

# 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.

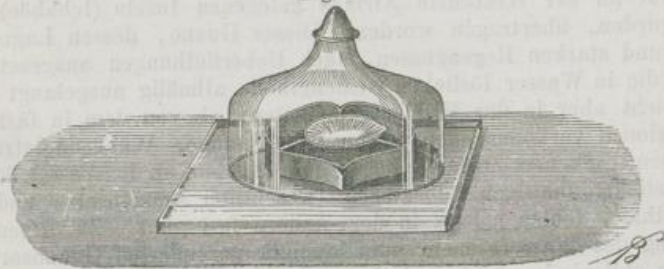
*Peruguano.*

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.

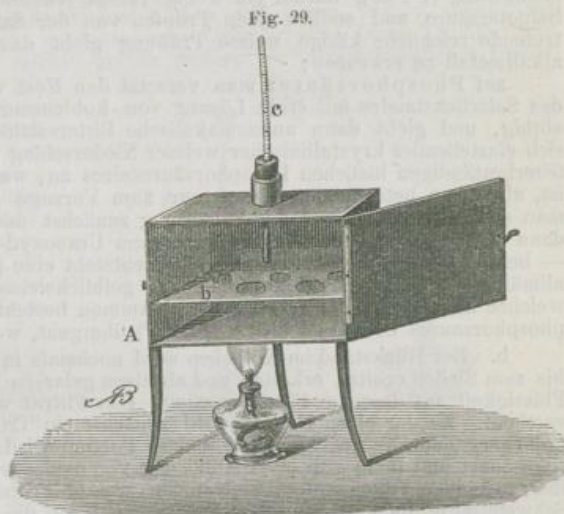
Zur Ausführung dieser Probe (Einäscherung) kann der im Vorhergehenden gewonnene trockene Rückstand benutzt werden, indem man zu diesem Behufe die

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.

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

Prüfung  
der Asche.

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 allmählig 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 allmählig sammelt sich ein voluminöser gelblichweisser Niederschlag am Boden, welcher aus phosphorsaurem Uranoxyd-Ammon besteht und beim Glühen in pyrophosphorsaures Uranoxyd ( $2\text{Ur}^2\text{O}^3$ ,  $6\text{PO}^3$ ) 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 abgoflossen, bis auf die Hälfte und darüber verdunstet, darauf mit Aetzammoniak schwach übersättigt. Der hierbei entstandene weisse Niederschlag ist wesentlich dreibasisch-phosphorsaurer Kalk ( $3\text{CaO}$ ,  $\text{PO}^3$ ), 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 kohlensaurem 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, 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  $\text{AmCl}$ ,  $\text{PtCl}_2 = 223,5$ ) 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.

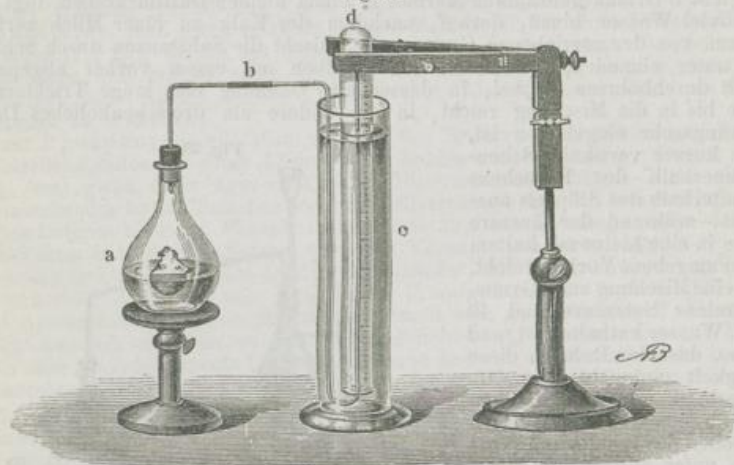


Noch eine andere Methode, den Ammoniakgehalt festzustellen (ursprünglich von Melsens vorgeschlagen, vgl. Liebig's und Kopp's Jahresber. 1852. S. 725),

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-

Fig. 32.



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 essigsaurer 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 bräunlich 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 nahezu 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 essigsäurem 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 gegläht (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 essigsäurem 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 essigsäuren Flüssigkeit aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette, 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 essigsäuren 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 essigsäuren 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 Peruvianos 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 Ermittelung 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 Phos-  
phorsäure.

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, süsst 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 Perugano 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 Peruganos nach beiden Richtungen hin angegeben.

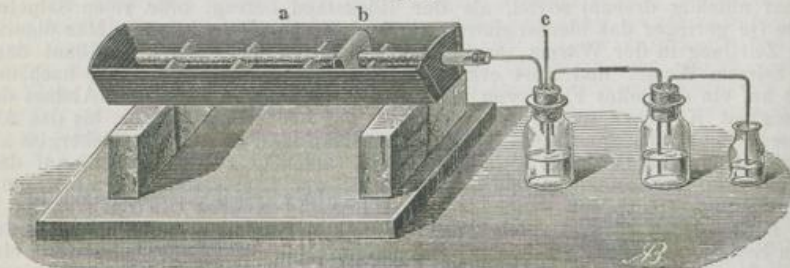
*Fischguano.*

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 Verbrennungsrohr (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) nahehin 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 vorgeordnet 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 ( $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{HO T} = 167$ ) 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  $100^\circ \text{C}$ ., 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 ergibt 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 ergibt 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 Aetnammoniak 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 ( $\alpha$ ) 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  $\alpha$  wird mit einer Auflösung von kohlen saurem Ammon versetzt und lose bedeckt an einem mässig warmen Orte durch längere Zeit bei Seite gestellt. Der entstandene Niederschlag ist kohlen saurer 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 kohlen saurem 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, kohlen saurer 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 schwachsauren 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 ( $3\text{CaO}$ ,  $\text{cPO}^5$ ) 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 ( $\text{CaO } 2\text{HO}$ ,  $\text{cPO}^5$ ) 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  
Superphos-  
phats.

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  $100^{\circ}$  C. bis  $130^{\circ}$  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  $170$ – $180^{\circ}$  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  $100^{\circ}$  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  $\alpha$ ) 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 ( $2\text{MgO}$ ,  $\text{bPO}^{\circ} = 111$ ) 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. —  $\beta$ ) 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  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $\text{PO}^5 = 151$ ; 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 Höllensteinlösung 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, Abraumalz) 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 ergibt 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 ( $\alpha$ ) 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  $\frac{1}{3}$  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  $\alpha$  (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  $\alpha$  ( $1\frac{1}{2}$  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;

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

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

### 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.

## II.

### Uebersicht der wichtigeren bei chemischen Prüfungen angewandten Reagentien.

#### A. Neutrale Lösungsmittel.

- Reagentien.*
1. Reines oder destillirtes Wasser (S. 81 und Chem. Apothekerb. 1867. S. 733).
  2. Weingeist oder Aethylalkohol und zwar
    - a. absoluter oder wasserfreier Weingeist (mehrentheils genügt der absolute Weingeist des Handels, welcher noch 2—3 % Wasser enthält und bei 15° C. ein spec. Gew. = 0,795 zeigt);
    - b. höchstrectificirter Weingeist (S. 306);
    - c. rectificirter Weingeist (ibid.).

Diese nur im Wassergehalte von einander verschiedenen Arten von Weingeist werden mehrentheils als Lösungsmittel benutzt, um darin lösliche Körper von unlöslichen zu trennen (vgl. S. 260, 308, 310, 320 etc.), ebenso auch um erstere auf einen Gehalt an letzteren zu prüfen (vergl. S. 125, 173, 194, 212, 251 etc.). Der starke Weingeist wird aber auch unter Zuziehung von conc. Schwefelsäure benutzt zur Unterscheidung der Essigsäure von der Ameisensäure und umgekehrt (vgl. S. 8 u. 20), ebenso zur Prüfung des Glycerins auf einen Gehalt an flüchtigen fetten Säuren (vgl. S. 173), ferner um mit gewissen anorganischen Körpern theils allein, theils unter Zuziehung von Schwefelsäure, in Berührung gebracht und entzündet durch die eigenthümliche Flammenfärbung die Art der ersteren nachzuweisen (vgl. S. 16, 111, 228 u. 262), endlich zur Erkennung der Chromsäure in sauren Lösungen durch Ueberführung derselben in Chromoxyd (vgl. S. 18, 206, 292).

3. Aether oder Aethyläther (S. 55) wird ebenfalls als Lösungsmittel und zur Prüfung darin löslicher Substanzen auf einen Gehalt an solchen, welche davon nicht gelöst werden (vgl. S. 32, 42, 126 u. 298), benutzt.

4. Chloroform (S. 158) und 5. Schwefelkohlenstoff (S. 121), welche beide in Wasser nicht löslich sind, demselben aber die geringste Menge darin enthaltenen freien oder freigemachten Jods entziehen und hierdurch eine höchst charakteristische Färbung erlangen, kommen daher auch nach dieser Richtung hin als Reagentien (vgl. S. 30, 33, 192, 222 etc.) in Anwendung.

## B. Säuren und Halogene.

## 6. Schwefelsäure und zwar

a. reine concentrirte Schwefelsäure, deren specif. Gew. mindestens = 1,840 ist (S. 44), wird benutzt als Reagens für Alkaloide, deren Erkennung und Unterscheidung, theils für sich allein (vgl. S. 109 und 338), theils unter Zuziehung von Salpetersäure (vgl. S. 241) oder von chromsaurem Kali (vgl. S. 78 u. 330), ebenso für Glycoside (vgl. S. 96 u. 299), gewisse flüchtige Oele (vgl. S. 273, 276 u. 278) und gewisse nicht flüchtige organische Säuren (vgl. S. 35), ferner zur Prüfung des Chloroforms (vgl. S. 129) und Glycerins (vgl. S. 172) und, unter Zuziehung von Weingeist, als ätherificirendes Mittel zur Erkennung und Unterscheidung flüchtiger organischer Säuren (vgl. S. 8, 20 u. 173), endlich um gewisse Metalle (Antimon, Wismuth, Zinn) behufs weiterer Prüfung zu oxydiren und in schwefelsaure Oxyde überzuführen (vgl. S. 318 u. 396). — Die concentrirte Schwefelsäure dient ausserdem auch als Austrocknungsmittel für durchströmende Gase (vgl. S. 104) und begränzte luffterfüllte Räume (vgl. S. 354), zu welchem letzteren Zwecke rohe englische Schwefelsäure vollkommen genügt.

