

A n h a n g.

I.

Die im Handel vorkommenden Düngstoffe.

Zu den im Handel vorkommenden Düngstoffen gehören wesentlich die verschiedenen Sorten von Guano, das Knochenmehl, der saure phosphorsaure Kalk (sogenanntes Superphosphat) und die Kalidüngsalze (Abraumsalz). Diese Substanzen, deren Zusammensetzung und Mischung je nach dem Ursprunge und der Gewinnungsweise sehr grosse Abweichungen darbieten, deren Werth als Düngmittel somit auch sehr mannigfaltigen Schwankungen unterliegt, sollen im Nachstehenden vom chemisch-analytischen Standpunkte aus näher besprochen werden.

I. Guano.

Mit dem Namen Guano (vom alten peruanischen Worte Huanu, Mist, abstammend) bezeichnete man ursprünglich die auf den peruanischen Küsteninseln (besonders den Chinchainseln) aufgehäuften Ueberreste von Excrementen der dort in ungeheurer Anzahl hausenden Seevögel. Später ist aber der gleiche Name auch auf Ablagerungen ähnlichen Ursprungs, welche auf verschiedenen südlicher und auch nördlicher gelegenen Inseln der amerikanischen Küsten, mehreren Coralleninseln des stillen Oceans und ebenso auf an der Westküste Afrikas gelegenen Inseln (Ichaböe) aufgefunden wurden, übertragen worden. Dieser Guano, dessen Lagerstätten häufigen und starken Regengüssen, auch Ueberfluthungen ausgesetzt sind, wodurch die in Wasser löslichen Gemengtheile allmählig ausgelaugt worden sind, weicht aber in der Mischung bedeutend ab von dem in fast regenlosen Regionen vorkommenden peruanischen Guano. Während letzterer in vollkommen trockenem Zustande 36 % und darüber an in Wasser löslichen und an stickstoffhaltigen Substanzen (wesentlich Ammonsalze und Harnsäure) enthält, fehlen solche in dem andern fast ganz. Zu diesen durch Einwirkung des Wassers mehr oder weniger veränderten Guanosorten gehören der chilenische, patagonische und columbische Guano, ferner der Saldanha-, Ichaböe- und Bakerguano, unter welchem letztern Namen (von den Bakerinseln abgeleitet) wohl auch der grössere Theil dieser stickstoffarmen oder stickstofflosen Guanosorten im Handel begriffen werden. Sie werden nicht unmittelbar als Düngmittel angewandt, sondern wegen ihres reichen Gehalts an leicht aufschliessbaren phosphorsauren Erdsalzen (der echte Bakerguano enthält durchschnittlich nahehin 75—80 % phosphorsauren Kalk, wovon die Hälfte Phosphorsäure) zur Darstellung sogenannten

Abstammung und Beschaffenheit der verschiedenen Guanosorten.

Superphosphats oder aufgeschlossenen Bakerguanos benutzt. Der ächte peruanische Guano dagegen dient mehrentheils unmittelbar als Düngmittel. Seine Wirksamkeit in dieser Beziehung wird hauptsächlich durch den hohen Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen (Ammonsalze, Harnsäure, Guanin und s. w.) und gleichzeitig auch an Phosphorsäure (in Verbindung mit Kalk, Magnesia, Natron und Ammon) bedingt. Keine von beiden Guanosorten bietet aber ein sich gleichbleibendes äusseres Ansehen, noch sonst constante äussere Merkmale dar, aus den mit einiger Sicherheit unmittelbar auf die Höhe des in der That sehr schwankenden Betrags genannter wirksamer Gemengtheile geschlossen werden könnte. Ausserdem ist auch nicht ausser Acht zu lassen, dass die eine sowie die andere Guanosorte, besonders aber der peruanische, dessen Lagerstätten immer mehr der Erschöpfung sich nähern, im Handel sehr häufig verfälscht, d. h. mit geringwerthigen, wohl auch ganz werthlosen Zuthaten gemengt, vorkommen. Ueber alle diese Verhältnisse können aber zunächst nur chemische Prüfungen sichern Aufschluss gewähren.

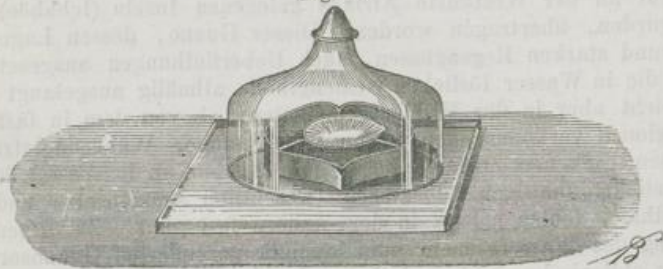
Peruguano.

A. Der ächte peruanische Guano erscheint gewöhnlich in Gestalt einer mehr oder weniger grobkörnigen Masse von blassgelber bis brauner Farbe, je nach dem Trockenheitszustande, zahlreiche zwischen den Fingern zerdrückbare weissliche Concremente einschliessend. Der Geruch ist eigenthümlich, urinös; der Geschmack scharf und salzig. Der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit beträgt zwischen 10 und 15%, bei absichtlicher Befeuhtung aber wohl 20% und noch darüber.

Bestimmung
des Gehalts
an Feuchtig-
keit.

Behufs genauer Feststellung sowohl dieses als auch der später erörterten Verhältnisse wird von der fraglichen und vorgängig gleichmässig gemischten Guanoprobe eine beliebige Menge (30—50 Grmm.) entnommen, in einem Porzellanmörser fein zerrieben und in ein verschliessbares Glas gethan. Hiervon werden nun zunächst zum Zwecke der Bestimmung der Feuchtigkeit 5 Grmm. in einem tarirten flachen Platinschälchen (in dessen Ermangelung kann auch ein ähnliches Schälchen aus dünnem Eisenblech benutzt werden) abgewogen, darin möglichst ausgebreitet, das Schälchen durch längere Zeit unter einer Glasglocke über conc. Schwefelsäure (Fig. 28)* verharren gelassen und dann nach vollständiger Austrocknung von Neuem gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte an hygroskopischer

Fig. 28.



Feuchtigkeit in 5 Grmm. Guano und giebt mit 20 multiplicirt den procentischen Gehalt, welcher, wie bereits erwähnt, höchstens 15% betragen darf. — Wenn der Guano kohlen saures Ammon enthält, kommt allerdings ein Antheil des Gewichtsverlustes auf Rechnung dieses letztern. Doch ist solcher Gehalt immer sehr gering, und es rührt der ammoniakalische Geruch, welchen grössere Massen von Peruguano in feuchter Luft ausgeben, weniger von bereits vorhandenem, als von durch Verwesung der Harnsäure und sonstigen stickstoffhaltigen Gemengtheilen fortdauernd sich erzeugendem kohlen sauren Ammon her.

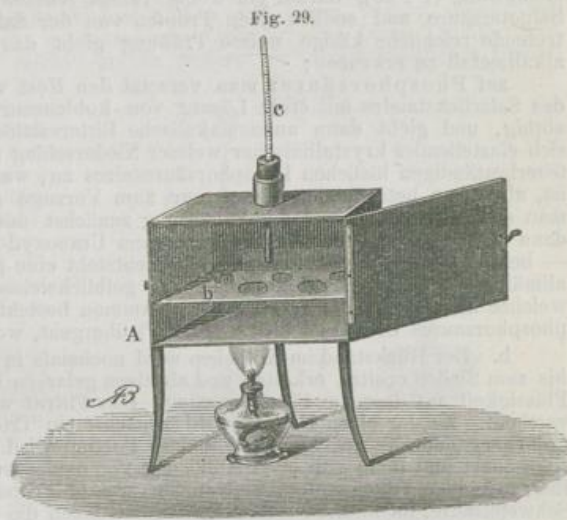
*) In diesem und noch anderen ähnlichen Fällen, so behufs der Austrocknung der Filter nebst Inhalt im Luftbade innerhalb bestimmter Temperaturen, benutzt man sehr zweckmässig einen Austrocknungsapparat, wie ihn Fig. 29 darstellt. Auf und in die Oeffnungen der Platte b werden die Schälchen und Trichter gestellt, und mittelst des Thermometers c wird die Temperatur regulirt.

Beim Erhitzen an der Luft wird ächter Peruguano zunächst schwarz, giebt weisse ammoniakalische Dämpfe aus, verbrennt bei gesteigerter Hitze mit schwacher Flamme und hinterlässt endlich eine graulichweisse Asche, welche bei gutem Guano zwischen 30 und 35 % beträgt. Eine röthlichbräunliche Färbung der Asche würde auf eisenschüssige Beimengungen, z. B. lehmige Erde, hinweisen.

Bestimmung
der ver-
brennlichen
Theile.

Zur Ausführung dieser Probe (Einäscherung) kann der im Vorhergehenden gewonnene trockene Rückstand benutzt werden, indem man zu diesem Behufe die

Schaale nebst Inhalt über der Gaslampe oder über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge allmählig bis zum beginnenden Glühen, unter zuweiligem Umrühren mit einem Platin- oder Eisendraht, erhitzt, damit fortführt, bis der Rückstand vollkommen eingäschert ist, dann erkalten lässt und die Schaale von Neuem wägt. Der neue Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte des fraglichen Guanos an verbrennlichen und flüchtigen Gemengtheilen, mit Ausnahme des Wassers. Das Gewicht des Rückstandes ergiebt den Gehalt von 5 Grmm. desselben an mineralischen Stoffen (Aschebestandtheile) und mit 20 multiplicirt den procentischen Gehalt, welcher letztere, wenn über 33 % betragend, auf eine geschehene Vermengung mit geringwerthigen feuerbeständigen Substanzen (Glaubersalz, Kochsalz, Gyps, gemahlener Kalkstein, Sand und wohl auch Bakerguano) hinweisen würde. Doch könnte möglicher Weise eine derartige Verfälschung durch eine zweite anderer Art, d. h. durch eine Zumischung werthloser verbrennlicher Substanzen (Torfstaub, vermodertes Holz), ausgeglichen sein, daher jedenfalls eine nähere Untersuchung der Asche zu empfehlen ist. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen.



