird sehr vielen bekannt sein, — ist es zu viel verlangt, daß er das Probeziehen mit objektiver Sachlichkeit ausführt. Die oft nur unvollkommene Durchführung der gesetzlich vorgeschriebenen Probenahme, von der Neubauer spricht, mag wohl zuweilen darin bestehen, daß, wenn das Düngesalz am Bestimmungsort oberflächlich etwas entmischt ankommt, nach Öffnen des Wagens einfach von den der Türe zunächst am Boden liegenden groben Körnern, die während des Transportes heruntergerollt sind, einige Hände voll genommen und als Proben in die vorgeschriebenen Gläser gefüllt werden.

Angenommen aber, der Probestecher wird ordnungsmäßig benutzt, dann können aus der großen Stichprobe beim Unterlassen der Zerkleinerung immer noch kaliärmere oder reichere „Durchschnittsmuster“ nach Belieben entnommen werden, ohne daß es ein daneben stehender Zeuge merkt, und auch ohne daß der Probenehmer selbst sich dessen klar bewußt ist.

Ich stimme deshalb mit Herrn Neubauer durchaus darin überein, daß sehr bedenkliche Fehlerquellen persönlicher und örtlicher Art der Probenahme am Bestimmungsorte anhaften. Der logische Schluß, der daraus gezogen werden sollte, ist aber nicht der, daß deswegen dem Verfahren der Probenahme Gewalt angetan und durch Weglassung der Zerkleinerung auf einen bewährten analytischen Grundsatz zur Vorbereitung des Durchschnittsmusters verzichtet werden darf. Vielmehr besteht die richtige Folgerung darin, daß die Vorbereitung der Probe tunlichst von der ungeeigneten Stelle an eine geeignete zu verlegen ist.

Soll die Empfängerprobe durchaus aufrecht erhalten bleiben, so müßte die ganze, am Bestimmungsort mit dem Probestecher gezogene Probe den Fachstellen übersandt und hier in vorschriftsmäßiger Weise die Zerkleinerung und Verjüngung vorgenommen werden. Besser wäre es, auf die Probenahme am Bestimmungsorte ganz zu verzichten, hingegen die Anstellung von Reichsbeamten herbeizuführen, die auf den Werken von der verladenen Ware die vorgeschriebenen Proben ziehen und sie versiegelt den Fachstellen zur Untersuchung übermitteln. Die Kontrolle der Analysen bliebe dabei wie bisher den landwirtschaftlichen Versuchsstationen oder öffentlich angestellten Chemikern überlassen.

Eine solche Maßnahme würde meines Erachtens im Interesse der Kaliindustrie wie im Interesse der deutschen Landwirtschaft liegen. Streitigkeiten würden dann vermieden, die ihre Ursache hauptsächlich in unsachgemäßer Probenahme haben. Denn die Methode der Kalibestimmung an sich ist genau und wird nur in seltenen Fällen zu erheblichen Differenzen führen.