Reagentien.

b. dreifach-gewässerte Schwefelsäure (durch behutsames Eintragen von 3 Gewth. reiner conc. Schwefelsäure in 1 Gewth. Wasser bereitet), deren spec. Gew. bei 15° C. = 1,65. Solche wird wesentlich in Fällen angewandt, wo eine Erwärmung, wie sie beim Zusammenbringen von höchstconcentrirter Säure mit wässerigen Flüssigkeiten stets eintritt, vermieden werden soll (vgl. S. 330).

c. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure (S. 46). Diese verdünnte Säure dient wesentlich zur Erkennung von Baryt, Strontian und Bleioxyd (letzteres, wenn die fragliche Flüssigkeit durch viel Schwefelwasserstoffwasser schwarz getrübt und gefällt wird) und Ausfällung derselben in Form von schwefelsauren Verbindungen.

Erfolgt beim Zutropfeln des Reagens zu der fraglichen sauren oder neutralen oder alkalischen (in welchem letzteren Falle vorgängig Salzsäure bis zum Eintritt einer sauren Reaction zugegeben werden muss) Flüssigkeit bald oder nach kurzer Weile keine weisse Fällung, so ist weder die eine noch die zweite und dritte von den genannten Basen vorhanden (bei stark vorwaltender Säure in der fraglichen sauren Flüssigkeit, besonders Salzsäure, und nur vorhandener geringer Menge Bleioxyds kann die Reaction auf letzteres wohl ausbleiben). Hat aber eine Reaction stattgefunden, so fällt man die saure oder, wenn nöthig, zuvor mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit oder einen Theil davon zunächst durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt von dem Niederschlag ab und tröpfelt von dem sauren Filtrate in klare Gypslösung (Nr. 57) ein — entsteht hierbei sogleich eine weisse Trübung, so deutet diese auf Baryt; entsteht die weisse Trübung aber erst nach kurzer Weile und allmählig, so deutet es auf Strontian (wie im ersten Falle neben Baryt auch Strontian erkannt werden kann vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 757). Ist aber weder bald noch nach längerer Weile eine weisse Trübung entstanden, so wurde die ursprüngliche Reaction der Schwefelsäure durch das Vorhandensein von Bleioxyd veranlasst, was noch speciell durch eine weitere Prüfung sowohl des weissen Niederschlags (Behandlung mit verdünnter Kalilösung u. s. w. vgl. S. 105), als auch des durch Schwefelwasserstoff erzeugten schwarzen Niederschlags (Behandlung mit Salpetersäure u. s. w. vgl. S. 5 u. 26) constatirt werden kann.

Erkennung von Baryt, Strontian und Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure.

Verdünnte Schwefelsäure als alkalimetrische Flüssigkeit.

Die offic. verdünnte Schwefelsäure kann auch zu alkalimetrischen Prüfungen auf volumetrischem Wege benutzt werden. Zu diesem Zwecke werden 264 C. C.

*Reagentien.* davon mit Wasser auf 1000 C. C. weiter verdünnt. 100 C. C. von dieser letzteren verdünnten Säure müssen, wenn richtig beschaffen, daher zu dem genannten Zwecke verwendbar, nach allmählichem Zusatze eines gleichen Volums von einer Lösung von wasserleerem reinem kohlen-sauren Natron, in 1000 C. C. 53 Grmm. des Salzes enthaltend, nach Austreibung der Kohlensäure durch Erwärmen eine neutrale Flüssigkeit liefern. Anstatt der genannten alkalischen Flüssigkeit kann selbstverständlich zu gleichem Zwecke auch eine titrirte Lösung von Aetznatron von gleichem Gehalt an Alkali (vgl. Nr. 37) benutzt werden, in welchem Falle eine nachträgliche Erwärmung nicht nöthig ist.

7. Schwefelige Säure (S. 49) in wässriger Lösung dient wesentlich als reducirendes Mittel, namentlich zur Ueberführung von Eisenoxyd und Eisenchlorid in Eisenoxydul und Eisenchlorür, von Chromsäure in Chromoxyd (vgl. S. 18), von Arsensäure in arsenige Säure (vgl. S. 38, 47, 103 etc.), wozu übrigens in den meisten Fällen mit Vortheil und grösserer Bequemlichkeit schwefeligsaures Natron (vgl. Nr. 40) angewendet werden kann. Die wässrige schwefelige Säure dient ferner zur Erkennung und Untercheidung der Chlor-, Brom- und Jodsäure (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 739), zur Prüfung des Jods auf Jodcyan (vgl. S. 193), von Schwefelantimon in alkalischer Lösung auf Schwefelarsen (vgl. S. 287). Endlich ist auch eine titrirte, verdünnte, wässrige Lösung von schwefeliger Säure die Grundlage der von Bunsen 1853 publicirten maass-analytischen Methode (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 86. S. 265 u. ff.)

Bereitung  
von schwefeliger  
Säure  
als Reagens.

Zu analytischen Zwecken stellt man sich wässrige schwefelige Säure am kürzesten und einfachsten dar durch Zersetzung von im Handel vorkommenden krystallisirtem schwefeligsauren Natron (vgl. Nr. 40) mit mässig verdünnter Schwefelsäure in der Wärme und benutzt hierzu einen, dem durch Fig. 30 S. 357 dargestellten ähnlichen Apparat. Man giebt in den Kolben 50 Grmm. von dem krystallisirten Salze, darauf doppelt soviel Wasser, erwärmt bis zur Auflösung, befestigt den Kolben mit untergelegtem Drathnetze auf das Lampengestelle, passt den beschickten Stöpsel ein und lässt den äussern vertikalen Schenkel des Dampf-abführungsrohrs bis auf den Boden einer mit kaltem Wasser umgebenen kleinen Vorlage, worin 100 Grmm. reines Wasser enthalten sind, herabreichen. Man lässt nun 30 Grmm. concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit gleichviel Wasser verdünnt worden sind, durch die Trichterröhre langsam einfließen, schiebt dann die entzündete Lampe unter, erwärmt den Inhalt des Kolbens allmähig bis zum schwachen Sieden und fährt damit fort, solange das Gas noch absorhirt wird. Findet dieses nicht mehr statt, so nimmt man die Vorlage hinweg, schiebt die Lampe bei Seite, vertheilt den Inhalt der Vorlage in drei Gläser von solchem räumlichen Inhalt, dass dieselben davon ziemlich ganz angefüllt werden, und verschliesst sie dicht mit paraffin-getränkten Korkstöpseln.

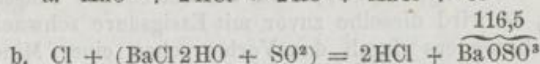
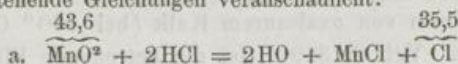
Eine schwefeligsäurehaltige, wässrige Lösung von Chlorbaryum (10 Grmm. krystallisiertes Chlorbaryum, 250 Grmm. Wasser und 40 Grmm. von der vorbeschriebenen schwefeligen Säure) dient zur Erkennung und Bestimmung freien Chlors, daher auch mittelbar zur Prüfung des Braunsteins auf verwendbaren Sauerstoffgehalt und dem entsprechenden Manganhyperoxyd (vgl. Chem. Apothekerb. 1857. S. 507.)

Prüfung des  
Braunsteins  
mit schwefeliger  
Säure und Chlor-  
baryum.

Man bedient sich zu letzterem Behufe eines dem vorerwähnten ähnlichen Apparats. In dem Kölbchen werden zunächst 40—50 Grmm. offic. reine Salzsäure, darauf 1 Grmm. von dem vorher feingepulverten und bei 100° C. getrockneten fraglichen Braunsteine gegeben; nach kurzem Schütteln wird der Kolben mit einem vorher abgepassten, doppelt durchbohrten paraffin-getränkten Kork beschickt, worin eine lange Trichterröhre, welche bis in die Flüssigkeit taucht, und das Dampf-abführungsrohr eingelassen sind; der äussere vertikale Schenkel des letzteren mündet in eine kleine Vorlage aus, worin nahehin 100 Grmm. von dem genannten Reagens klar abgegossen worden. Man erwärmt den Inhalt des Kolbens allmähig bis zum Sieden und fährt damit fort, bis alles schwarze Pulver ver-



schwunden und zu einer fast farblosen Flüssigkeit gelöst ist. Man entfernt hierauf den Apparat vom Feuer, setzt an dessen Stelle die Vorlage mit der getriebenen Probeflüssigkeit auf das Drathnetz, erwärmt letztere bis zum Sieden und unterhält solches, bis alle überschüssige schwefelige Säure ausgetrieben ist. Der erzeugte schwefelsaure Baryt wird schliesslich in einem, vorher genässten, tarirten Filter gesammelt, ausgesüsst, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, darauf im Luftbade bei 110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht, nach Abzug des Filters, ergibt durch 2,672 getheilt die entsprechende Menge reinen Manganhyperoxyds. — Der chemische Vorgang, worauf die eben beschriebene Operation beruht, wird durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:



$$\text{somit: } \frac{\text{BaOSO}^3 = 116,5}{\text{MnO}^2 = 43,6} = 2,672, \text{ folglich: } \frac{x \text{ BaOSO}^3}{2,672} = x \text{ MnO}^2$$