Prüfung
der Asche.

a. Man giebt die Asche in ein tarirtes kleines Kölbchen, übergiesst mit dem fünffachen Gewichte reinen Wassers, erhitzt bis zum Kochen, lässt erkalten und absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit behutsam auf ein kleines tarirtes Filter, lässt in ein tarirtes kleines Becherglas abfließen und wiederholt mit dem Rückstande dieselbe Operation noch einmal. Man lässt hierauf das Filtrat zur Trockene verdunsten und wägt dann das Glas von Neuem — die Gewichtszunahme ergiebt den Gehalt von 5 Grmm. des geprüften Guanos an in Wasser reichlich löslichen feuerbeständigen Salzen. Man prüft diesen Rückstand ferner

auf Natron: man bringt etwas davon auf dem Oehre des Platindrahts in die Flamme einer einfachen Weingeistlampe oder bläst die Flamme mit dem Löthrohr darauf — eine gelbe Färbung der Flamme giebt das Vorhandensein eines Natriumsalzes zu erkennen;

Prüfung
der
Guanoasche.

auf Kali: wenn bei der vorbergehenden Prüfung die Flamme nicht gelb, sondern violett gefärbt erscheint, so geht hieraus das alleinige Vorhandensein oder doch das starke Vorherrschen von Kaliumsalz hervor. Um jedoch, wenn die erstere Reaction eingetreten, zu erkennen, ob gleichzeitig mit dem Natriumsalze auch Kaliumgehalt vorhanden ist, nimmt man den salzigen Rückstand mit der 10fachen Menge reinen Wassers auf, giebt von dieser Lösung einen Tropfen auf ein Uhrglas und fügt dazu mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirter (1 : 10) Platinchloridlösung — eine sofort oder nach kurzer Weile eintretende Trübung und Bildung eines gelben krystallinischen Niederschlages beweist das Vorhandensein von Kalium;

auf Schwefelsäure: man giebt in einen Reagirzylinder einen Tropfen Chlorbaryumlösung, darauf ein wenig destillirtes Wasser und einen Tropfen reiner Salzsäure und endlich einen Tropfen von der Salzlösung — eine sofort eintretende reichliche Trübung verräth das Vorhandensein eines schwefelsauren Alkalis;

auf Chlor: man giebt in einen kleinen Reagirzylinder einen Tropfen Höllesteinlösung (1 : 20), darauf ein wenig reines Wasser und einen Tropfen reiner Salpetersäure und endlich einen Tropfen von der Salzlösung — eine sofort eintretende reichliche käsige weisse Trübung giebt das Vorhandensein von Chloralkalimetall zu erkennen;

auf Phosphorsäure: man versetzt den Rest von der wässerigen Lösung des Salzlückstandes mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammon, filtrirt, wenn nöthig, und giebt dann ammoniakalische Bittersalzlösung hinzu — ein allmählich sich einstellender krystallinischer weisser Niederschlag zeigt die Anwesenheit eines feuerbeständigen löslichen Phosphorsäuresalzes an, was allerdings selten der Fall ist, aber dem betreffenden Guano nur zum Vorzuge gereichen würde. — Oder man säuert den Rest von der Salzlösung zunächst mit Essigsäure an und giebt dann von einer Auflösung von essigsäurem Uranoxyd-Ammon (vgl. S. 336) hinzu — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine gelblichweisse Trübung und allmählich sammelt sich ein voluminöser gelblichweisser Niederschlag am Boden, welcher aus phosphorsaurem Uranoxyd-Ammon besteht und beim Glühen in pyrophosphorsaures Uranoxyd ($2\text{Ur}^2\text{O}^3$, 6PO^3) übergeht, wovon $\frac{1}{8}$ Phosphorsäure.

Prüfung
auf Gyps,

b. Der Rückstand im Kölbchen wird nochmals in gleicher Weise mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, erkalten und absetzen gelassen und die überstehende klare Flüssigkeit auf dasselbe Filter gegeben. Das Filtrat wird in zwei Reagirzylinder vertheilt. Zu der einen Portion wird zunächst ein Tropfen Salzsäure und darauf Chlorbaryumlösung gegeben. Die andere Portion wird durch Essigsäure schwach angesäuert und dann von einer Auflösung von oxalsaurem Ammon hinzuge-tröpfelt. Eine in beiden Fällen sofort eintretende weisse Trübung giebt im ersten Falle Schwefelsäure, im zweiten Kalk, somit im Ganzen die Anwesenheit von Gyps zu erkennen, welcher, als in Wasser wenig löslich, bei der ersten Behandlung (a) nur unvollständig gelöst wurde.

kohlensaure
Erden und
Sand,

c. Der nach der wiederholten Behandlung mit Wasser in dem Kölbchen verbliebene Rückstand wird wiederum mit etwas Wasser übergossen und tropfenweise offic. reine Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugegeben — es darf hierbei kein oder doch nur ein sehr geringes Aufbrausen sich wahrnehmen lassen (das Gegentheil würde auf eine Beimengung von kohlen-sauren Erden, z. B. gemahlenem Kalksteine, Magnesit hinweisen). Man erhitzt das Gemeng im Kölbchen unter weiterem Zutropfen von Salzsäure noch eine Zeit lang, giebt dann das Ganze auf dasselbe Filter und spült Kölbchen und Filter wiederholt mit Wasser aus, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt. Man lässt das Filter nebst Inhalt trocken werden und wägt. Die Gewichtszunahme des Filters ergiebt den Gehalt von 5 Grmm. des fraglichen Guanos an werthlosen in Salzsäure unlöslichen Mineralsubstanzen (Sand), welcher bei gutem Guano nur höchstens 10 Centigrmm. oder 2% beträgt.

auf phos-
phorsäure
Erden.

d. Die abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit wird in dem Becherglase, worein sie abgeflossen, bis auf die Hälfte und darüber verdunstet, darauf mit Aetzammoniak schwach übersättigt. Der hierbei entstandene weisse Niederschlag ist wesentlich dreibasisch-phosphorsaurer Kalk (3CaO , PO^3), nebst etwas phosphorsaurer Magnesia; er wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen. Der Phosphorsäuregehalt beträgt nahezu die Hälfte vom Gewichte und ist dann zu erkennen, dass der weisse Glührückstand beim Uebergiessen mit ver-

dünnter Höllesteinlösung sich gelb färbt. Die Menge beträgt bei gutem Guano 20–25 %, also von 5 Grmm. 1–1,25 Grmm. oder 100 bis 125 Centigramm.

e. Die von dem phosphorsauren Niederschlage abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert und darauf aufgelöstes oxalsaures Ammon hinzugegeben. Es darf nur eine geringe weisse Trübung eintreten; das Gegentheil würde einen weiteren Beweis für eine stattgefundene Verfälschung mit kohlenurem Kalk abgeben.

Guter ächter Peruguano in einer Schaal mit gelöschtem Kalk und Wasser zu einem Breie angerührt und mässig erwärmt, entwickelt einen starken Geruch nach Ammoniak, welcher um so stärker, je reicher der Guano an Ammonsalzen.

Erkennung
und Be-
stimmung
des Ammons.

Um diesen Versuch quantitativ auszuführen, verfährt man folgendermaassen. Man giebt 5 Grmm. gebrannten Marmor in einen kleinen Destillirkolben, fügt viermal soviel Wasser hinzu, darauf, nachdem der Kalk zu einer Milch zerfallen, 5 Grmm. von der zerriebenen Guanoprobe, mischt die Substanzen durch Schütteln wohl unter einander, verschliesst den Kolben mit einem vorher abgepassten doppelt durchbohrten Stöpsel, in dessen eine Oeffnung eine lange Trichterröhre, welche bis in die Mischung reicht, in die andere ein dreischenkeliges Dampf-

Fig. 30.



abführungsrohr eingelassen ist, dessen kurzer vertikaler Schenkel innerhalb des Kölbchens bald unterhalb des Stöpsels ausmündet, während der äussere längere in eine kleine mit kaltem Wasser umgebene Vorlage reicht, worin eine Mischung aus 4 Grmm. offic. reiner Salzsäure und 40 Grmm. Wasser enthalten ist, und zwar so, dass das Rohr in diese Flüssigkeit eintaucht (Fig. 30).

Man erhitzt nun den Kolben innerhalb eines Drahtnetzes bis zum Sieden des Inhalts und fährt damit, unter zuweiligem Nachgiessen von etwas heissem Wasser durch die Trichterröhre, eine halbe Stunde und darüber fort. Nach beendeter Destillation wird der Gehalt der kleinen Vorlage in ein tarirtes Porzellanschälchen oder tarirtes Becherglas ausgegossen, die Vorlage mit etwas Wasser nachgespült und der Inhalt des Schälchens oder Glases im Wasserbade (Fig. 31), an einem Orte, wo die entweichenden Salzsäuredämpfe nicht lästig fallen, bis zur vollständigen Trockene verdunstet. Der trockene Rückstand ist Salmiak, dessen Gewicht durch 3,14 getheilt die entsprechende Menge Ammoniak, durch 3,8 getheilt die entsprechende Menge Stickstoff kennen lehrt. Man kann auch die salzsaure Flüssigkeit in einem untarirten Becherglas verdunsten lassen, den Rückstand dann mit rectificirtem Weingeist aufnehmen und die weingeistige Lösung mit Platinchlorid ausfällen. Der Niederschlag (Ammonium-Platinchlorid AmCl , $\text{PtCl}_2 = 223,5$) wird in einem tarirten Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 4,172 getheilt ergibt die entsprechende Menge Salmiak, durch 13,147 getheilt die entsprechende Menge Ammoniak, durch 16 getheilt die entsprechende Menge Stickstoff.

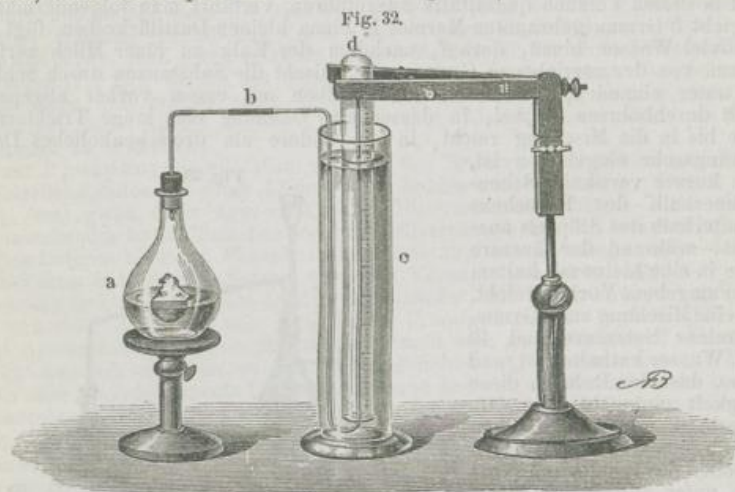
Fig. 31.



Noch eine andere Methode, den Ammoniakgehalt festzustellen (ursprünglich von Melsens vorgeschlagen, vgl. Liebig's und Kopp's Jahresber. 1852. S. 725),

Bestimmung
des
Stickstoffs.

beruht darauf, dass durch eine Chlorkalklösung das Ammoniak zersetzt und der Stickstoff gasförmig entbunden wird. Der Versuch wird nach O. L. Erdmann (vgl. Journ. f. pr. Chemie B. 71. S. 210) unter Benutzung des Apparats Fig. 32 folgendermaassen ausgeführt. Die Flasche a, nähelich $\frac{1}{2}$ Liter fassend, ist durch einen gut schliessenden Stöpsel mit dem Gasabführungsrohre b, welches aus zwei mittelst eines Stückes Kautschuckrohrs mit einander vereinigten Theilen besteht, verbunden, das durch den mit Wasser gefüllten Cylinder c geführt ist und unter dem in C. C. getheilten und zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser erfüllten Cylinder d mündet. Die Flasche wird zunächst nicht ganz zur Hälfte mit einer Auflösung von gutem Chlorkalk in Wasser, die nicht filtrirt zu werden braucht, gefüllt. Darauf wird 1 Grmm. des fraglichen Guanos in geleihtes Papier fest eingewickelt und so in die Flasche gebracht, dann der Stöpsel mit der Röhre aufgesetzt, letztere in das Kautschuck-



rohr eingefügt und der graduirte Cylinder mittelst eines Halters so gestellt, dass das Wasser innerhalb und ausserhalb desselben gleich hoch steht, und der Stand notirt. Nachdem alles in dieser Weise vorgerichtet, wird die Flasche vorsichtig gerüttelt, so dass das Papier sich öffnet und der Guano mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, worauf Stickgas sich entwickelt und das Volum der Luft in dem graduirten Cylinder sich vermehrt. In dem Maasse als letzteres geschieht, wird der Cylinder allmählig höher gehoben, so dass das Wasser innen und aussen immer nahe gleich hoch steht. Wenn nach Verlauf von 2 bis 3 Stunden das Gasvolum sich nicht weiter vermehrt, ist der Versuch beendigt. Man liest nun an der Theilung des Cylinders ab, um wieviel das Gasvolum innerhalb des letztern zugenommen, d. h. wieviel Stickgas sich aus 1 Grmm. Guano entwickelt hat. Bei gutem Guano beträgt dieses 70–80 C. C. Da nun 1000 C. C. Stickgas bei mittlerer Temperatur nähelich 1,252 Grmm. wiegen, so sind 80 C. C. = 0,100 Grmm. und diese, da 14 Gewichtstheile Stickstoff 17 Gewichtstheilen Ammoniak entsprechen, = 0,121 Grmm. oder 12,1% Ammoniak.

Bei dem so eben beschriebenen Verfahren wird eine etwas grössere Ausbeute an berechnetem Ammoniak erhalten, als bei dem ersteren, weil durch den Chlorkalk gleichzeitig auch aus den anderweitigen stickstoffhaltigen organischen Gemengtheilen des Guanos (Harnsäure, Guanin) Stickstoff freigemacht und gasförmig entbunden wird. Doch beträgt dies im Ganzen nur wenig, wie aus den nach dieser Richtung hin angestellten Versuchen von König hervorgeht (a. a. O. S. 212).

Erkennung
der
Harnsäure.

Wird ächter Peruguano in einer Porzellanschale mit offic. Salpetersäure befeuchtet und darauf auf dem Wasserbade eingetrocknet, so nimmt derselbe eine schöne rothe Farbe an, was von dessen Gehalt an Harnsäure herrührt.

Diese Prüfung kann auch in exacterer Weise folgendermaassen ausgeführt werden. Man übergiesst in einem Kochfläschchen 1 Grmm. von dem Guanopulver mit 12 Grmm. Wasser, giebt dazu 3 Grmm. offic. reine Salpetersäure, erhitzt das Ganze bis zum Sieden, giesst dann auf ein Filter und lässt das Filtrat in einem flachen Porzellanschälchen im Wasserbade eintrocknen. Der Rückstand erscheint mehr oder weniger roth und färbt sich beim Uebergiessen mit Salmiakgeist noch tiefer purpurroth. — Behufs quantitativer Bestimmung der Harnsäure kann das von J. Loewe zur Gewinnung von Harnsäure aus Guano angewandte Verfahren (vgl. Erdmann's J. f. pr. Chem. B. 96, S. 409) benutzt werden. Man wägt 10 Grmm. von dem Guanopulver ab, lässt bei 100° C. vollständig austrocknen, schüttet dann in einen kleinen Setzkolben und giebt dazu nahehin ebensoviel reine concentrirte Schwefelsäure. Man bewirkt durch behutsames Schütteln die Mischung, stellt den Kolben in heisses Wasser und lässt so lange darin verharren, bis alles Aufschäumen aufgehört und die Masse einen gleichförmigen Brei darstellt. Man verdünnt hierauf mit dem 15fachen Gewichte Wasser, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf, lässt wiederum absetzen und giesst ab. Der Rückstand wird hierauf in dem Kolben selbst mit verdünnter (1:10) Natronlauge in Ueberschuss übergossen, ausgekocht, filtrirt, Kolben und Filter mit heissem Wasser nachgespült, das gesammte Filtrat in einem Becherglase mit Salzsäure schwach übersättigt und ruhig hingestellt. Nach längerer Zeit wird die abgeschiedene farbige Harnsäure in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit kleinen Portionen Wasser wiederholt ausgesüsst, dann getrocknet und gewogen. Wird nun mit einem kleinen Theile davon die Prüfung mit Salpetersäure u. s. w. ausgeführt, so tritt die beschriebene Reaction sehr schön hervor.

Erkennung
und Bestimmung
der
Harnsäure.

Gewisse Sorten Peruguanos zeigen sich, obwohl ächt, arm an Harnsäure, weil diese unter andauernden hierzu günstigen Verhältnissen allmählig zersetzt worden. Ein Produkt solcher Zersetzung (Verwesung) ist aber oxalsaurer Kalk, daher die Gegenwart von Oxalsäure, bei mehr oder weniger mangelnder Harnsäure, doch einigermaassen als Beweis für die Aechtheit solcher Guanos gelten kann. Zur Ermittlung der Oxalsäure kann der nach dem Abdestilliren des Ammoniaks in dem Destillirkolben zurückgebliebene Rückstand benutzt werden. Man giebt zu demselben verdünnte Essigsäure (concentrirter Essig) bis zum Vorrühren der sauren Reaction, digerirt eine kurze Weile, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf, lässt wiederum absetzen und giesst ab. Auf den ungelösten Rückstand wird nun Salzsäure bis zur stark sauren Reaction gegeben, die Mischung eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln digerirt, darauf auf ein Filter gebracht, Kolben und Filter mit Wasser ausgesüsst, zu dem Filtrate ebensoviel krystallisirtes essigsäures Natron zugesetzt, als Salzsäure zur Lösung verwandt worden und das Gemisch durch längere Zeit bei Seite gestellt. Oxalsaurer Kalk, wenn vorhanden, wird innerhalb der Zeit abgeschieden, während der phosphorsaure Kalk unter solchen Verhältnissen in der freien Essigsäure gelöst bleibt. Man sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst mit Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, lässt bei 100° C. längere Zeit trocknen und wägt dann, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht durch 2 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Oxalsäure, welche in 5 Grmm. des fraglichen Guanos enthalten war. — Behufs Feststellung der Identität kann das Verhalten des oxalsauren Kalks zu Essigsäure vor und nach dem Glühen benutzt werden. Vor dem Glühen ist oxalsaurer Kalk in Essigsäure unlöslich, nach dem Glühen jedoch, wodurch derselbe in kohlen-sauren Kalk übergeführt worden, wird der Rückstand unter Brausen von Essigsäure leicht aufgenommen. Ein dabei verbleibender unlöslicher Rückstand ist phosphorsaures Eisenoxyd, oder phosphorsaure Thonerde oder beide zugleich (vgl. unter Superphosphat).

Erkennung
und Bestimmung
der
Oxalsäure.

Wasser nimmt von gutem Perugano $\frac{1}{3}$ bis die Hälfte auf, doch weist ein solcher hoher Gehalt an in Wasser löslichen Gemengtheilen nicht immer auf eine gute Beschaffenheit hin und könnte durch eine Verfälschung mit Glaubersalz und Kochsalz bedingt sein. Derartig verfälschter Guano würde aber auch bei der Einäscherung und weitem Prüfung des Rückstandes (vgl. S. 355) als solchen erkannt worden sein.

Verhalten
zu Wasser.

Bestimmung und Prüfung der in Wasser löslichen Theile.

Die exacte Ermittlung des Gehalts an in Wasser löslichen Theilen und deren Beschaffenheit kann nöthigenfalls in nachstehender Weise geschehen. Man übergiesst in einem Becherglase oder einer Porzellanschale 10 Grmm. von dem zerriebenen Guano mit 200 C. C. Wasser, kocht bis auf die Hälfte ein oder lässt im Sandbade bis auf die Hälfte verdunsten, bringt hierauf das Ganze auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere, spült Gefäss und Filter wiederholt mit Wasser aus, bis eine kleine Probe des Abfließenden beim Verdunsten keinen erheblichen Rückstand mehr zurücklässt, oder beim Zutropfeln von ammoniakalischer Chlorecalciumlösung nicht mehr getrübt wird. Man trocknet dann das Filter nebst Inhalt bei 100° C. und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Der Verlust besteht in Feuchtigkeit und in Wasser löslichen Stoffen, so dass nach Abzug der beim Austrocknungsversuche (S. 354) gefundenen Feuchtigkeitsmenge (doppelt genommen) von der Summe des gesammten Verlustes der Gehalt von 10 Grmm. Guano an in Wasser löslichen Stoffen sich ergibt.

Die filtrirte wässerige Flüssigkeit ist brüunlich gefärbt, riecht etwas urinös und hinterlässt nach dem Verdunsten im Sandbade eine braune Salzmasse, welche wesentlich aus schwefelsaurem Alkalisalze, Chlornatrium, Chlorammonium, phosphorsaurem und schwefelsaurem Ammon besteht. Zeigt dieser Rückstand bei weiterem Erhitzen bis nahe zum schwachen Glühen theilweis ein feuriges Verglimmen, so ist hierdurch die Anwesenheit eines Salpetersäuresalzes angedeutet. Wird der Glührückstand mit Wasser aufgenommen, so können in einzelnen kleinen Antheilen von der Lösung zunächst Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor, darauf in dem grösseren Reste die fixen Alkalien erkannt werden. Zu letzterem Zwecke wird die Flüssigkeit mit essigsäurem Baryt ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand geglüht und der Rest von Neuem mit wenig Wasser aufgenommen. Schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien, wenn sie vorhanden waren, sind nun in Kohlensäuresalze übergeführt und die Lösung reagirt somit alkalisch, d. h. bräunt Curcumapapier. Wird die alkalische Flüssigkeit in einem Becherglase mit Essigsäure etwas übersättigt, darauf eingetrocknet und der trockene Rückstand mit stärkstem Weingeiste behandelt, so wird das essigsäure Alkali gelöst und Chlornatrium bleibt zurück. Die weingeistige Flüssigkeit wird verdunstet, zuletzt etwas Salzsäure hinzugefügt und das Ganze vollends eingetrocknet. Der salzige Rückstand kann nun in geeigneter Weise (vgl. S. 355) auf Natron und Kali geprüft werden. — Wird der Barytniederschlag mit verdünnter Salzsäure digerirt, so bleibt schwefelsaurer Baryt ungelöst (derselbe kann zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure benutzt werden); der phosphorsaure Baryt geht in die Lösung über. Wird diese letztere nun mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, darauf mit ammoniakalischer Bittersalzlösung versetzt, so fällt allmählig phosphorsaure Ammonmagnesia nieder und kann zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen in Wasser löslichen Phosphorsäure dienen.

Bestimmung und Prüfung der in Wasser unlöslichen Theile.

Der im Vorhergehenden gewonnene, in Wasser unlösliche Antheil des fraglichen Guano's kann noch weiter zur Bestimmung der in Form von in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen vorhandenen Phosphorsäure, ebenso der Harnsäure und des Sandes und so zur Controle der früheren Resultate benutzt werden. Zu diesem Behufe behandelt man diesen Rückstand zunächst mit verdünnter Salzsäure, wobei kein oder doch nur ein sehr geringes Aufbrausen wahrgenommen werden darf (Abwesenheit beigemischter kohlensaurer Erden). Die salzsaure Lösung wird von dem Bodensatze abfiltrirt, letzterer, sowie auch das Filter durch wiederholtes Aufgiessen von wenig Wasser ausgesüsst und das saure Filtrat zunächst mit einer Auflösung von essigsäurem Natron, um etwa vorhandenen oxalsauren Kalk (vgl. S. 359) auszufällen, und die, wenn nöthig, nochmals filtrirte Flüssigkeit schliesslich mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt. Der in letzter Instanz erfolgende Niederschlag ist dreibasiseh-phosphorsaurer Kalk mit wenig phosphorsaurer Magnesia. Der Phosphorsäuregehalt des geglühten Niederschlages beträgt nahehin die Hälfte. — Auf den in der Kochflasche zurückgebliebenen von der Salzsäure nicht aufgenommenen Antheil wird nun verdünnte Natrumlange gegeben, das Gemisch eine Zeit lang in der Wärme digerirt, dann filtrirt, Glas und Filter wiederholt mit wenig Wasser ausgesüsst und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Der nach längerer Zeit am Boden angesammelte Niederschlag besteht wesentlich aus Harnsäure. Derselbe wird in einem Filter gesammelt,

mit kaltem Wasser ausgesüsst, getrocknet, gewogen und mit einem kleinen Antheile desselben die specielle Prüfung mit Salpetersäure vorgenommen. Man giebt zu diesem Zwecke eine Messerspitze von dem trockenen Niederschlage auf ein flaches Porzellantellerchen, darauf ein wenig offic. Salpetersäure, lässt behutsam eintrocknen und tröpfelt nun Salmiakgeist auf — die Probe färbt sich prachtvoll purpurroth. — Das was nach dieser successiven Behandlung mit Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Natrum-lauge von den zur Prüfung verwendeten 10 Grmm. des fraglichen Guano zurückgeblieben, wird von ganz werthlosen Gemengtheilen desselben ausgemacht. Es wird getrocknet, gewogen, zunächst mikroskopisch (um etwaige vegetabilische Beimengungen zu ermitteln) und endlich durch Einäscherung weiter geprüft.