Wenn die Prüfung eines Braunsteins auf seinen technischen Werth auch zur Aufgabe hat, die Menge der Salzsäure, welche zu dessen Aufschliessung erforderlich ist, und deren Verhältniss zur Ausbeute an Chlor zu ermitteln, so kann dies folgendermaassen geschehen. Man übergiesst in einem Porzellanschälchen 1 Grmm. von dem höchstfein zerriebenen fraglichen Braunstein mit 10 Grmm. offic. reiner Salzsäure und lässt in freier Luft über der einfachen Weingeistlampe allmählig bis zur Trockene verdunsten. Man übergiesst den Rückstand mit nahehin 10 C. C. heissen Wassers und lässt abermals eintrocknen. Auf den nunmehrigen Rückstand werden 50–60 C. C. Wasser und 4 Grmm. reines kohlen-saures Natron gegeben, das Ganze gekocht, darauf filtrirt und Schaal und Filter wiederholt mit heissem Wasser ausgesüsst. Das in einem Becherglase gesammelte alkalische Filtrat wird mit reiner Salpetersäure angesäuert, darauf ganz oder zur Hälfte mit Höllesteinlösung ausgefällt, das Chlorsilber möglichst bei Ausschluss des Lichtes in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, vollständig ausgesüsst, scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 4 getheilt, ergibt nahehin die Quantität wasserleerer Salzsäure, welche vom Braunstein absorbiert worden. Diese würde bei reinem Hyperoxyd zum entwickelten Chlor sich verhalten wie 73:35,5, erstere Zahl aber um desto höher ausfallen, je ärmer an verwendbarem Sauerstoff der fragliche Braunstein ist.

Ermittlung der zur Aufschliessung des Braunsteins nöthigen Salzsäure.

8. Salpetersäure. Als Reagens für Anilin (vgl. S. 77), Brucin (vgl. S. 109), Morphin (vgl. S. 237), Narkotin (vgl. S. 241), Harnsäure (vgl. S. 52, 359 und 361), ebenso in den meisten Fällen als Lösungsmittel für Metalle genügt die offic. reine Salpetersäure (S. 33); nur in wenigen Fällen kommt eine concentrirtere Säure (spec. Gew. 1,36–1,50) zur Anwendung, so bei der Prüfung des Amygdalins (vgl. S. 76), des ätherischen Mandelöls (vgl. S. 274) und bei der Untersuchung zinnhaltiger Legirungen (vgl. S. 307).

Behufs alkalimetrischer Prüfungen eignet sich am besten offic. reine Salpetersäure, welche vorgängig mit dem dreifachen Gewichte reinen Wassers verdünnt worden, somit 6 $\frac{1}{4}$ % wasserleere Säure enthält (spec. Gew. bei 15° C. = 1,042, Aequiv. = 864). 86,4 Grmm. oder 83 C. C. (bei 15° C. gemessen) von dieser Säure erfordern, wenn richtig gemischt, 100 C. C. von den oben (Nr. 6. c.) erwähnten titrirten alkalischen Flüssigkeiten zur Neutralisation; hat man 830 C. C. davon mit Wasser weiter auf 1000 C. C. verdünnt, so sind in letzterer genau 54 Grmm. (1 Aequiv. in Grammen ausgedrückt) wasserleere Säure enthalten, und es ist solche Säure somit der in Nr. 6. c. erwähnten titrirten verdünnten Schwefelsäure an neutralisirender Wirksamkeit, Alkalien gegenüber, gleichwerthig.

Verdünnte Salpetersäure als alkalimetrisches Mittel.

9. Chlorwasserstoffsäure. Für die Anwendung als Lösungs-, Zersetzungs- und Fällungsmittel reicht, auch in den meisten Fällen der ersten Art, die offic. reine Säure (S. 23) aus, und nur in wenigen Fällen ist die Benutzung einer stärkern reinen Säure (spec. Gew. = 1,15–1,16) geboten, so beim Auflösen von Zinn (vgl. unter Nr. 73) und von Schwefel-

*Reagentien.* antimon behufs dessen Prüfung auf Arsen (vgl. S. 326). Ausserdem ist offic. Chlorwasserstoffsäure auch ein Erkennungsmittel für Salicin (vgl. S. 299) und für Veratrin (vgl. S. 338).

10. Oxalsäure (S. 35) dient in wässriger Lösung (1:12) zur Prüfung des rothen und des braunen Bleihyperoxyds (vgl. S. 294, 296 u. 297), des Braunsteins (vgl. S. 235), wesentlich aber zur Erkennung des Kalks in Flüssigkeiten, gegen welche Schwefelwasserstoff und sehr verdünnte Schwefelsäure indifferent sich verhalten, und als Ausfällungsmittel desselben in der Form von oxalsaurem Kalk (bei 100° C. getrocknet =  $\text{CaO Ox HO} = 73$ . Vgl. S. 359). Ist die betreffende Flüssigkeit neutral oder alkalisch, so wird dieselbe zuvor mit Essigsäure schwach angesäuert; ist sie sauer, besonders durch das Vorherrschen einer Mineralsäure, so wird dieselbe zunächst mit essigsaurer Ammonlösung (oder auch mit einer Lösung von essigsauerm Natron) versetzt, wodurch die Mineralsäure gebunden wird und an deren Stelle freie Essigsäure, welche den oxalsauren Kalk nicht löst, auftritt. — Anstatt der Oxalsäurelösung kann zu gleichem Zwecke auch eine Lösung von oxalsaurem Ammon benutzt werden, besonders in dem Falle, wo die zu prüfende Flüssigkeit neutral ist, daher vor oder nach durch Essigsäure angesäuert wird (vgl. S. 84), oder eine Ansäuerung wegen Gegenwart von Schwefelammonium nicht zulässig ist (vgl. S. 230).

Die Lösung von oxalsaurem Ammon wird bereitet durch Auflösen von 1 Th. krystallisirten Salzes ( $\text{AmO Ox HO} = 71$ ) in 20 Th. Wasser, oder auch ex tempore indem man zu einer beliebigen Menge der obigen Oxalsäurelösung Aetzammoniakflüssigkeit bis zur schwachen alkalischen Reaction zugeibt.

Die krystallisirte Oxalsäure ist ausserdem auch, weil leicht rein darzustellen und leicht zu wägen, zur Herstellung einer alkalimetrischen Flüssigkeit besonders geeignet, und wurde zu solchem Zwecke zuerst von Fr. Mohr empfohlen und nach dieser Richtung hin in seinem classischen Lehrbuche d. chem. analyt. Titrimethode ausführlich behandelt.

Oxalsäure-  
lösung als  
alkalimetri-  
sches Mittel.

Man wägt genau 63 Grmm. (= 1 Aequiv. in Grammen ausgedrückt) von der krystallisirten Säure ab, schüttet diese in einen Literkolben, giebt die 10fache Menge lauen Wassers hinzu, befördert durch Umschütteln die Lösung, verdünnt dann die bis zur mittleren Temperatur erkaltete Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Wasser bis zur Marke, giesst in das Aufnahmegefäss über und wieder zurück, um eine vollständige Mischung zu bewerkstelligen, und bewahrt endlich die Lösung gegen directes Sonnenlicht und gegen zu starke Abkühlung (Winterszeit) geschützt zum Gebrauche auf. Die Wirksamkeit ist genau gleich der der vorherbeschriebenen titrirten Schwefelsäure und Salpetersäure und kann in gleicher Weise geprüft werden. — Dieselbe titrirte Kleesäurelösung kann auch mit Zuziehung von Schwefelsäure zur Prüfung der titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (vgl. unter Nr. 26) benutzt werden, und umgekehrt; ebenso auch zur Werthbestimmung des rohen essigsaueren Natrons (Rothsalz), vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 466.

11. Weinsäure (S. 51). Die wässrige Lösung (1:8) dient wesentlich zur Erkennung des Kalis in nicht allzuverdünnten neutralen oder zuvor mittelst derselben Säure neutralisirten alkalischen Flüssigkeiten (vgl. S. 200 und 202) und zur Unterscheidung desselben von Natron. Bei Prüfung von neutralen Flüssigkeiten, ebenso auch von sauren, welche vorher mittelst kohlen-sauren Natrons neutralisirt werden müssen (ein dabei entstehender Niederschlag wird abfiltrirt), benutzt man, anstatt der Säure, besser eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron (S. 254), besonders wenn ein natronhaltiges Salz von einem gleichnamigen

kalihaltigen unterschieden werden soll und umgekehrt (vgl. S. 251 u. 372). Ist die Flüssigkeit, worin die etwaige Mitwesenheit von Kali ermittelt werden soll, ammonhaltig, so muss letzteres vorher entfernt werden, indem man zu diesem Behufe die Flüssigkeit zunächst erhitzt, dann kohlenensaures Natron hinzugeibt, mit beiden fortfährt, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrzunehmen, darauf die alkalische Mischung mit Weinsäure neutralisirt, erkalten lässt und nun von der Auflösung des sauren weinsauren Natrons hinzumischt — bei Anwesenheit von Kali entsteht nach kurzer Weile ein Niederschlag von saurem weinsauren Kali (Weinstein). Umrühren der Mischung mit dem Glasstabe befördert die Reaction. (Man vgl. übrigens S. 246.)

Weinsäurelösung wird auch angewandt, um in gewissen Fällen die Fällung von Eisenoxyd durch Ammoniak zu verhindern, wenn das Eisen nachträglich durch Schwefelammonium abgeschieden werden soll (vgl. S. 369). Auch die Fällung der Thonerde, des Kupferoxyds u. a. durch Alkalien, des Chlorantimons durch Wasser wird durch Weinsäure verhindert (vgl. S. 311, 319 u. 321).

Die Lösung sowohl der Weinsäure, als auch des sauren weinsauren Natrons darf nicht in zu grosser Menge vorrätig gehalten werden, da sie leicht dem Schimmeln unterworfen ist. Durch einen kleinen Zusatz von Benzin oder auch Petroleumäther wird übrigens solche Zersetzung sehr verzögert. — Eine Lösung von Weinsäure in stärkstem Weingeist wird bei der Stickstoffbestimmung (vgl. S. 364) benutzt und zu diesem Zwecke *ex tempore* bereitet.