Das im Handel unter dem Namen aufgeschlossener Perugano vorkommende Product ist Perugano, dem $\frac{2}{3}$ dem Gewichte nach von dem darin enthaltenen dreibasisch-phosphorsauren Kalk ($3\text{CaO}, \text{PO}^3$) an Schwefelsäure von 1,528 spec. Gew. oder 50° B. zugemischt worden, um, unter Bildung von schwefelsaurem Kalk, den genannten, in Wasser unlöslichen phosphorsauren Kalk in im Wasser löslichen sauren phosphorsauren Kalk ($\text{CaO } 2\text{HO}, \text{PO}^3$) überzuführen. Behufs der quantitativen Bestimmung dieser löslichen Phosphorsäure in einem dergartig aufgeschlossenen Guano zerreibt man 10 Grmm. desselben in einem Porzellanmörser mit Ausguss mit der 10fachen Menge Wasser auf das sorgfältigste, lässt die Mischung unter Umrühren einige Stunden stehen, giebt dann auf ein Filter und schneift Mörser, Filter und Inhalt durch wiederholtes Aufgiessen von frischem Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet. Das saure Filtrat wird in einem Setzkolben zunächst mit Aetzammoniak bis zur bleibenden Trübung, darauf mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, eine hierbei verbleibende Trübung (oxalsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde) wird durch Filtration beseitigt und zu der klaren Flüssigkeit von einer Lösung von essigsurem Uranoxyd unter Umrühren mit einem Glasstabe hinzugetröpfelt, bis die trübe Mischung eine blassgelbliche Farbe zeigt und ein Tropfen davon auf einer weissen Porzellanfläche mit einem Tropfen von einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz zusammengebracht bräunlichroth sich färbt. Man erhitzt hierauf die Mischung bis zum Sieden, lässt den schleimigen Niederschlag (phosphorsaures Ammon-Uranoxyd) absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit auf ein Filter, giebt von Neuem Wasser in den Kolben, erhitzt abermals bis zum Sieden, lässt absetzen u. s. w. und wiederholt diese Operationen noch einige Male. Nachdem alles Waschwasser abgelaufen, wird der Niederschlag selbst auf das Filter gegeben und darin durch mehrmaliges Aufgiessen von heissem Wasser vollends ausgesüsst. Der ausgesüsstete Niederschlag wird getrocknet, schliesslich gegliht (wodurch derselbe in pyrophosphorsaures Uranoxyd, $2\text{U}^2\text{O}^3, \text{bPO}^3 = 356,6$, übergeführt wird), gewogen und $\frac{1}{3}$ von dessen Gewicht als Phosphorsäure berechnet. — Schneller kommt man zum Ziele durch Anwendung einer titrirten Lösung von essigsurem Uranoxyd (vgl. S. 337), wobei man aus der zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure verbrauchten Quantität des Reagens die Phosphorsäure berechnet. Zu diesem Behufe wird in einen aliquoten Theil von der in der oben beschriebenen Weise vorbereiteten essigsuren Flüssigkeit aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Burette, unter Umrühren mit einem Glasstabe, von der Uranoxydlösung (deren Titer selbstverständlich vorher mit grosser Genauigkeit festgestellt worden ist) einfließen gelassen (anfangs schneller, gegen das Ende langsamer, etwa zu je 2—3 Zehntel-C. C.) bis die Ausfällung vollendet ist. Um letzteres zu erkennen, breitet man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen von der Mischung auf einer weissen Porzellanfläche etwas aus und bringt in die Mitte des Tropfens, mit Hilfe eines dünnen Glasstabes, ein Tröpfchen einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalze. Sobald eine Spur überschüssigen essigsuren Uranoxyds vorhanden ist, bildet sich im Tropfen ein röthlichbrauner Fleck, der sich, inmitten der farblosen oder kaum gefärbten Flüssigkeit, sehr leicht wahrnehmen lässt. Ist nun diese Reaction eben eingetreten, so erhitzt man einige Minuten im Wasserbade und wiederholt die Prüfung. Tritt auch jetzt die Reaction deutlich ein, so ist der Versuch beendet (vgl. Anleit. z. quant. chem. Analyse v. Fresenius. 5. Aufl. S. 339). Die Prüfung kann mit einem zweiten aliquoten Antheile von der essigsuren Flüssigkeit wiederholt und so das Resultat der ersten Prüfung controlirt werden.

Bestimmung
der löslichen
Phosphor-
säure.

Bestimmung
der unlös-
lichen Phos-
phorsäure.

Wenn die Aufschliessung des Peruguanos mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure ausgeführt worden, so kann derselbe neben löslichem phosphorsauren Kalk auch noch unlöslichen enthalten. Um nun auch dieses, wenn erforderlich, festzustellen, lässt man den im Filter zurückgebliebenen, vom Wasser nicht aufgenommenen Antheil des fraglichen Guanos trocken werden und wägt, wodurch man gleichzeitig den Gehalt an in Wasser löslichen Gemengtheilen annähernd (denn ein Theil des schwefelsauren Kalks ist noch ungelöst zurückgeblieben) erfährt. Man giebt den Rückstand in den Kolben zurück, übergiesst mit verdünnter (1:4) officineller Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden, lässt dann erkalten und bringt das Ganze auf dasselbe Filter zurück. Kolben, Filter und Inhalt werden durch wiederholtes Aufgeben von Wasser ausgewaschen und das gesammte Filtrat in einem Becherglase mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt. Der Niederschlag, wesentlich aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk bestehend, wird in einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, dann getrocknet, gegläht und gewogen. Oder man lässt die salzsaure Lösung im Wasserbade eintrocknen, um den grössten Theil der Salzsäure zu entfernen, nimmt dann mit Wasser auf, wenn nöthig, mit einem Zusatze von Essigsäure, versetzt mit essigsaurer Ammonflüssigkeit und prüft schliesslich in der vorbeschriebenen Weise mit der titrirten Lösung von essigsaurer Uranoxyd.

Bestimmung
des Ammons.

Soll auch der Ammoniakgehalt solchen käuflichen aufgeschlossenen Guanos bestimmt werden, so wird eine zweite gleich grosse Portion desselben in gleicher Weise mit Wasser behandelt, die saure wässrige Lösung durch Verdunsten concentrirt, in den S. 357 Fig. 30 beschriebenen Destillirapparat gegeben, letzterer mit dem beschickten Stöpsel verschlossen, ein Uebermaass von Aetznatronlauge durch die Trichterröhre einfliessen gelassen und im Uebrigen wie a. a. O. angegeben verfahren.

Bestimmung
der Kali-
und Natron-
salze.

Nachdem in vorstehender Weise der Gehalt des fraglichen Fabrikats an beiden wesentlich wirksamen Bestandtheilen, Phosphorsäure und Ammoniak, festgestellt worden ist, kann es noch wünschenswerth erscheinen, auch den etwaigen Gehalt an fixen Alkalien (Kali und Natron) zu ermitteln und ebenfalls quantitativ zu bestimmen. Man zieht zu diesem Behufe eine dritte Portion von dem Guano in gleicher Weise mit Wasser aus, versetzt die Lösung zunächst mit essigsaurer Baryt, so lange als noch dadurch eine Trübung stattfindet, und hierauf mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction. Man lässt das Gemisch bis auf die Hälfte oder weiter verdunsten, giebt dann auf ein Filter und süsst wiederholt mit Wasser aus. Das gesammte Filtrat wird zur Trockene verdunstet, der Rückstand allmählig stärker bis zum beginnenden Glühen erhitzt und dabei bis zur vollständigen Verkohlung erhalten. Der Glührückstand wird mit Wasser ausgezogen und der Auszug filtrirt. Das Filtrat wird zunächst mit Curemapapier geprüft — eine alkalische Reaction weist auf das Vorhandengewesensein von schwefelsaurem oder phosphorsaurem oder salpetersaurem Alkali hin (letzteres, wenn bei vorangegangenen Glühen ein zeitweiliges feuriges Verglimmen wahrgenommen wurde). Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird in einem Becherglase mit Essigsäure übersättigt, bis zur Trockene verdunstet und der trockene Rückstand mit stärkstem Weingeist (absoluter Alkohol des Handels) behandelt. Die essigsaurer Alkalien werden gelöst, die Chloralkalimetalle, wenn vorhanden, bleiben ungelöst zurück. Um die Art dieser letztern (ob Chlornatrium oder Chlorkalium oder beide zugleich) festzustellen, wird das Ungelöste zunächst auf dem Oehre des Platindraths durch die Weingeistflamme, darauf mit Platinchloridlösung geprüft (vgl. S. 355 u. 356). Der weingeistige Auszug wird mit etwas Wasser versetzt, zunächst der Weingeist abgedunstet, darauf etwas reine Salzsäure hinzugegeben, dann vollends zur Trockene verdunstet und der Rückstand endlich in der vorstehenden Weise speciell geprüft.

Bestimmung
der
Harnsäure.

Die bei dem zweiten und dritten Versuche bei der Behandlung mit Wasser ungelöst verbliebenen Antheile des Guanos können zur Ermittlung der Harnsäure benutzt werden. Man kocht mit verdünnter Natronlauge aus, lässt erkalten, filtrirt, engt das Filtrat durch Verdunsten auf einen kleinen Raum ein und übersättigt dann mit Salzsäure. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag in einem Filter gesammelt, ausgesüsst und nun der speciellen Prüfung mit Salpetersäure u. s. w. unterworfen (vgl. S. 361).

B. Bakerguano ist, wie bereits erwähnt, gegenwärtig mehr oder weniger der Sammelname für den auf mehreren Coralleninseln des stillen Océans (so auf der Baker-, Jarvis- und Howlandinsel) vorkommenden und von daher exportirten Guano, an welchen sich auch in Betreff der Zusammensetzung, d. h. der grossen Armuth oder des gänzlichen Mangels an stickstoffhaltigen Gemengtheilen (daher auch beim Vermischen solchen Guanos mit Kalkbrei ein Geruch nach Ammoniak kaum oder gar nicht wahrgenommen wird), der patagonische, chilenische und bolivische und ebenso der afrikanische Guano anschliessen. Der Hauptwerth dieses Guanos liegt in seinem reichen Gehalt an phosphorsaurem Kalk, welcher zuweilen nahe an 80 % beträgt und, was ausserdem noch ein grosser Vorzug ist, der Einwirkung aufschliessender Agentien sehr leicht unterliegt. Nichtsdestoweniger bietet aber doch die Zusammensetzung der im Handel als Bakerguano bezeichneten Waare grosse Schwankungen dar, und es ist derselbe nicht selten sehr gypshaltig, bis 30 % und wohl auch darüber, was nicht immer von einer absichtlichen Verfälschung, sondern auch daher rührt, dass häufig an gleichem Orte mit den Lagerstätten des Guanos auch Gypsablagerungen sich vorfinden. Da nun, wie gesagt, der Düngwerth dieses Guanos in geradem Verhältnisse zu seinem Phosphorsäuregehalt steht, so ist bei der chemischen Prüfung die quantitative Bestimmung dieser letztern die wesentlichste Aufgabe. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen.

a. Man bestimmt, unter Anwendung von 5 Grmm. der gut gemischten und fein zerriebenen Probe, zunächst den Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit nach der S. 354 beschriebenen Weise, und darauf, unter Verwendung des bei dieser Bestimmung verbliebenen trockenen Rückstandes, den Gehalt an fixen Gemengtheilen, indem man denselben in der Schaal, unter öfterem Umrühren mit einem Platin- oder Eisendrath, einer allmähig bis nahe zum Glühen gesteigerten und eine Zeit lang unterhaltenen Erhitzung unterwirft. Starkes Glühen muss aber möglichst vermieden werden. Nachdem der Rückstand erkaltet und gewogen, giebt man denselben in einen kleinen Setzkolben, fügt etwas Wasser hinzu und darauf allmähig dreimal soviel, als der Rückstand betrug, offic. reine Salpetersäure (je geringer das hierbei eintretende Aufbrausen, desto besser). Man digerirt eine Zeit lang in der Wärme, erhitzt schliesslich bis zum Sieden, verdünnt dann mit heissem Wasser und lässt erkalten. Man giebt hierauf das Ganze nach und nach auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere und lässt nach Abfluss der Flüssigkeit Kölbchen und Filter wiederholt mit reinem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet. Man lässt das in ein Becherglas abgeflossene Filtrat in einem Schälchen, unter allmähigem Nachgiessen, auf dem Wasserbade verdunsten, um den grössten Theil der überschüssigen Salpetersäure zu entfernen, spült dann den syrupigen Rückstand mittelst der Spritzflasche in das Becherglas zurück, tröpfelt Aetzammoniak bis zur dauernden Trübung und dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction. Man filtrirt abermals, wenn eine dauernde Trübung (oxalsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde) verbleibt und bestimmt dann mittelst essigsaurer Uranoxydlösung entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch (vgl. S. 361) den Phosphorsäuregehalt.

Bestimmung
der Phosphorsäure.

b. Soll auch der Schwefelsäuregehalt ermittelt werden, um daraus den Gypsgehalt zu berechnen, so kann dies folgendermaassen geschehen. Man wägt von Neuem 5 Grmm. von der Probe ab, giebt diese in ein Kochfläschchen, dazu dreimal soviel krystallisirtes kohlen-saures Natron und 40 Grmm. Wasser, digerirt unter öfterem Umschütteln längere Zeit in der Wärme, erwärmt endlich bis zum Kochen und giesst das Ganze auf ein Filter. Glas und Filter werden wiederholt mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt. Zu dem gesammten Filtrate wird hierauf behutsam offic. reine Salzsäure bis zur stark sauren Reaction gegeben, die saure Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt, dann erwärmt und heiss durch Chlorbaryumlösung gefällt. Man lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, sammelt den schwefelsauren Baryt in einem vorher benässten

doppelten Filter von je gleicher Schwere, süssst aus, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, trocknet scharf und wägt. Das Gewicht ergibt durch Division mit 2,91 die entsprechende Menge wasserleerer Schwefelsäure ($\text{SO}^3 = 40$), durch 1,3546 getheilt die entsprechende Menge wasserhaltigen Gypses ($\text{CaOSO}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 86$).

Noch häufiger als aufgeschlossener Peruguano kommt aufgeschlossener Bakerguano als Handelswaare vor. Dessen chemische Prüfung hat zunächst die Bestimmung der in Wasser löslichen, sodann der in Wasser unlöslichen Phosphorsäure zum Zwecke. Beide Bestimmungen werden ganz in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Prüfung des aufgeschlossenen Peruguanos nach beiden Richtungen hin angegeben.

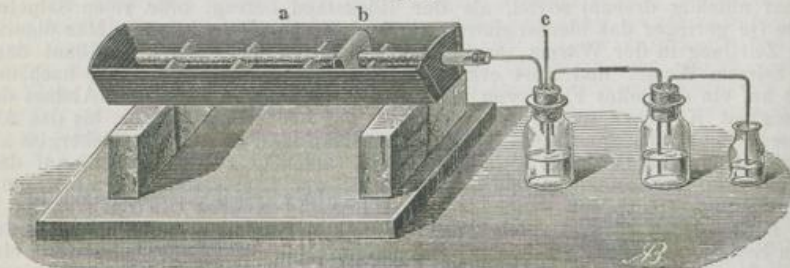
Fischguano.

C. Fischguano. Unter diesem Namen kommt gegenwärtig ein in Norwegen (besonders auf den Lofodeninseln) aus zunächst gedämpften, (wobei Fett als Nebenproduct gewonnen wird), dann gedörrten und zerstampften Seefischen bereiteter künstlicher Dünger in den Handel, dessen Wirksamkeit in dieser Beziehung ebenfalls durch einen reichlichen Gehalt an Stickstoff (zwischen 7 und 11 %) und Phosphorsäure (zwischen 10 und 15 %) bedingt wird. Er stellt ein grobes, grobkörniges Knochenpulver ähnliches Pulver dar, von schwachem Fischgeruche, hinterlässt bei der Einäscherung 34—40 % unverbrennliche Theile. Der Stickstoff ist darin nicht als Ammoniak, sondern in der Form von stickstoffhaltigen organischen Gebilden enthalten, wird daher am zweckmässigsten durch Glühen mit Kalkhydrat oder Natronkalk (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 453), wobei durch Wasserzersetzung Stickstoff-Wasserstoff oder Ammoniak entsteht, quantitativ bestimmt.

Bestimmung
des Gehalts
an Stickstoff.

a. Diese Operation, die Bestimmung des Stickstoffgehalts, kann mit einer dem Zwecke entsprechend hinreichenden Genauigkeit nach der von C. Nöllner beschriebenen Methode (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 66. S. 314) ausgeführt werden. Das Verbrennungsröhr (Fig. 33) ist von schwer schmelzbarem Glase,

Fig. 33.



etwa 50 Centimeter lang und 12 Millim. weit. Man füllt es zunächst mit Kalkhydrat (gebrannter Marmor wird in einem Porzellantopfe mit der Hälfte seines Gewichts Wasser übergossen, das Gefäss mit einem Porzellandeckel lose bedeckt sich selbst überlassen, bis der Kalk zu einem weissen Pulver zerfallen und das Ganze wieder erkaltet ist, worauf es in ein wohl zu verschliessendes Gefäss gegeben und zum Gebrauche aufbewahrt wird) nahezu zur Hälfte voll, schüttet dann in einen Mörser aus, worin bereits eine genau abgewogene Menge ($2-2\frac{1}{2}$ Grmm.) von dem fein zerriebenen Präparate sich befindet und vermischt beide sorgfältig. Man giebt dann in die Verbrennungsröhre zunächst 1 Zoll hoch Kalkhydrat allein, dann das Gemisch, reibt den Mörser mit einer frischen Menge Kalkpulver ab und füllt dieses nach. Zuletzt bringt man noch etwas Kalkhydrat in die Röhre, so dass etwa 3 Zoll der Röhre leer bleiben, schiebt dann einen losen Asbestpfropfen hinein und klopft die Röhre horizontal einige Male auf den Tisch auf, damit über

der Füllung ein freier Kanal sich bilde, behufs des leichten Entweichens der Dämpfe. Man legt nun die Röhre in den auf Ziegelsteinen ruhenden Verbrennungsofen (a) und verbindet dieselbe mittelst eines gut schliessenden elastischen Korks zunächst mit dem ersten Gläschen, dieses dann mittelst eines Stückchens Kautschuckrohrs mit dem zweiten und dieses endlich mit dem dritten in der durch Fig. 33 dargestellten Weise. Die Gläschen (gewöhnliche Opodeldocgläschen von 50–60 C. C. räumlichem Inhalt) sind zur Hälfte mit einer Lösung von reiner Weinsäure (im Ganzen etwa 4–5 Grmm. betragend) in stärkstem Weingeiste (absoluter Alkohol des Handels) gefüllt, das erste und zweite mit gut schliessenden Kautschuckstöpseln versehen, von denen das erstere dreimal, das zweite nur zweimal durchbohrt ist. Durch die mittlere Oeffnung des ersten Gläschens ist ein senkrechtes Sicherheitsrohr (c) eingelassen, welches etwas in die Flüssigkeit taucht; die mit dem Verbrennungsrohre verbundene knieförmige Zuleitungsröhre taucht nicht ein, im zweiten und dritten Gläschen ist aber dies der Fall. Das dritte Gläschen bleibt offen. Nachdem alles in der eben beschriebenen Weise vorge richtet ist, umgibt man das Rohr, vorn beginnend, allmählig mit glühenden Kohlen und rückt, in dem Maasse als das Rohr zum Glühen kommt, mit dem Schirm (b) nach hinten weiter, bis endlich das Rohr in der ganzen Länge roth glüht. Das entstehende und entweichende Ammoniak wird von der Weinsäurelösung absorbiert und geht in saures weinsaures Ammon (NH_4O , $\text{HO T} = 167$) über, welches, in starkem Weingeiste ganz unlöslich, sofort krystallinisch sich abscheidet. Die übrigen Gase (Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas) gehen unabsorbiert hindurch, und durch das besonders gegen das Ende der Operation auftretende Wasserstoffgas und den Wasserdampf wird alles Ammoniak aus dem Verbrennungsrohr ausgetrieben: Etwaiges Verstopfen des senkrechten Sicherheitsrohres (c) durch ausgeschiedenes Salz kann leicht mittelst eines hineingelassenen langen Platindraths verhindert werden.

Sobald die Gasentwicklung aufgehört, lässt man erkalten, nimmt den Apparat auseinander, sammelt das krystallinische Salz auf ein gewogenes Filter, süsst es mit gleichem Weingeist aus, bis das Abfließende kaum noch sauer reagiert, trocknet dann bei 100°C ., wägt und theilt das Gewicht mit 11,9. Der Quotient ergibt die entsprechende Menge Stickstoff, welche in der zum Versuche verwandten Menge von der fraglichen Substanz enthalten war. — Selbstverständlich kann man das Ammoniak, anstatt durch weingeistige Weinsäurelösung, auch durch verdünnte wässrige Salzsäure absorbieren lassen (in welchem Falle zwei Vorlagen vollkommen ausreichen) und nach beendigter Operation mit der sauren Flüssigkeit, wie S. 357 angegeben weiter verfahren.

b. Behufs der Bestimmung der Phosphorsäure werden 5 Grmm. von der Substanz in einem flachen Platinschälchen oder ähnlichen aus dünnem Eisenblech eingeisert, die Asche dann in ein Setzkübelchen gegeben, mit etwas Wasser übergossen, dann erwärmt und reine Salpetersäure allmählig bis zur stark sauren Reaction hinzugefügt (je geringer das hierbei eintretende Aufbrausen, desto besser), das Ganze längere Zeit warm digeriert, endlich bis zum Sieden erhitzt, auf ein gewogenes Filter gegeben und Glas und Filter durch Aufgeben von Wasser wiederholt ausgesüsst, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagiert. Mit der sauren Flüssigkeit wird dann weiter, wie S. 363 angegeben, verfahren. Oder man macht die saure Flüssigkeit durch Aetzammoniak alkalisch, sammelt nach einiger Zeit den Niederschlag (wesentlich dreibasisch-phosphorsaurer Kalk) in einem Filter, süsst aus, trocknet, glüht und wägt. Der Phosphorsäuregehalt ist nahehin gleich der Hälfte des Gewichts.

Bestimmung
des Gehalts
an Phosphor-
säure.

II. Knochenmehl.

Das unter dem Namen Knochenmehl im Handel vorkommende Fabrikat wird durch Dämpfen unter höherem Drucke, Dörren und Mahlen von Thierknochen gewonnen. Es ist ein weissgraues, fast geruchloses, mehr oder weniger feines Pulver und enthält, wenn von guter Beschaffenheit, durchschnittlich in 100 Th. 30–32 Th. verbrennliche Substanz, worin durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ Th. Stickstoff, 60 Th. Knochenerde, worin

Knochen-
mehl.

25 Th. Phosphorsäure, und zwischen 8—10 Th. Sand und Feuchtigkeit. Doch kommt auch Handelswaare vor, deren Gehalt an letztern werthlosen Bestandtheilen auf Unkosten der ersteren nicht unerheblich mehr beträgt, und worüber nur die chemische Prüfung einen sichern Aufschluss gewährt.