12. Essigsäure wird bei chemischen Prüfungen mehrentheils in der Form von sogenanntem concentrirten Essig (S. 49) benutzt, so als Lösungsmittel (vgl. S. 296, 347 u. 359) und zum Ansäuern von Flüssigkeiten, wenn Mineralsäuren vermieden werden sollen, so bei Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds (vgl. S. 368), bei Fällung des Kalks durch oxalsaures Ammon (vgl. S. 368), des Zinks durch Schwefelwasserstoff, bei Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranoxydlösung (vgl. S. 361 u. 363). Zum Auflösen von in Wasser unlöslichen öligen Substanzen ist jedoch eine stärkere Säure erforderlich (vgl. S. 274 u. 275).

13. Ameisensäure (S. 19) dient zur Abscheidung des Goldes aus chlornatriumhaltigem Goldchlorid und Bestimmung beider (vgl. S. 95). Oxalsäure ist hierbei nicht anwendbar, weil dadurch auch das Chlornatrium theilweis zerlegt wird, was durch Ameisensäure nicht stattfindet.

14. Pikrinsäure (S. 41). Eine kaltgesättigte wässrige Lösung von Pikrinsäure wird benutzt, um Wolle- und Seidenfaser von Lein- und Baumwollfaser zu unterscheiden, ist auch von H. Hager als Reagens für Alkaloide und deren Unterscheidung von neutralen Bitterstoffen und Glycosiden empfohlen worden (vgl. Pharm. Centralh. 1869. S. 131), ebenso zur quantitativen Prüfung der Chinarinden auf Alkaloidgehalt (a. a. O. S. 137 u. 145). Die Lösung der meisten Alkaloide wird, auch bei erheblichem Vorwalten von verdünnter Schwefelsäure, durch einen grossen Ueberschuss des Reagens gefällt; neutrale Bitterstoffe und Glycoside (z. B. Coffein, Theobromin, Pikrotoxin, Salicin) werden unter solchen Verhältnissen nicht gefällt. — Ferner bringt eine kalt gesättigte wässrige Lösung von pikrinsaurem Natron in Lösungen von Kaliumsalzen bald oder nach einiger Weile (bei grosser Verdünnung) einen krystallinischen gelben Niederschlag von pikrinsaurem Kali, welches bei 15° C. nahe an 300 Th. Wasser zur Lösung bedarf, hervor, daher Pikrinsäure unter solchen Ver-

*Reagentien.* hältnissen auch zur Unterscheidung der Kaliumsalze von Natriumsalzen und Erkennung der erstern bei Gegenwart der letztern benutzt werden kann. Endlich giebt pikrinsaures Natron auch ein Reagens für Blausäure ab (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 227).

15. Gerbsäure (S. 51), in der 10fachen Menge einer Mischung aus gleichviel Wasser und rectificirtem Weingeiste gelöst, wird zur Erkennung der Gegenwart solcher Substanzen benutzt, welche dadurch aus ihren Lösungen in Wasser gefällt werden, so Leim- und Proteinsubstanzen, Amyloide, Alkaloidsalze, gewisse Metallsalze (Eisen-, Blei-, Wismuth-, Uranoxyd- und Antimonoxydsalze, Zinn- und Quecksilberoxydsalze), während andere solche Fällung nicht erleiden, so die Saccharoide, Glycoside, organischen Säuren, die Mangan-, Kobalt- und Nickeloxydsalze, ferner die Zink-, Cadmium-, Kupfer- und Chromoxydsalze, Quecksilber- und Zinnchlorid. Wesentlich ist aber die Gerbsäure als Reagens wichtig für die Prüfung des Morphins, welches aus mineralaurer Lösung dadurch nicht gefällt wird (vgl. S. 238), und für die Erkennung auch sehr geringer Spuren von Eisen in Salzlösungen bei nicht vorwaltender Mineralsäure (vgl. S. 344 u. 350).

16. Cyanwasserstoff- oder Blausäure wird in wässriger Lösung bei Trennung des Nickels vom Zink (vgl. S. 272), und bei der Prüfung einer ammoniakalischen Lösung von Kupfer- und Zinkoxyd auf Cadmiumgehalt (vgl. S. 342) benutzt, kann aber hierbei auch durch eine Lösung von Cyankalium (Nr. 32) vertreten werden.

17. Kieselfluorwasserstoffsäure (S. 19 u. Chem. Apothekerb. 1867. S. 757) wird als Reagens wohl ausschliesslich zur Unterscheidung und Trennung des Baryts vom Strontian benutzt. Der erstere wird dadurch aus saurer Lösung in Form eines krystallinischen Niederschlages (Kieselfluorbaryum =  $BaFl$ ,  $SiFl^2 = 139,5$ ) abgeschieden, welcher in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist, während in strontianhaltigen Flüssigkeiten dadurch eine Fällung nicht entsteht, da die entsprechende Strontiumverbindung sehr löslich ist.

18. Schwefelwasserstoff gehört zu den wichtigsten Hilfsmitteln der analytischen Chemie und wird zu chemischen Prüfungen sowohl in wässriger Lösung (Schwefelwasserstoffwasser), als auch gasförmig vielfältig benutzt (vgl. a. a. O. S. 743).

Zur Erzeugung Schwefelwasserstoffs bedient man sich mehrentheils des auf trockenem Wege künstlich gewonnenen Einfach-Schwefeleisens, welches im Handel in Form von blasigen, dichten, oft stahlblau angelaufenen Massen von metallischem Ansehen und grauschwarzer Farbe vorkommt, und worauf man in geeigneten Apparaten englische Schwefelsäure, welche mit der 4–5fachen Menge Wasser verdünnt ist, einwirken lässt. Bei Benutzung des a. a. O. S. 114 dargestellten grösseren Apparates (Fig. 58) kann von einer vorgängigen Waschung des Gases Umgang genommen werden, nicht aber, wenn dasselbe ex tempore entwickelt oder wenn man zur Entwicklung schwarzes Schwefelantimon und starke Salzsäure, bei gleichzeitiger Erwärmung (vgl. a. a. O. Fig. 59), anwendet. — Die wässrige Lösung des Gases (Schwefelwasserstoffwasser) bewahrt man in Gläsern, welche mit paraffingetränkten Korkstöpfeln verschlossen sind. Es sei klar (in nicht vollkommen angefüllten Gläsern sammelt sich allmählig ein geringer weisser Absatz von Schwefel am Boden, von der Einwirkung der Luft herrührend) und erleide beim Zusatze von wenigem reinen Salmiakgeiste keinerlei Trübung und Fällung.

19. Chlor. Es wird mehrentheils in Form einer möglichst gesättigten wässrigen Lösung (Chlorwasser S. 131) als oxydirendes

Mittel benutzt (vgl. S. 24, 269, 343 u. 344), ebenso auch um Brom und Jod aus der Verbindung mit Wasserstoff (vgl. S. 21 u. 30) und mit Metallen (vgl. S. 217, 222 u. 248) frei zu machen und deren Erkennung hierdurch herbeizuführen, ferner mit Zuziehung von Ammoniak zur speciellen Erkennung des Chinins (vgl. S. 123) und Coffeins (vgl. S. 137). Man bewahrt das zu chemischen Prüfungen mit Anwendung reinen Wassers und ohne Benutzung von aus geschwefeltem (vulkanisirtem) Kautschuck bestehenden Apparatheilen bereitete Chlorwasser in Gläsern von höchstens 50 C. C. räumlichem Inhalte, welche mit gut schliessenden paraffingetränkten Korkstöpseln verschlossen und vor dem Zutritte des Lichts geschützt sind. — In der Form trockenen Gases wird Chlor benutzt, um Bromsilber in Chlorsilber (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 137) zu überführen, und um gewisse Schwefelmetalle von andern zu trennen (vgl. a. a. O. S. 749).

20. Jod. Es wird als wässrige Lösung (Jodwasser S. 192) zur Erkennung von Spuren von Chloroform und Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 274 u. 276), in der Form von weingeistiger Lösung (Jodtinktur) zur Unterscheidung von Palladiumblech von Platinblech (vgl. S. 277 u. 286), in der Form von verdünnter, jodkaliumhaltiger, wässriger Lösung zur Erkennung von Stärkemehl (vgl. S. 190 u. 301) und unter Zuziehung von Stärkeschleim zur Erkennung von schwefeliger und unterschwefeliger Säure in mit Essigsäure angesäuerten Salzlösungen (vgl. S. 203, 252 u. 258), ferner als alkalische Jodlösung, um gewisse organische Verbindungen, welche damit in Wechselwirkung Jodoform liefern (z. B. Weingeist, Essigäther, Aceton, Aldehyd) von solchen, wo dieses nicht der Fall ist (z. B. Aether, Chloroform, Chloralhydrat, Methylalkohol, vgl. S. 275 u. 305), zu unterscheiden und darin die Anwesenheit der erstern wahrzunehmen (vgl. A. Lieben in Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplementb. VII. S. 218 u. 377).\*)

\*) In dem einfachsten Falle, wenn es sich darum handelt, Weingeist in wässriger Lösung, z. B. in einem Destillate nachzuweisen, erwärmt man die fragliche Flüssigkeit in einem Probirrohr und trägt einige Körnchen Jod und wenige Tropfen Kalilauge (soviel als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist) in die warme Flüssigkeit ein. Wenn die Menge des Weingeistes nicht gar zu gering ist, erfolgt sogleich eine Trübung, und es bildet sich ein citrongelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform. — Bei Wiederholung der Versuche von Lieben habe ich es bequemer gefunden, anstatt Jods in Substanz, eine Auflösung desselben in Jodkaliumlösung anzuwenden, wovon man einige Tropfen der fraglichen Probe zufügt, darauf verdünnte Aetzkalilösung zutröpfelt, bis die Jodfarbe fast verschwunden, und den Cylinder nun in heisses Wasser zu senken.