Chemische
Prüfung
des Knochen-
mehls.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht in derselben Weise wie bei der Prüfung von Guano nach derselben Richtung hin unter Anwendung von 5 Grmm. des Pulvers. — Behufs der Bestimmung der verbrennlichen Substanz wird der bei der vorhergehenden Bestimmung verbliebene trockene Rückstand in einen kleinen weiten Tiegel aus Platin, Eisenblech oder Porzellan gegeben und dieser in schräger Lage über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder über der Gaslampe zuerst schwach, dann allmählig stärker, endlich bis zum Glühen erhitzt, und dabei erhalten, bis die Asche völlig weiss erscheint. Man lässt dann erkalten und wägt. Der abermalige Gewichtsverlust ergiebt den Gehalt an verbrennlicher organischer Substanz, das Gewicht des Rückstandes den Gehalt an unverbrennlichen mineralischen Theilen.

Um den Stickstoffgehalt der verbrennlichen Substanz zu bestimmen, wird eine neue Portion (2—2½ Grmm.) des fraglichen Knochenmehls abgewogen und genau in der S. 364 beschriebenen Weise mit Kalkhydrat behandelt. — Zur Bestimmung des Gehalts an Phosphorsäure wird der Glührückstand (die Asche) benutzt. Derselbe wird in einem Kochfläschchen zunächst mit Wasser übergossen, dann allmählig Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction hinzugegeben, wobei jedenfalls schwaches Aufbrausen eintritt, die Mischung längere Zeit in der Wärme digerirt, darauf bis zum Sieden erhitzt und schliesslich das Ganze auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere gegeben. Flasche und Filter werden wiederholt mit Wasser ausgewaschen, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, das Filter hierauf scharf getrocknet und gewogen, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht ergiebt den Gehalt von 5 Grmm. des fraglichen Knochenmehls an werthlosen mineralischen Einmengungen (Sand, Thon u. s. w.). Das in einem Setzkolben abgeflossene salpetersaure Filtrat wird heiss mit Aetzkalk übersättigt, das Gefäss hierauf fest verkorkt zum Absetzen des Niederschlages bei Seite gestellt. Nach längerer Zeit wird die überstehende klare Flüssigkeit zunächst in das zur Aufnahme des Filtrats (α) bestimmte Gefäss klar abgegossen, der Niederschlag (wesentlich dreibasisch-phosphorsaurer Kalk nebst etwas phosphorsaurer Ammon-Magnesia) wird auf das vorher genässte Filter gegeben, Gefäss und Filter durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem Wasser gut ausgesüsst, letzteres nebst Inhalt getrocknet, letzterer dann geglüht und schliesslich gewogen. Dem Gewichte entspricht nahezu die Hälfte Phosphorsäure. Behufs der Controle kann übrigens der geglühte Niederschlag oder ein aliquoter Theil desselben von Neuem in der geringsten Menge Salpetersäure gelöst und in der Lösung nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser und Zugabe von essigsaurer Ammonflüssigkeit auf maassanalytischem Wege mittelst titrirter essigsaurer Uranoxydlösung die Phosphorsäure bestimmt werden. — Das Filtrat α wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon versetzt und lose bedeckt an einem mässig warmen Orte durch längere Zeit bei Seite gestellt. Der entstandene Niederschlag ist kohlensaurer Kalk, welcher als solcher in der Knochenasche enthalten war und nicht 10% übersteigen darf, gegenfalls dem Verdacht einer absichtlichen Beimischung Raum gegeben ist. Wird ein Theil der von kohlensaurem Kalke abfiltrirten Flüssigkeit mit Salpeter- oder Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryumlösung geprüft, so darf nur eine geringe Reaction eintreten.

Knochen-
kohle und

amerika-
nische
Knochen-
asche.

In derselben Weise wie die Knochenmehlasehe kann auch die Knochenkohle, welche in den Zuckerfabriken als Abfall gewonnen wird, jedoch sehr vielen Verfälschungen durch andere nutzlose Abfälle (gemahlene Schieferkohle, kohlensaurer Kalk, Sand, Kehrlicht u. dgl.) unterliegt, nach vorgängigem Glühen im offenen Tiegel in Betreff des Gehalts an Phosphorsäure, dem Hauptträger der Wirksamkeit als Düngemittel, näher geprüft werden; ebenso auch die gegenwärtig aus Südamerika in grossen Massen exportirte Knochenasche. Uebrigens ist im Handel unter dem Namen Knochenkohle auch ein Produkt vorgekommen, welches keine Spur von phosphorsaurem Kalk enthält, sondern aus den Rückständen von der Destillation von bituminösen Schiefen aus den Photogenfabriken angefertigt

war. Es ist daher jedenfalls gut, derartige zweifelhafte Produkte zunächst im Allgemeinen auf Phosphorsäuregehalt überhaupt zu prüfen. Dies geschieht am kürzesten folgendermaassen: man zerreibt etwas ($\frac{1}{2}$ —1 Grmm.) von dem fraglichen Körper möglichst fein, zerrührt es dann in einem Porzellanschälchen mit gleichviel oder etwas mehr dreifach-gewässerter Schwefelsäure (Schwefelsäure welche mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist), giebt dann noch gleichviel Wasser hinzu, digerirt eine Zeit lang in der Wärme, lässt erkalten, nimmt das Gemisch mit höchst rectificirtem Weingeiste auf, giesst auf ein Filter, versetzt das Filtrat zunächst mit Wasser, dann mit einer wässerigen Lösung von kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction, erwärmt, bis aller Weingeist ausgetrieben ist, und filtrirt. Das Filtrat wird zunächst mit stark verdünnter Salpetersäure neutralisirt oder vielmehr bis zur sehr schwach-sauren Reaction versetzt und hierauf in einzelnen Portionen mit nachstehenden Reagentien geprüft.

Allgemeine
Prüfung
auf Phos-
phorsäure.

Höllensteinlösung: man giebt ein wenig von der Flüssigkeit auf ein Uhr-glas und fügt dazu mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von dem Reagens — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine gelbe Trübung.

Ammoniakalische Bittersalzlösung: man giebt etwas von der Flüssigkeit in einen Reagircylinder, fügt zunächst etwas Aetzammoniak, darauf von dem Reagens hinzu — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine weisse Trübung.

Essigsäure Uranoxydlösung: man versetzt in einem Reagircylinder etwas von der Flüssigkeit zunächst mit essigsaurer Ammonlösung, darauf mit einer Lösung von essigsaurom Uranoxyd und erwärmt — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein blassgelblichweisser Niederschlag.

Molybdänsaures Ammon: man giebt etwas aufgelöstes molybdänsaures Ammon in einen Reagircylinder, tröpfelt dann Salpetersäure hinzu, bis die zunächst entstehende Trübung wieder verschwunden, und hierauf von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Flüssigkeit — bei Anwesenheit dieser letzteren entsteht sofort ein feinpulvriger hellgelber Niederschlag, welcher sich bald absetzt.

(Dasselbe Verfahren kann auch zur Erkennung der Phosphorsäure im Allgemeinen in den nachbenannten Mineralien (III) befolgt werden.)

Nachdem nun durch das Zusammentreffen aller dieser Reactionen das Vorhandensein von Phosphorsäure ausser allem Zweifel gesetzt worden ist, so schreitet man zur quantitativen Feststellung derselben in der oben beschriebenen Weise vor.

III. Superphosphat.

Dreibasisch-phosphorsaurer Kalk (3CaO , cPO^5) ist auch ein wesentlicher Bestandtheil mehrerer Mineralsubstanzen, so der Koprolithen (versteinerte Excremente urweltlicher Thiere, daher der Name, von $\kappa\acute{o}\pi\rho\varsigma$, Koth, und $\lambda\lambda\theta\omicron\varsigma$, Stein), das Apatits (d. h. Trügling, von $\acute{\alpha}\pi\alpha\tau\alpha\acute{\omega}$, ich täusche, weil sich die Mineralogen lange Zeit in der Bestimmung getäuscht), des Osteoliths (Knochenstein, wegen der gleichen Zusammensetzung mit der Knochenerde), des Phosphorits (wegen der Phosphorescenz beim Reiben und beim Erhitzen) u. s. w. Diese Mineralien kommen an gewissen Lagerstätten (so in der spanischen Provinz Estremadura, in Norwegen, in Bayern, auf der Insel Sombbrero u. a.) sehr massig vor und werden behufs der Verwendung in der Landwirtschaft ausgebeutet; sie sind aber in Folge ihrer grossen Dichte auch im fein zertheilten Zustande in Wasser, selbst in kohlensäurehaltigem, so gut wie unlöslich, können daher nicht unmittelbar, sondern nur nach vorgenommener Aufschliessung durch Schwefelsäure (ohne oder mit Zuziehung von Salzsäure) Verwendung finden. Das Produkt führt dann im Handel den Namen Kalksuperphosphat oder auch Superphosphat kurzweg. Es ist ein Gemeng a) aus in Wasser löslichen Gemengtheilen, darunter wesentlich saurer phosphorsaurer Kalk (CaO 2HO , cPO^5) mit geringen Mengen phosphorsaurer Magnesia und

phosphorsaurem Eisenoxyd, dann schwefelsaurem Kalk (und Chlorcalcium), möglicher Weise Chloralkalimetallen und Alkalisalzen, welche in geringer Menge dem Mineral angehören oder in grösserer Menge dem Fabrikate zugesetzt wurden, und b) aus in Wasser unlöslichen Gemengtheilen, nämlich Basisch-Phosphorsäuresalzen, schwefelsaurem Kalk, Sand und Thon. — Die chemisch-analytische Prüfung geschieht folgendermaassen.

Chemische
Prüfung des
Superphosphats.

1. Man wägt in einem tarirten dünnen Schälchen $2\frac{1}{2}$ –5 Grmm. von dem Fabrikate ab, setzt es durch mehrere Stunden in einem Luftbade (vgl. S. 355, Fig. 29) einer Temperatur von 100° C. bis 130° C. aus und wägt dann wieder — der Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit. — Man setzt nun dasselbe Schälchen nebst Inhalt durch einen gleichen Zeitraum einer Temperatur von 170 – 180° C. aus, lässt erkalten und wägt von Neuem — der abermalige Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, wesentlich im vorhandenen Gyps enthalten.

2. Man wägt 20 Grmm. von dem vorgängig bei der Temperatur des kochenden Wassers ausgetrockneten fraglichen Fabrikats ab, giebt diese in einen Porzellanmörser mit Ausguss und zerreibt zunächst mit wenigem von $\frac{1}{2}$ Liter entnommenen reinen Wasser möglichst fein, schweift darauf mit dem übrigen Wasser in einen Kolben ein und lässt das Gemisch durch mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird das Ganze allmählig in ein tarirtes Filter gegeben, nach Ablauf der Flüssigkeit, welche man in eine Literflasche abfliessen lässt, Kolben, Filter und Inhalt wiederholt mit frischem Wasser nachgespült, bis das gesammte Volum des Filtrats genau 1 Liter (1000 C. C.) beträgt. Das Filter mit Inhalt wird bei 100° C. getrocknet, darauf gewogen. Das Gewicht ergibt, nach Abzug des Gewichts des Filters, den Gehalt des Fabrikats an in Wasser unlöslichen Gemengtheilen, einen Theil des Gypses eingerechnet. Von der Flüssigkeit selbst werden nun einzelne abgemessene Antheile zur Ermittlung und quantitativen Bestimmung der Bestandtheile entnommen, nämlich:

a. Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, und zwar α) gewichtsanalytisch: man giebt 100 C. C. von der Flüssigkeit (2 Grmm. von dem Fabrikate entsprechend) in einen Setzkolben, erwärmt, fügt dann zunächst Aetzammoniak bis zum bleibenden Niederschlage und darauf Essigsäure bis zur stark sauren Reaction — ein bleibender weisser Niederschlag ist phosphorsaures Eisenoxyd und wird abfiltrirt. Das Filtrat wird aus dem Becherglase, worin es abgeflossen, in den Kolben zurückgegeben, das Filter mittelst der Spritzflasche ausgesüsst, die Aussüßflüssigkeit in dasselbe Becherglas abfliessen gelassen und daraus dem übrigen Filtrate zugefügt. Der essigsaurer Inhalt des Kolbens wird erwärmt und heiss mit einer Lösung von oxalsaurem Ammon versetzt, wodurch der Kalk als oxalsaurer Kalk ausfällt. Die hiervon nach einiger Zeit abgeschiedene Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und ammoniakalische Bittersalzlösung hinzugegeben, wodurch alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia sich abscheidet. Diese wird nach längerer Zeit in einem Filter gesammelt, mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Aus dem Gewichte der in letzter Instanz gewonnenen pyrophosphorsauren Magnesia ($2MgO$, $bPO^{\circ} = 111$) wird durch Division mit 1,563 die Phosphorsäure (mit Ausschluss der im Eisenniederschlag enthaltenen) berechnet, welche in dem in Wasser löslichen Antheile von 2 Grmm. des Fabrikats enthalten war. — β) maassanalytisch: Ammonlösung hinzu, darauf Aetzammoniak bis zur dauernden Trübung und schliesslich Essigsäure bis zur stark sauren Reaction — eine dauernde weisse Trübung rührt, wie im Vorhergehenden, von ausgeschiedenem phosphorsauren Eisenoxyd her und wird durch Filtriren beseitigt. Das eisenfreie essigsaurer Filtrat wird in zwei gleiche Portionen getheilt, dann die eine erwärmt und nun von der titrirten essigsaurer Uranoxydlösung bis zur vollständigen Auffüllung aller Phosphorsäure (vgl. S. 363) hinzugegeben und aus der hierzu verbrauchten Menge der Phosphorsäuregehalt berechnet (vgl. a. a. O.). Mit der zweiten Portion wird dieselbe Prüfung wiederholt und so die Richtigkeit des ersten Resultates controlirt.