Noch häufiger wird eine titrirte jodkaliumhaltige Jodlösung benutzt (vgl. S. 193 u. 311). Joddampf endlich dient um auf Platin abgelagertes Quecksilber wahrnehmbar zu machen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 681).

### C. Kaliumverbindungen.

21. Aetzkali oder Kalihydrat. Es wird bei chemischen Prüfungen in der Form von wässriger Lösung (Kalilauge, Aetzkalilauge, Kalihydratlösung) von verschiedenem Gehalt und verschiedener Reinheit (S. 208 u. ff.) benutzt, je nach dem speciellen Zwecke der Anwendung. Die Aufbewahrungsgefässe müssen mit gut schliessenden Glasstöpseln, welche mit Paraffin überstrichen sind, oder auch mit paraffingetränkten Korkstöpseln verschlossen sein. — Man gebraucht die Aetzkalilösung, um Ammoniak-

*Reagentien.* verbindungen zu zersetzen und das Ammonium in der Form von Ammoniak wahrnehmbar zu machen (vgl. S. 67 etc.), um in Lösungen Thonerde, Zink-, Blei- und Antimonoxyd, ferner die Oxyde des Zinnes, welche darin löslich sind, für sich und neben andern nicht löslichen (Talkerde, die basischen Oxyde des Mangans, Eisens, Cadmiums, Wismuths, Kupfers, Nickels, Kobalts, Quecksilbers, Silbers) zu erkennen (vgl. S. 288, 291, 293, 312, 323, 340, 349 etc.), ebenso um Manganverbindungen überhaupt als solche wahrzunehmen (vgl. S. 234, 235 etc.), endlich zur Prüfung des Morphins (vgl. S. 238) u. s. w.

22. Kohlensaures Kali. Die offic. Lösung von kohlensaurem Kali (S. 204) reicht, wenn richtig beschaffen, in Ermangelung vorräthiger volumetrisch titrirter Natronlösung (Nr. 37 und 39) in vielen Fällen zur Feststellung des Säuregehalts wässriger Säuren (vgl. S. 1, 20, 21, 25, 31, 34 u. 268) aus. Zur Controle der richtigen Beschaffenheit kann, neben dem specif. Gew., die oben unter Nr. 10 erwähnte titrirte Lösung von Oxalsäure benutzt werden. Man giebt in ein Becherglas 50 C. C. von dieser Lösung, erwärmt und tröpfelt dann aus einer tarirten Bürette (Fig. 1) von der alkalischen Flüssigkeit hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe nicht mehr geröthet wird. Die verbrauchte Menge darf nicht über 10,4 und nicht unter 10,3 Grmm. betragen.

23. Chlorsaures Kali (S. 205) wird, an Stelle von Chlorwasser, unter Zuziehung von Chlorwasserstoffsäure als Oxydationsmittel (vgl. S. 272) benutzt, so auch um Eisenoxydul in Eisenoxyd, Eisenchlorür in Eisenchlorid überzuführen, namentlich aber um bei der Prüfung organischer Gemenge auf Metallgifte die organische Substanz zu zerstören (vgl. Handb. der pharmac. chem. Praxis. 1835. S. 582).

24. Salpetrigsaures Kali (S. 213) in Form conc. wässriger Lösung (1 : 2) dient wesentlich zur Prüfung von Nickelpräparaten auf Kobaltgehalt (vgl. S. 272), ferner zur Erkennung geringer Spuren von Jodalkalimetallen (vgl. S. 262).

25. Jodsaures Kali. Eine gesättigte wässrige Lösung dieses Salzes (etwa  $\frac{1}{30}$  davon enthaltend) dient zur Erkennung geringer Spuren von schwefeliger Säure (vgl. S. 49), ebenso von Morphin (vgl. S. 238) und, worauf v. Liebig zuerst aufmerksam gemacht (vgl. Chem. Centralblatt. 1856. S. 464), zur Verschärfung der Reaction auf Jodalkalimetalle und umgekehrt (vgl. S. 223).

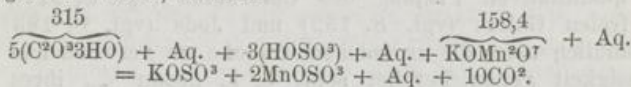
Jodsaures Kali wird gleichzeitig mit Jodkalium erzeugt beim Eintragen von Jod in reine Aetzkalilauge bis Färbung einzutreten beginnt (der Vorgang ist:  $6\text{KO} + \text{Aq.} + 6\text{J} = 5\text{KJ} + \text{KOJO}^5 + \text{Aq.}$ ). Die Flüssigkeit wird bis auf einen geringen Rückstand verdunsten gelassen und letzterer dann mit Weingeist aufgenommen, wodurch das Jodkalium gelöst, das jodsaure Kali aber ungelöst zurückbleibt. Man sammelt es in einem Filter, süsst zunächst mit Weingeist, dann mit etwas destillirtem Wasser aus (diese letztere wässrige Aussüßflüssigkeit wird für sich aufgefangen und weg gethan) und lässt dann trocken werden. Auf  $\frac{3}{2}$  Gewichtstheile aufgewandten Jods wird nahehin 1 Gewth. jodsauren Kalis gewonnen. Die weingeistige Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten reines Jodkalium.

26. Uebermangansaures Kali (S. 210). Eine wässrige Lösung,  $\frac{1}{1000}$  Salz enthaltend, wird zur raschen Erkennung vorhandener geringer Mengen leicht oxydirbarer Substanzen (vgl. S. 6, 11, 20, 24 und 82) benutzt, ebenso auch, wenn genau bereitet und nachträglich geprüft, zur maassanalytischen Bestimmung des Indigblaues (vgl. S. 191), des Eisens

Gewinnung  
von jodsaurem  
Kali.

(vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 526 und 530) und des Kobalts *Reagentien*, (vgl. a. a. O. S. 569).

Zur Feststellung des wahren Gehalts solcher Lösung, welcher allerdings, wenn nicht absolut reines Salz zur Herstellung der letztern verwandt wurde, bei längerer Aufbewahrung allmählig eine Verminderung erleidet, kann die unter Nr. 10 beschriebene titrirte Lösung von Oxalsäure benutzt werden, durch welche letztere bei vorhandener Schwefelsäure das übermangansaure Kali in schwefelsaures Kali und schwefelsaures Manganoxydul, die Oxalsäure selbst aber in Kohlensäure übergeführt werden, nämlich:



Man verdünnt 10 C. C. von der Oxalsäurelösung mit Wasser auf 100 C. C., giebt hiervon 25 C. C. (0,1575 Grmm. krystallisirter Oxalsäure entsprechend) in ein Becherglas, fügt 3 Grmm. offic. verdünnte reine Schwefelsäure, hierauf nahehin noch 50 C. C. Wasser hinzu, erwärmt, stellt das Glas auf ein Blatt weissen Papiers und lässt aus einer graduirten Bürette (Fig. 11. S. 50), unter Umrühren mit einem Glasstabe, von dem Reagens zufließen, anfangs schneller, später langsam, bis eine dauernde schwache Färbung eintritt. Der zur Erreichung dieses Punktes verbrauchten Menge von der Lösung des übermangansauren Kalis entspricht 0,0792 Gramme von diesem letzteren, und diesem würden nahehin 80 C. C. von einer Lösung entsprechen, worin auf 1000 C. C. 1 Grmm. Salz enthalten ist. — Da aber, wie bereits erwähnt, der Titer des Reagens im Verlaufe der Aufbewahrung leicht eine Verminderung erfährt, durch Ausscheidung von Manganoxyd, so ist es zweckmässig, die Lösung in doppelter Stärke ( $\frac{1}{500}$ ) vorrätzig zu halten, dieselbe bei der Anwendung als maass-analytisches Reagens vorgängig zu prüfen und eine beliebige Menge davon dem Ergebnisse entsprechend auf  $\frac{1}{1000}$  zu verdünnen. Hätte man z. B. von solcher event. doppelt starker Lösung bei der vorbeschriebenen Prüfung nicht 40, sondern 45 C. C. verbraucht, so würde sich hieraus ergeben, dass dieselbe nicht in dem Verhältnisse von 40 : 40, sondern von 45 : 35 verdünnt werden müsse, um eine Lösung von  $\frac{1}{1000}$  Salzgehalt zu gewinnen.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali ist auf Brom- und Chlorkalium ohne Wirkung, Jodkalium dagegen wird, wie bereits vor längerer Zeit von C. Weltzien (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 120. S. 349) nachgewiesen, dadurch in jodsaurer Kali übergeführt, unter Freiwerden von Kali und Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat (nämlich:  $\text{KJ} + 2\text{KOMn}^2\text{O}^7 + 6\text{HO} = \text{KOJO}^3 + 2\text{KOHO} + 4\text{HOMnO}^2$ ). W. Reinige hat auf diesen Vorgang eine sehr einfache Methode gegründet, das Jod sowohl für sich allein, als auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brom und Chlor zu bestimmen. Man bereitet sich eine Lösung, die das Jod, resp. Brom und Chlor, an Kalium gebunden enthält; einen etwa vorhandenen übergrossen Gehalt an freiem Alkali stumpft man durch verdünnte Schwefelsäure fast ab, andererseits macht man durch kohlensaures Kali schwach alkalisch. Dann erhitzt man in einem Becherglase bis zum gelinden Kochen, setzt nach und nach von einer Lösung von  $2\frac{1}{2}$  Grammen übermangansauren Kalis in  $497\frac{1}{2}$  Grammen destillirten Wassers zu und lässt nach jedesmaligen Zugeben erst wieder zum Sieden sich erhitzen. Wenn die über dem sich schnell zu Boden setzenden Niederschläge stehende Flüssigkeit, auch nach wiederholtem Aufkochen, entschieden röthlich gefärbt erscheint, ist alles Jodkalium oxydirt. Nachdem man darauf durch unterschwefeligsaurer Natron (in titrirter Lösung) den geringen Ueberschuss an gelöstem übermangansauren Kali bestimmt und in Abzug gebracht hat, giebt die verbrauchte Menge des letztern die Menge des Jods an, denn jedes Gramm der Lösung entspricht genau 2 Milligramm. Jod. Reinige hat durch controlirende Versuche die Genauigkeit der Methode geprüft und nachgewiesen (vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. IX. S. 39).

*Maassanalytische Bestimmung des Jods nach Reinige.*

27. *Rothes chromsaures Kali* (S. 206), in 12—15 Th. Wasser gelöst, dient in gewissen Fällen zur Erkennung des Bleies (vgl. S. 152), des Baryts und dessen Unterscheidung von Strontian (Baryumsalzlösungen werden dadurch gefällt, Strontiumsalzlösungen nicht), mit Zuziehung von

*Reagentien.* verdünnter Schwefelsäure als Reagens auf Salicin (vgl. S. 299) und mit Zuziehung von concentrirter Schwefelsäure als Reagens für Anilin (vgl. S. 78) und Strychnin (vgl. S. 330). In salpetersaurer Lösung wird es zur Erkennung echter Silberfläche (vgl. S. 86) benutzt. — In fester Form wird es bei Prüfung von Bromalkalimetall auf einen Gehalt an Chloralkalimetall angewandt (vgl. S. 108).

28. Arsenigsäures Kali, in Form der officinellen Solution (S. 196), wird zur quantitativen Prüfung des Chlorkalks (vgl. S. 117), zur Bestimmung freien Chlors (vgl. S. 132) und Jods (vgl. S. 193) benutzt. Selbstverständlich muss die zu solchem Zwecke zu verwendende arsenikalische Flüssigkeit genau bereitet sein, d. h. genau  $\frac{1}{90}$  ihres Gewichts arsenige Säure enthalten, was am unzweifelhaftesten entweder auf gewichtsanalytischem Wege durch Ueberführung in arseniges Sulfid oder in arsenisaure Ammon-Magnesia (vorausgesetzt in beiden Fällen die Abwesenheit von Arsensäure), oder auf maass-analytischem Wege mittelst einer anderweitig titrirten Jodlösung (vgl. S. 196) geprüft werden kann.

29. Metantimonsäures Kali (S. 215).

30. Kaliumsulfhydrat (S. 227), wird ausserdem auch benutzt zur Trennung des Zinks vom Nickel aus alkalischen Cyanverbindungen (vgl. S. 272) und um Schwefelquecksilber in alkalische Lösung überzuführen und hierdurch neben gewissen anderen Metallen zu erkennen und von denselben zu trennen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 682 und 748).

31. Jodkalium (durchaus frei von jodsaurem Kali, S. 222) dient als Lösungsmittel des Jods bei Herstellung titrirter Jodlösungen (vgl. S. 193), zur Bestimmung freien Chlors (vgl. S. 131), mittelbar zur Prüfung des Braunsteins (vgl. S. 235), des Eisenoxydoxyduls (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 535) und des Zinnsalzes (vgl. S. 311), mit Zuziehung von angesäuertem Stärkeschleim zur Erkennung geringer Spuren von salpetriger Säure (vgl. S. 82 und 213), von Salpetersäure (S. 82) und von metallischem Blei (vgl. S. 296), ferner zur Prüfung des Cyanquecksilbers (vgl. S. 179), zur Erkennung von Thallium (vgl. S. 27 und 48), zur Unterscheidung des antimonigen Chlorids vom Antimonchlorid und Erkennung des letztern (vgl. S. 321) etc.

32. Cyankalium (S. 219). Bei Prüfungen auf nassem Wege kann es mehrentheils durch eine wässrige Blausäurelösung (Nr. 16) vertreten werden (vgl. ausserdem S. 332 und Chem. Apothekerb. 1867. S. 573); bei Prüfungen auf trockenem Wege dient es wesentlich als kräftiges Reductionsmittel von Schwefelmetallen (vgl. S. 90 und 327) und von Sauerstoffmetallen (vgl. S. 13, 312 und 320), jedenfalls aber mit Ausschluss von salpetersäurehaltigen Körpern, welche zu gefährlichen Verpuffungen Veranlassung geben würden (vgl. a. a. O. S. 718). — Das Cyankalium ist ein sehr starkes Gift, muss daher mit grosser Vorsicht aufbewahrt und gehandhabt werden.

33. Kaliumeisencyanür oder gelbes Blutlaugensalz (S. 220), in 12 oder 24 Th. (verdünnte Lösung) Wasser gelöst, wird zur Erkennung des Eisens und der Eisenpräparate im Allgemeinen (vgl. S. 151, 153 etc.), überhaupt zur Prüfung schwach sauer reagirender Flüssigkeiten auf Eisengehalt und auf Kupfergehalt benutzt. Die sauerstoff- oder chloreisenhaltigen Flüssigkeiten werden blass- oder tiefblau, die kupferhaltigen (bei Abwesen-



heit von Eisen) rothbraun gefärbt und gefällt. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit viel freie Mineralsäure, so muss diese zuvor entweder durch theilweise Abstumpfung mit Aetzammoniak, oder durch Zusatz einer Lösung von essigsäurem Natron beseitigt werden. Eine Lösung von gelbem Blutlaugensalze dient ausserdem auch als Indicator bei Prüfungen mit titrirter Uranoxydlösung (vgl. S. 337 und 361).

34. Kaliumeisencyanid oder rothes Blutlaugensalz (S. 221) wird in verdünnter wässriger Lösung (1 : 25), welche man nur in geringer Menge und vor dem Lichte geschützt vorräthig hält, wesentlich zur Erkennung von Eisenoxydul (Eisenchlorür, Eisenbromür u. s. w.) in sauer reagirenden Lösungen und Nachweis desselben bei vorhandenem Eisenoxyd (Eisenchlorid u. s. w.) benutzt. Eisenoxydulhaltige Flüssigkeiten werden auch bei grosser Verdünnung durch das Reagens tiefblau gefärbt und gefällt; mit eisenoxydhaltigen ist dies nicht der Fall, die Flüssigkeit färbt sich nur etwas tiefer braun, aber die kleinste Spur von Eisenoxydul oder Eisenchlorür in der fraglichen Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, oder von Kaliumeisencyanür in dem Reagens (was leicht eintritt, wenn die Lösung längere Zeit bereitet und der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt war) ruft eine grünliche Nüancirung hervor.

Eine ungebläuet gebliebene Mischung aus sehr verdünnter Eisenoxydlösung und sehr verdünnter Kaliumeisencyanidlösung ist daher auch ein sehr empfindliches Reagens auf reducirende Substanzen, z. B. Morphin (vgl. S. 238), schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w.

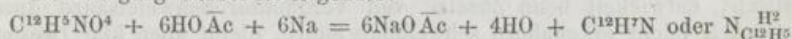
Das rothe Blutlaugensalz dient ferner als Indicator bei der quantitativen Prüfung des Chlorwassers und des Chlorkalks mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls (vgl. S. 116 und 131), und mit Zuziehung von Chlorwasser und Ammoniak zur Erkennung von Chinin (vgl. S. 123).

35. Rhodankalium (S. 225) dient in wässriger Lösung (1 : 12) als höchst empfindliches Reagens auf Eisenoxydsalze oder Eisenchlorid und s. w., deren Lösung auch bei sehr grosser Verdünnung dadurch mehr oder weniger tiefblutroth gefärbt wird (vgl. S. 369). Nachträglicher Zusatz von Salzsäure hebt die Färbung nicht auf.

#### D. Natriumverbindungen.

36. Natriumamalgam (S. 244), kann ausserdem auch zur Erkennung von Nitrophenyl durch Ueberführung in Anilin benutzt werden (vgl. S. 275).

Der Vorgang hierbei ist folgender:



37. Aetznatron oder Natronhydrat (S. 259). Man gebraucht festes und in Wasser gelöstes Aetznatron (Aetznatronlauge) zu ähnlichen Zwecken wie Aetzkali und Aetzkalilauge, und zwar ebenfalls bald mehr bald weniger rein, je nach dem vorliegenden Zwecke. Zur Trennung von Antimonsäure von Zinnsäure (vgl. S. 320) und von Arsensäure wird aber ausschliesslich Aetznatron benutzt, dessen Anwendung in diesem speciellen Falle eben auf der geringen Löslichkeit des antimonsauren Natrons beruht, während zinn- und arsensaures Natron sehr löslich sind. — Eine titrirte Aetznatronlösung behufs acidimetrischer Prüfung auf maass-analytischem

*Reagentien.* Wege, welche in manchen Fällen vor der kohlen-sauren Natronlösung den Vorzug hat, und auch von der österreichischen Pharmakopöe unter den Reagentien aufgenommen ist, wird folgendermaassen bereitet.

Aetznatron-  
lösung als  
acidimetri-  
sches Mittel.

Man giebt 150 Grmm. Aetznatronlauge von der S. 261 beschriebenen Beschaffenheit (spec. Gew. 1,330 bis 1,334) in eine Literflasche, füllt diese bis zur Marke mit reinem Wasser an und giesst dann das Ganze in eine Flasche über, welche etwas mehr als 1 Liter zu fassen vermag und mit einem mit Paraffin bestrichenen Glasstöpsel verschlossen wird. Man mischt durch Schütteln wohl unter einander und giesst von der Flüssigkeit 20 C. C. in eine in Zehntel-C. C. getheilte Bürette ab. Andererseits werden 20 C. C. von der unter Nr. 10 beschriebenen titrirten Oxalsäurelösung in ein Becherglas gegeben und nun hierzu unter Umrühren mit einem Glasstabe von der alkalischen Flüssigkeit einfließen gelassen, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe kaum noch wahrnehmbar geröthet wird. Ist dieses erreicht, so liest man ab, wieviel von der alkalischen Lösung verbraucht worden und erfährt nun hieraus, wieviel Wasser den in der Flasche noch befindlichen 980 C. C. von der alkalischen Flüssigkeit zugefügt werden muss, damit dieselbe der Normalsäure genau äquivalent werde. Hätte man, beispielsweise, von ersterer zur Neutralisation von 20 C. C. Normalsäure nur 18,8 C. C. gebraucht, so ist die Rechnung  $\frac{(20-18,8) \times 980}{18,8} = 62,5$  und es müssen dem-

nach zu den 980 C. C. von der alkalischen Lösung nach 62,5 C. C. Wasser zugegeben werden um eine Flüssigkeit zu haben, welche dem Volum nach der Normalsäure gleichwerthig ist.