Beträgt die Menge des oben erwähnten Eisenoxydniederschlages nicht ganz wenig, so wird derselbe getrocknet, von dem Filter abgenommen, was sich hier

ohne Schwierigkeit ausführen lässt, dann gegläht und gewogen. Derselbe hat nun die Zusammensetzung Fe^2O^3 , $\text{PO}^5 = 151$; der Phosphorsäuregehalt beträgt daher nahehin die Hälfte, besonders, wenn man in Betracht zieht, dass dem phosphorsauren Eisenoxyd mehrentheils etwas phosphorsaure Thonerde beigesellt ist. — Beim Erhitzen mit Salzsäure wird der Niederschlag mit gelber Farbe gelöst; ein Tropfen von dieser Lösung mit Wasser verdünnt und darauf mit einigen Tropfen Rhodankaliumlösung versetzt, giebt eine blutrothe Mischung. Wird der übrige Theil von der Lösung zunächst mit Weinsäurelösung, darauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss und schliesslich mit Schwefelammonium versetzt, so wird alles Eisen als schwarzes Schwefeleisen abgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun mit ammoniakalischer Bittersalzlösung einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. Wird dieser letztere Niederschlag nach längerer Zeit in einem kleinen Filter gesammelt, ausgesüsst und hierauf mit einer Lösung von essigsaurem Silberoxyd übergossen, so färbt es sich gelb. Durch alle diese Verhältnisse ist die Identität des phosphorsauren Eisenoxyds erwiesen.

Chemische
Prüfung der
Superphos-
phate.

b. Ermittlung und Bestimmung des Ammoniaks: man giebt etwas von der Flüssigkeit in einen kleinen Setzkolben oder weiten Reagircylinder, fügt Aetznatronlauge mit der Vorsicht hinzu, dass die Wandungen des Gefässes nicht davon benetzt werden, klemmt mittelst eines lose passenden Stöpsels einen Streifen Curcumapapiers innerhalb der Mündung des Gefässes und erwärmt den Inhalt behutsam — bei Anwesenheit von Ammon wird das Papier gebräunt und nach Hinwegnahme des Stöpsels ersteres auch durch den Geruch wahrgenommen. Ist beides nun der Fall, so giebt man 200 C. C. von der Flüssigkeit (4 Grmm. von dem Fabrikate entsprechend) in ein Becherglas, lässt bis auf etwa 30–40 C. C. verdunsten, giebt den Rest in einen kleinen Destillirkolben (vgl. S. 357, Fig. 30), schweift das Becherglas mit etwas Wasser nach, verschliesst den Kolben in der a. a. O. beschriebenen Weise, lässt Aetznatronlauge durch die Trichterröhre einfließen, destillirt in der a. a. O. beschriebenen Weise ab u. s. w.

c. Ermittlung der Alkalisalze (Kali und Natron). Man giebt 200 C. C. von der Flüssigkeit in einen Setzkolben, erwärmt bis zum Sieden, füllt zunächst mit Chlorbaryumlösung, dann mit kohlensaurem Ammon. Nach längerer Zeit wird die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filter nebst Inhalt ausgesüsst, das gesammte Filtrat zur Trockene verdunstet und der trockene Rückstand schliesslich bis zum schwachen Glühen erhitzt, bis aller Salmiak ausgetrieben ist. Der nunmehrige Rückstand enthält die Alkalimetalle (Kalium und Natrium) im Zustande von Chlorverbindungen. Eine specielle Prüfung dieses Rückstandes, wovon man etwas auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme bringt, lässt erkennen, ob derselbe ausschliesslich aus Chlorkalium (was ein Vorzug sein würde) besteht, oder ob auch Chlornatrium darin enthalten ist (vgl. S. 355). In letzterem Falle kann noch eine weitere Prüfung auf Chlorkalium mittelst Platinchlorids stattfinden (vgl. a. a. O.).

d. Bestimmung der Schwefelsäure. Abermals 100 C. C. von der Flüssigkeit (2 Grmm. von dem Fabrikate entsprechend) werden in einem Becherglase mit einem Zusatze von Salzsäure bis zum Sieden erwärmt und mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Der Niederschlag wird absetzen gelassen, zunächst die klare Flüssigkeit, darauf der Bodensatz auf ein doppeltes Filter, von je gleicher Schwere, gegeben, Becherglas, Filter und Inhalt ausgesüsst bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, Filter und Inhalt darauf scharf getrocknet und gewogen, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Gewicht des also gewonnenen schwefelsauren Baryts durch 2,91 getheilt giebt die entsprechende Menge Schwefelsäure, welche in der wässrigen Lösung an Alkalien und Kalk gebunden war.

e. Ermittlung und Bestimmung der Salzsäure: man giebt ein wenig von der Flüssigkeit in einen Reagircylinder, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure hinzu, darauf Höllesteinlösung und schüttelt — eine käsige weisse Trübung beweist die Anwesenheit von Salzsäure. Ist die Reaction nur gering, so rührt dieselbe nur von einem geringen, zufälligen oder natürlichen, Gehalte der angewandten Materialien an Chlorverbindungen her; ist dieselbe aber beträchtlich, so kann sie nun entweder von der Mitanewendung von Salzsäure bei der Aufschliessung des Minerals, oder von der Zumischung irgend eines Chloralkalimetalls (z. B. Kochsalz, Braunsalz) zu dem Fabrikate herrühren. — Die quantitative Bestimmung kann in solchem Falle geschehen entweder durch Wägung der bei

Chemische
Prüfung der
Superphos-
phate.

der Fällung einer bestimmten Menge (etwa 50 C. C. einem Gramme von dem Fabrikate entsprechend) von der Flüssigkeit durch Höllesteinlösung gewonnenen Chlorsilbers, oder durch Wägung oder Messung der zu solcher Fällung verbrauchten Quantität von einer titrirten Höllesteinlösung.

143,5 Gewth. Chlorsilber, ebenso 170 Gewth. Höllesteins entsprechen 36,5 Gewichtstheile Chlorwasserstoffsäure; folglich ergibt jedwede Menge gewonnenen ausgesüßten und scharf getrockneten Chlorsilbers durch Division mit 3,931 (denn: $\frac{143,5}{36,5} = 3,931$) die entsprechende Menge Chlorwasserstoffsäure, und ebenso jedwede Menge zur Ausfällung verbrauchten Höllesteins durch Division mit 4,638 (denn: $\frac{170}{36,5} = 4,638$). Benutzt man daher zu letzterem Versuche eine Höllesteinlösung, welche in 100 Grmm. oder in 100 C. C. 6,3 Grmm. Höllestein enthält (vgl. S. 218), so entsprechen je 1 Grmm. oder 1 C. C. von dieser Lösung je 13,527 Milligrmm. Chlorwasserstoff.

Chemische
Prüfung der
in Wasser
nicht lös-
lichen Ge-
mengtheile
des Super-
phosphats.

3. Es erübrigt nun noch den vom Wasser nicht aufgenommenen Antheil (vgl. S. 368 unter 2) des Fabrikats einer näheren Prüfung, wesentlich in Betreff der darin enthaltenen Phosphorsäure zu unterwerfen. Man nimmt zu diesem Behufe den trockenen Rückstand aus dem Filter heraus, welches letztere man in den Trichter zurückbringt, giebt denselben in einen Setzkolben, giesst 25 Grmm. offic. Salpetersäure auf, digerirt einige Stunden lang unter öfterem Umschütteln in der Wärme, erhitzt zuletzt bis zum Kochen, verdünnt dann mit 50 C. C. reinem Wasser, lässt absetzen und giebt die überstehende Flüssigkeit auf dasselbe Filter, wobei man das Filtrat in eine Literflasche abfließen lässt. Auf den ungelösten Rückstand werden abermals $12\frac{1}{2}$ Grmm. Salpetersäure gegeben, die beschriebenen Operationen wiederholt und endlich das Ganze in das Filter gebracht, den Setzkolben zuletzt noch mit etwas Wasser nachspülend. Nach Abfluss der Flüssigkeit wird diese in eine Schale gegeben und darin, um das Uebermaass der Salpetersäure zu entfernen, verdunsten gelassen. Der syrupige Rückstand wird mit Wasser verdünnt, in die Literflasche zurückgegeben, die Schale mittelst der Spritzflasche sorgfältig aus- und in die Flasche geschweift und endlich der ungelöst verbliebene Inhalt (α) des Filters durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser ausgesüßt, bis die Flasche bis zur Marke gefüllt ist. Die Flüssigkeit wird durch wiederholtes Ausgiessen in eine andere Flasche und Wiederzurückgiessen vermischt, und mit abgemessenen einzelnen Antheilen derselben werden die Prüfungen auf Phosphorsäure und Schwefelsäure ganz in derselben Weise, wie im Vorhergehenden (2. a und d) angegeben, ausgeführt. Die Schwefelsäure war in der salpetersauren Flüssigkeit als schwefelsaurer Kalk (Gyps) enthalten und kann daher aus dem schwefelsauren Baryt als solchen unmittelbar berechnet werden (vgl. unten).

Der im Filter zurückgebliebene Rückstand (α) wird aus dem zuvor durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in den Kolben zurückgespült, das Gemisch dann erwärmt und reines kohlen-saures Natron bis zur dauernden alkalischen Reaction hinzugegeben. Nach mehrstündiger Digestion in der Wärme verdünnt man mit Wasser, lässt absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit auf ein Filter, giebt von Neuem Wasser auf den Bodensatz, schüttelt, lässt absetzen, giesst ab und wiederholt dieselben Operationen noch ein bis zwei Mal. Das gesammte Filtrat wird mit Salzsäure behutsam übersättigt, dann bis zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird schliesslich in einem Filter gesammelt, ausgesüßt, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, dann scharf getrocknet und gewogen. Dessen Gewicht ergibt durch Multiplication mit 0,738 die entsprechende Menge Gypses ($\text{CaOSO}^3 \cdot 2\text{HO} = 86$), denn als solcher war die Schwefelsäure in dem ungelösten Rückstande enthalten. Der berechnete Gyps wird zu dem in der salpetersauren Flüssigkeit enthaltenen summirt. Die Summe ergibt jedoch noch nicht die vorhanden gewesene ganze Menge desselben, denn ein Theil ist auch in den wässrigen Auszug übergegangen.