38. Natronkalk (s. Chem. Apothekerb. 1867. S. 453, 718 und 759) dient zur Prüfung auf Stickstoff und Ammoniak (vgl. S. 285, 364 und Chem. Apothekerb. S. 759) und auf Quecksilber (a. a. O. S. 681 und 743).

39. Kohlen-saures Natron (S. 255) ist als neutralisirendes Agens, Fällungs- und Zersetzungsmittel (vgl. S. 363) dem kohlen-sauren Kali vorzuziehen, da es leichter chemisch rein zu erhalten. Die vorrätzig gehaltene Auflösung wird im dem Verhältnisse von 1 : 3 bereitet. Bei Untersuchungen auf trockenem Wege wird das wasserleere chemisch reine Salz benutzt oder an dessen Stelle, wenn der Ausschluss von Kali nicht geboten, das wasserleere kohlen-saure Kali-Natron (S. 250).

Kohlen-saure  
Natron-  
lösung als  
acidimetri-  
sches Mittel.

Eine titrirte Lösung behufs maassanalytischer Prüfung wird bereitet, indem man 53 Grmm. des frisch gegliihten und wieder erkalteten reinen Salzes in einer Literflasche zunächst mit der 6–8fachen Menge Wasser übergiesst, schüttelt, nach geschehener Lösung die Flasche vollends bis zur Marke anfüllt und das Ganze endlich in das zur Aufnahme bestimmte Gefäss abgiesst. Letzteres wird mit einem mit flüssigem Paraffin überstrichenem Glasstöpsel verschlossen.

Charakteri-  
stische Kenn-  
zeichen des  
schwefeligs.  
Natrons.

40. Schwefeligs-  
saures Natron ( $\text{NaOSO}_2 \cdot 7\text{HO} = 126$ ) kommt im Handel in farblosen wasserklaren prismatischen Krystallen vor, ist in Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, entwickelt beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure durch den Geruch leicht erkennbare schwefelige Säure, bleibt aber klar (wesentlicher Unterschied von der Lösung des unterschwefeligs-  
sauren Natrons vgl. S. 265), giebt mit Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag (schwefeligsaurer Baryt), welcher durch Salzsäure aufgenommen wird unter Entwicklung von schwefeliger Säure, mehrentheils aber unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes von schwefelsaurem Baryt, von unter Einwirkung der Luft entstandenen schwefelsaurem Natron herrührend (daher es auch nöthig ist, das Salz in einem mit paraffin-getränktem Korke gut verschlossenen Gefässe aufzubewahren und eine Lösung nicht vorrätzig zu halten). — Behufs weiterer Prüfung übergiesst man in einer Porzellan-

schaale etwa 10 Grmm. von dem zerriebenen Salze mit der doppelten Menge offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, erwärmt bis aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden, verdünnt dann mit reinem Wasser und prüft die saure Flüssigkeit in einzelnen Antheilen mit

**Hüllensteinlösung:** man giebt etwas von der sauren Flüssigkeit in einen Reagireylinder und tröpfelt von dem Reagens hinzu — es darf keinerlei Trübung sich zeigen. Eine käsige weisse Trübung, welche beim Hinzugeben von wenig reiner Salpetersäure nicht verschwindet, weist auf die Gegenwart von Chlor-natrium hin, welches die Anwendung des betreffenden Präparats bei Prüfung auf Arsen (vgl. S. 38, 288 u. s. w.) ausschliessen würde. Die klar gebliebene silberhaltige Mischung muss auch beim Hinzutropfen von Aetzammoniakflüssigkeit noch fernerhin klar bleiben — eine erfolgende gelbe Trübung würde die Gegenwart von arseniger Säure oder von Phosphorsäure zu erkennen geben.

**ammoniakalischer Bittersalzlösung:** man versetzt etwas von der sauren Flüssigkeit mit Aetzammoniak bis zum Vorherrschen des Geruchs und giebt dann zu der klaren Mischung von dem Reagens — eine bald oder nach längerer Zeit sich einstellende weisse Trübung würde auf Phosphorsäure hinweisen.

**Schwefelwasserstoff:** man vermischt den übrigen grössern Antheil von der sauren Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit keinerlei farbige Trübung und noch weniger ein farbiger Niederschlag eintreten.

Eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefeligsäurem Natron (spec. Gew. 1,24 bis 1,26), durch Einleiten von Schwefeligsäuregas in eine kalt gesättigte Lösung des vorhergehenden Salzes bis zur Sättigung gewonnen, wird bei der Prüfung des ätherischen Mandelöls (vgl. S. 275) und anderer ähnlicher aldehydartiger Verbindungen (vgl. S. 305), ebenso, an Stelle des gleichnamigen Kalisalzes, zur Trennung von Schwefelarsen von Schwefelantimon und Schwefelzinn nach dem Verfahren von Bunsen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 642) benutzt. Das Reagens muss in einem dicht verschlossenen Gefässe mit paraffingetränktem Stöpsel aufbewahrt werden.

41. **Unterschweifligsaures Natron** (S. 265). Dieses Reagens findet in mittelst reinen Jods genau titrirter wässriger Lösung, hauptsächlich bei quantitativen Prüfungen auf maassanalytischem Wege vielfache Anwendung, so besonders bei chlorimetrischen (vgl. S. 131) und jodometrischen (vgl. S. 193) Untersuchungen, ferner zur Bestimmung des Eisenoxyds (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 535) und des Eisens überhaupt auf gleichem Wege (vgl. a. a. O. S. 530). Die letztere Art der Anwendung hat in neuerer Zeit durch A. C. Oudemans eine wesentliche Vervollkommnung erfahren, wodurch diese Bestimmungsweise des Eisens bei grosser Einfachheit einen sehr hohen Grad von Genauigkeit erlangt hat, wie aus den mitgetheilten Controlversuchen hervorgeht (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie von Fresenius. VI. S. 129 und IX. S. 99).

Das Oudemans'sche Verfahren besteht in Folgendem: man fügt zu der Lösung des Eisenoxyds in Chlorwasserstoffsäure, welche in ziemlichem Ueberschusse vorhanden sein kann, ein paar Tropfen einer mittelmässig starken Kupferoxydsalzlösung, darauf soviel von einer Lösung von Rhodankalium, dass die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt erscheint, und lässt dann aus der Blirette unterschweifligsaures Natron zufließen. Man bemerkt sogleich, dass die bekannte vorübergehende violette Färbung, welche beim Zusammenbringen von reinen Eisenoxydlösungen und unterschweifligsaurem Natron wahrgenommen wird, ausbleibt, und dass die rothe Lösung unter dem Zufließen des Reagens regelmässig verblasst. Sehr stark nimmt man diese Erscheinung local wahr, wo die Titrirflüssigkeit die Oxydlösung trifft. Anfangs kann man (unter Umrühren der Flüssig-

Quantitative  
Eisen-  
bestimmung  
nach  
Oudemans.

Reagentien.

keit) das Reagens in einem Strahle zufließen lassen, aber später ist es nothwendig, dass man behutsam sei und nach dem Zugießen einzelner Tropfen jedesmal einige Secunden warte. Zuletzt wird die Flüssigkeit wasserhell, vorausgesetzt, dass man (was auch nicht nöthig ist) nicht zuviel von der Kupferlösung zugesetzt habe. Ohne Gefahr kann die Flüssigkeit lauwarm (etwa 40° C.) gemacht werden, wodurch die Reaction, besonders zuletzt, schneller von statten geht. Jedenfalls bedarf man, selbst wenn man die Flüssigkeit nicht erwärmt, nur einige Minuten zu einer Analyse. Durch die Anwesenheit von Alkali- und Erdsalzen, ebenso von Manganoxydsalzen, wird die Bestimmung nicht beeinträchtigt; auch Kobalt- und Nickelsalze, wenn sie nicht in zu grosser Menge zugegen sind, üben keinen störenden Einfluss aus. — Das Kupferoxydsalz vermittelt die rasche Reduction des Eisenoxyds, und man kann sich die Sache so vorstellen, als ob das Kupferoxyd durch das unterschwefeligsaurer Natron zuerst reducirt werde, aber sogleich darauf dem Eisenoxyde Sauerstoff entziehe. Dieselbe Menge Kupferoxyd wird, nach dieser Vorstellungsweise, bis ins Unendliche reducirt und oxydirt und spielt gleichsam die Rolle einer Contactsubstanz.