Der in dem Kolben ungelöst zurückgebliebene Rückstand von der Behandlung mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron, worin aller Kalk des vorhanden gewesenen Gypses als kohlen-saurer Kalk enthalten ist, wird behutsam mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, die Mischung hierauf bis zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und das Ganze auf ein Filter gegeben. Kolben, Filter und dessen Inhalt werden mit Wasser ausgesüßt, bis das Abfließende nicht

mehr sauer reagirt, der letztere dann scharf getrocknet und gewogen. Er besteht aus den in 20 Grmm. von dem Fabrikate enthaltenen ganz werthlosen mineralischen Gemengtheilen (wesentlich Sand) des letztern.

IV. Abraumsalz (Düngsalz).

Unter obigem Namen kommt wesentlich von Stassfurt ($2\frac{1}{4}$ Meilen von Magdeburg unweit der Mündung der Bode in die Saale) aus ein kalireiches unreines Salz in den Handel, das wegen des sehr niedrigen Preises, um welchen es verkauft wird, als Düngsalz grosse Verwendung findet. Dieses Salz lagert auf den eigentlichen Steinsalzlageren von Stassfurt und muss erst abgeräumt werden, um zu denselben zu gelangen (daher der Name Abraumsalz). Diese Schichten des unreinen Salzes sind 100 Fuss und darüber mächtig und bieten in ihrer Zusammensetzung grosse Verschiedenheit dar, indem das Salz dieser Schichten mit verschiedenen, namentlich Kali, Magnesia, Kalk, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Borsäure enthaltenden Mineralien (Sylvin = KCl , Carnallit = $KCl \cdot 2MgCl \cdot 12HO$, Kieserit = $MgOSO^3 \cdot HO$, Kainit = $KOSO^3 \cdot MgOSO^3 \cdot MgCl \cdot 6HO$, Stassfurtit = $6MgO \cdot 8Bor^3 \cdot MgCl$, Anhydrit = $CaOSO^3$) gemengt ist, ferner variirende Mengen von Thon und Sand enthält. Es zeigt daher das rohe Abraumsalz, so wie es in den Handel gebracht wird, eine grosse Verschiedenheit in der Mischung, welche durch nachträgliche Beimengung von Asche und anderen beim Versieden der Soole abfallenden Substanzen (Pfannenstein u. dgl.) noch weiter vergrössert wird. Die Wirksamkeit dieses Salzgemenges als Düngmittel beruht hauptsächlich und wesentlich auf dessen Gehalte an Kaliumverbindungen (Chlorkalium und schwefelsaures Kali), daher auch dessen Werth in geradem Verhältnisse zu diesem Gehalte steht. — Die chemische Prüfung geschieht folgendermaassen.

Chemische
Prüfung der
Kali-
düngsalze.

A. Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit. Man wägt von einer zerriebenen und wohlgemengten Probe des fraglichen Salzes in einem tarirten Schälchen 10 Grmm. ab, lässt die Schale durch mehrere Stunden innerhalb eines zwischen 100 und 130° C. erwärmten Raumes verweilen, dann erkalten und wägt von Neuem. Die Gewichtsabnahme ergiebt den Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit.

B. Bestimmung der unlöslichen Gemengtheile. Man wägt von Neuem 25 Grmm. von derselben gemengten ungetrockneten Probe ab, giebt diese in einen Setzkolben von passender Grösse, übergiesst mit der 10fachen Wassermenge und lässt unter öfterem Umschütteln durch mehrere Stunden an einem warmen Orte digeriren. Man lässt dann absetzen, giesst die klare Flüssigkeit so weit wie thunlich in eine Halbliterflasche ab und sammelt schliesslich den Bodensatz in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, werden Kolben, Filter und Inhalt durch wiederholtes Aufgeben von Wasser ausgeschweift und ausgesüsst bis die Flasche bis zur Marke (also bis zu 500 C. C.) angefüllt ist. Das Filter wird bei 100° C. und darüber ausgetrocknet, dann gewogen, wobei das äussere Filter als Tara dient, und hierdurch der Gehalt von 25 Grmm. des fraglichen Salzes an in Wasser unlöslichen Theilen ermittelt. Die wässrige Flüssigkeit wird durch Ausgiessen in einen grössern Kolben, Schütteln und Zurückgiessen wohl gemischt, und mit einzelnen abgemessenen Antheilen davon werden nachstehende einzelne Prüfungen und Bestimmungen vorgenommen.

C. Bestimmung der Schwefelsäure. Man giebt 50 C. C. von der Lösung ($2\frac{1}{2}$ Grmm. von dem Salze entsprechend) in ein Becherglas, erwärmt bis zum Sieden und tröpfelt Chlorbaryumlösung behutsam (um einen erheblichen Ueberschuss zu vermeiden) hinzu, so lange als noch dadurch die Trübung sich vermehrt. Man lässt die trübe Mischung noch eine kurze Weile sieden, dann

Chemische
Prüfung der
Kali-
düngsalze.

absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit auf ein tarirtes Filter und darauf den Bodensatz. Becherglas, Filter und Inhalt werden wiederholt mit heissem Wasser ausgeschweift und ausgesüsst, das Filter nebst Inhalt dann scharf getrocknet und schliesslich gewogen. Das Gewicht ergibt durch 2,91 getheilt die entsprechende Menge Schwefelsäure.

D. Bestimmung der Magnesia. Das im Vorhergehenden gewonnene schwefelsäurefreie Filtrat wird bis zum Sieden erhitzt und von einer Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit klar ab, sammelt schliesslich den Bodensatz in einem Filter und süsst mit heissem Wasser aus bis das Gesamtvolum des Filtrats (α) 250 Cub. C. beträgt. Der Rückstand im Filter wird, nachdem letzteres mit einem Glasstabe durchstochen, mittelst der Spritzflasche in ein Becherglas gebracht, die Mischung bis zum Sieden erhitzt, sodann verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt. Man filtrirt, lässt das Filtrat in einem tarirten Platinschälchen eintrocknen, erhitzt letzteres bis zum Glühen, bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtszunahme, setzt diese als wasserleere schwefelsaure Magnesia in Rechnung und berechnet $\frac{1}{2}$ davon als reine Magnesia. — Oder man versetzt die filtrirte schwefelsaure Flüssigkeit zunächst mit einem gleichen Volum offic. essigsaurer Ammonlösung, fällt dann durch oxalsaures Ammon die geringe Menge vorhandenen Kalks, und darauf, nach vorgängigem Zusatze von etwas Aetzammoniak, durch phosphorsaures Ammon die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia. Diese wird nach längerer Zeit in einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünntem (1:3) Salmiakgeist ausgesüsst, dann getrocknet und gegläht. Der Glührückstand ist pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgO, bPO^3 = 111$), deren Gewicht durch 2,775 getheilt die entsprechende Menge reiner Magnesia ergibt.

E. Bestimmung des Kaliums. 100 C. C. von dem im Vorhergehenden (D) gewonnenen Filtrate α (1 Grmm. von dem Salze entsprechend) werden in einem Becherglase zunächst mit Salzsäure schwach angesäuert, darauf mit einer Lösung von Platinchlorid, 2 Grmm. Platin enthaltend, vermischt und die Mischung im Wasserbade zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit höchstrectificirtem Weingeist übergossen, mit dem Glasstabe möglichst vertheilt, dann absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere gegeben, auf den Bodensatz abermals Weingeist aufgegossen, wiederum absetzen gelassen, abgegossen, dieselben Operationen noch einmal wiederholt, schliesslich das Ungelöste (Kalium-Platinchlorid) mittelst gleichen Weingeistes vollständig in das Filter eingeschweift und mit dem Aufgeben von Weingeist fortgefahren bis dieser farblos abfließt. Filter und Inhalt werden hierauf bei 100° C. anhaltend getrocknet, darauf gewogen, das äussere Filter als Tara benutzend, und aus dem Gewichte des Kalium-Platinchlorids ($KCl, PtCl^2 = 244,4$) durch Division mit 6,234 die entsprechende Menge an Kalium, mit 5,177 an Kali und mit 3,27 an Chlorkalium berechnet (vgl. F. Stohmann in Zeitschr. f. analyt. Chemie. V. S. 306).

Aus dem in die weingeistige Flüssigkeit übergegangenen Natrium-Platinchlorid und überschüssigem Platinchlorid wird durch einen Zusatz von Chlorammonium das Platin als Platinsalmiak ausgefällt. Dieser hinterlässt bei behutsamem Glühen alles Platin metallisch in Form einer porösen Masse (Platinschwamm). Aus dem Kalium-Platinchlorid wird durch Glühen desselben mit einem kleinen Zusatze von Oxalsäure das Platin ebenfalls reducirt (vgl. S. 246).

Mit Umgehung der Anwendung von Platinchlorid kann die Bestimmung des Kalis zu dem vorliegenden Zwecke hinreichend genau auch folgendermaassen geschehen. Man giebt 150 C. C. von dem Filtrate α ($1\frac{1}{2}$ Grmm. von dem Salze entsprechend) in ein Becherglas, macht durch einige Tropfen Weinsäurelösung schwach sauer, löst dann darin 4 Grmm. saures weinsaures Natron auf, lässt in dem Becherglase eintrocknen und digerirt den Rückstand unter Umrühren mit dem Glasstabe kalt mit 50–60 C. C. Wasser, welches längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem sauren weinsauren Kali in Berührung gestanden und noch steht, daher damit gesättigt ist. Man giebt nach längerer kalter Digestion das Ganze auf ein tarirtes Filter, schweift Glas, Filter und Inhalt noch einige Male mit demselben Wasser, darauf mit wenigem reinen Wasser aus, lässt dann bei

100° C. trocken werden und wägt. Der Inhalt des Filters ist saures weinsaures Kali (KOH O T = 188,2), dessen Gewicht durch 2,519 getheilt als Quotienten die entsprechende Menge Chlorkalium und durch Division mit 3,987 die entsprechende Menge Kali ergibt.

Chemische
Prüfung der
Kali-
düngsalze.

F. Bestimmung des Chlors. Man verfährt unter Anwendung von 10 C. C. (0,5 Grmm. von dem Salze entsprechend) von der ursprünglichen Lösung (B), nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser und Ansäuerung mit reiner Salpetersäure, genau wie S. 369 angegeben. 143,5 Gewth. Chlorsilber, ebenso 170 Gewichtstheile Höllestein entsprechen 35,5 Gewichtsth. Chlor;

$$\text{somit: } \frac{143,5}{35,5} = 4,0422, \text{ und: } \frac{170}{35,5} = 4,7887$$

$$\text{folglich: } \frac{x \text{Ag Cl}}{4,0422} = x \text{Cl, ebenso: } \frac{x \text{Ag ONO}^s}{4,7887} = x \text{Cl.}$$

V. Ammoniakalische Düngsalze.

Unter den Namen Ammonsulfat, Ammon-Kalisuperphosphat, Gassalz (auch ammoniakalisches Gassalz genannt, weil aus den ammoniakalischen Waschwässern der Gasfabriken durch Behandlung mit Gyps, rohem Chlorcalcium u. s. w. gewonnen) kommen behufs der Verwendung in der Landwirthschaft ammoniakalische Düngsalze in dem Handel vor, deren grösserer oder geringerer Werth in dieser Beziehung durch die Art und die Quantität der Bestand- und Gemengtheile (Ammon-, Kalium- und Natriumverbindungen, Phosphorsäure-, Schwefelsäure- und Chlorverbindungen) bedingt wird, in keiner Weise aber durch das äussere Ansehen auch nur annähernd sich kundgibt, und nur eine chemische Prüfung kann darüber Auskunft geben. Behufs dieser letztern kann man im Allgemeinen und im Speciellen wie bei der Prüfung der Kalksuperphosphate (vgl. S. 367 und ff.) verfahren.