Die Reaction findet bei diesem Verfahren nach folgender Gleichung statt:

56

248

$$\text{Fe}^2 \text{Cl}^3 + (x\text{HCl} + \text{Aq.}) + 2(\text{NaOS}^2\text{O}^25\text{HO}) = 2\text{FeCl} + 2\text{NaCl} + \text{S}^4\text{O}^5, \text{HO} + (x-1 \text{HCl}) + \text{Aq.};$$

es entsprechen somit 248 Gewichtstheilen krystallisirtes unterschwefeligsaurer Natron 56 Gewichtstheile Eisen oder 80 Theile Eisenoxyd. Die von Oudemans benutzte Lösung des Natronsalzes enthält im Liter (1000 C. C.) 24,8 Gramme (entsprechend  $\frac{1}{5}$  Aeq. in Grammen ausgedrückt) des Salzes und wird, wie erwähnt, mittelst einer titrirten Lösung reiner Jods festgestellt. — Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen: man giebt 26 Gramme von dem krystallisirtten Salze in eine Literflasche, löst zuerst mit wenig Wasser (etwa 200 C. C.) auf, füllt dann die Flasche bis zur Marke vollends mit Wasser, giesst die Flüssigkeit in eine andere Flasche, welche etwas grösser ist, über, schneift die Literflasche mit 40 C. C. Wasser in die grössere Flasche aus und schüttelt. Von dieser Lösung werden 20 C. C. abgemessen, in ein Becherglas gegeben, etwas dünnen nicht angesäuerten Stärkeschleim zugefügt und hierauf, unter Umrühren mit einem Glasstabe, von der titrirten Jodlösung (im Liter 6,35 Grmm., =  $\frac{1}{20}$  Aeq. Jod enthaltend, vgl. S. 193) aus einer in Zehntel-C. C. titrirten Burette bis zum Eintritte einer dauernden bläulichen Färbung zugetropft und die verbrauchte Menge notirt. Zur Controle wird der Versuch noch einmal wiederholt. Betrachte nun die verbrauchte Menge der Jodlösung in dem ersten wie in dem zweiten Versuche 20,5 C. C., so ist die Rechnung  $\frac{20,5 \times 1000}{20} = 1025$ , und es müssen folglich zu dem verbliebenen 1000 C. C.

von der Lösung noch weiter 25 C. C. zugemischt werden, um eine Lösung von unterschwefeligsaurer Natron zu erhalten, welche im Liter genau 24,8 Grmm. des genannten Satzes enthält und wovon somit jedes C. C. 0,0056 Grmm. Eisen entspricht.

Unter-  
schwefelig-  
saurer  
Natron als  
Lösungs-  
mittel.

Das unterschwefeligsaurer Natron hat grosse Neigung Doppelsalze zu bilden welche in Wasser löslich sind, und hierdurch wird dessen Lösungsvermögen für viele an und für sich in Wasser unlösliche Verbindungen, so schwefelsaurer Kalk, schwefelsaurer Bleioxyd, Kupferchlorür, Chlor-, Brom- und Jodsilber, Quecksilberjodid, Jodblei u. s. w., bedingt. Es findet ein partieller Wechseltausch der Bestandtheile statt und als Folge dessen entsteht ein unterschwefeligsaurer Doppelsalz. So entsteht, beispielsweise, bei der Einwirkung von unterschwefeligsaurer Natron auf schwefelsaurer Bleioxyd, schwefelsaurer Natron und unterschwefeligsaurer Bleioxyd-Natron ( $\text{PbOS}^2\text{O}^2 2\text{NaOS}^2\text{O}^2$ ), welches in Wasser löslich ist; Chlor-silber giebt Chlornatrium und unterschwefeligsaurer Silberoxyd-Natron, Quecksilberjodid giebt Jodnatrium und unterschwefeligsaurer Quecksilberoxyd-Natron und s. w. (ein derartiges unterschwefeligsaurer Doppelsalz ist z. B. auch das in der Photographie benutzte Goldsalz von Fordos und Gelis, vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 662). In höherer Temperatur werden diese Doppelsalze (in wässriger Lösung) zersetzt, unter Abscheidung von Schwefelmetall (vgl. S. 141 und 180). — Die Lösung des schwefelsaurer Kalks in einer Lösung von unterschwefeligsaurer Natron, unterschwefeligsaurer Kalk enthaltend, giebt beim

Kochen einen Niederschlag von Schwefel und schwefeligsaurem Kalke. Auf schwefelsauren Strontian und schwefelsauren Baryt ist eine Lösung von unterschwefeligsaurem Natron ohne Einwirkung, daher das Reagens zur Trennung des schwefelsauren Kalks von jenem Salze benutzt werden kann. *Reagentien.*

Unterschwefeligsaures Natron in Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, giebt Chlornatrium, schwefelige Säure und Schwefel ( $\text{NaOS}^2\text{O}^2 + x\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HO} + \text{S} + \text{SO}^2$ ) — bei gleichzeitiger Anwesenheit von arseniger Säure entsteht auch Schwefelsäure und gleichzeitig wird Schwefelarsen, besonders in der Wärme, abgeschieden ( $\text{AsO}^3 + x\text{HCl} + 6\text{NaOS}^2\text{O}^2 = 3\text{NaCl} + 3\text{NaOSO}^3 + 3\text{HO} + 3\text{SO}^2 + 3\text{S} + \text{AsS}^3$ ), ebenso auch bei Anwesenheit von Arsensäure, nur geht hier die Reaction scheinbar langsamer von statten, weil zunächst eine Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure durch die schwefelige Säure eintritt. Cadmiumsalze werden in salzsaure Lösung durch unterschwefeligsaures Natron weder in der Kälte noch in der Wärme gefällt, daher das unterschwefeligsaure Natron auch unter solchen Verhältnissen zur Unterscheidung des Arsens vom Cadmium dienen kann. — Zinnchlorür- und Zinnchloridlösung geben bei überschüssig vorhandener Salzsäure mit unterschwefeligsaurem Natron in der Wärme kein Schwefelzinn, und der gelbe Niederschlag ist nur Schwefel. — Salzsäure Antimonlösung giebt mit unterschwefeligsaurem Natron in mässiger Wärme einen rothen Niederschlag (Antimonoxychlorür oder Spiessglanzzinner, vgl. S. 189). Vgl. *Vohl* in *Ann. d. Ch. u. Pharm.* B. 96. S. 241 u. ff. — Aus der Lösung der in Wasser unlöslichen Jodmetalle (Quecksilber-, Blei- und Silberjodid, Kupferjodür) in einer Lösung von unterschwefeligsaurem Natron wird durch Schwefelammonium das betreffende Metall als Schwefelmetall abgeschieden. Hierauf beruht ein von Ed. Meusel angegebenes Verfahren zur quantitativen Analyse der unlöslichen Jodide (vgl. *Zeitschrift f. anal. Chemie.* IX. S. 208).

Unterschwefligs. Natron als Fällungs- und Scheidungsmittel.

42. Chlornatron (S. 147 u. 258), dient ausserdem um Antimonflecken von Arsenikflecken zu unterscheiden (vgl. *Chem. Apothekerb.* 1867. S. 610).

43. Saures weinsaures Natron (S. 254), vgl. unter Nr. 11, ferner S. 325 und 328.

44. Essigsäures Natron (S. 251). Dieses Salz wird bei analytischen Prüfungen benutzt um mineralisirende Lösungen mit überschüssiger Säure in essigsäure mit freier Essigsäure überzuführen, wodurch gewisse in letzterer unlösliche Metallverbindungen, so phosphorsaures Eisenoxyd (vgl. S. 361), oxalsaurer Kalk (vgl. S. 359), abgeschieden, und auch gewisse aus der sauren mineralisirenden Lösung vorgängig durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare Metalle nun fällbar werden, z. B. Zinkoxyd, Nickeloxydul (vgl. S. 270), und hierdurch von andern Metallen, welche auch unter diesen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, z. B. Manganoxydul, getrennt werden können. Aehnliche Dienste leistet das essigsäure Natron auch bei der Prüfung mineralisirender Lösungen mit überschüssiger Säure auf Kalk mit Oxalsäure (vgl. S. 292) auf Phosphorsäure mit Uranoxydlösung (vgl. S. 360).

45. Chlornatrium. Chemischreines Chlornatrium, wie es im farblosen und durchsichtigen Steinsalz (S. 245) enthalten ist, oder wie man es auch nach der Methode von Margueritte durch Fällung einer gesättigten Kochsalzlösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas u. s. w. (vgl. *Chem. Apothekerb.* 1867. S. 468) erhält, wird zur Herstellung einer titrirten Chlornatriumlösung (im Liter 5,416 Grmm. reines Chlornatrium enthaltend) behufs quantitativer Bestimmung des Silbers auf maassanalytischem Wege benutzt.

1000 C. solcher Lösung (empirische Normalchlornatriumlösung) entsprechen 1 Grmm. reinen Silbers. Eine Lösung, welche im Liter 5,85 Grmm. (=  $\frac{1}{10}$  Aeq. in Grammen ausgedrückt) Chlornatrium enthält, wird als Zehntel-

Reagentien.

Normalchlornatriumlösung bezeichnet. 100 C. C. von dieser letztern Lösung entsprechen 1,08 Grmm. (=  $\frac{1}{100}$  Aeq.) Silber. Die Prüfung und Feststellung des richtigen Gehalts der einen und der andern Flüssigkeit geschieht mittelst einer eigends zu diesem Zwecke bereiteten Auflösung einer genau abgewogenen Menge chemischen reinen Silbers in Salpetersäure (vgl. Nr. 85).

46. Natriumsulphydrat (S. 249) wird als Lösung zu gleichem Zwecke wie die gleichnamige Kaliumverbindung (Nr. 30) benutzt.

47. Nitroprussidnatrium (S. 273). Aehnlich wie Kalkwasser gegenüber Schwefelwasserstoffwasser, welchem sehr wenig von dem aufgelösten Reagens zugesetzt worden, sich verhält, verhalten sich auch verdünnte Lösungen jedweder anderer Salze, welche rothes Lackmuspapier bläuen, so einfach- und zweifach-kohlensaures Alkali, Borax, offic. phosphorsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron u. s. w. (L. Filhol).

### E. Ammoniumverbindungen.

48. Ammoniakflüssigkeit oder Salmiakgeist (S. 72) wird bei analytischen Arbeiten sehr häufig benutzt, so besonders zum Abstumpfen saurer Flüssigkeiten, zur Fällung vieler Basen und Trennung der im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslichen (z. B. Thonerde, vgl. S. 350, Eisenoxyd, vgl. S. 342) von löslichen (so Zink-, Cadmium-, Kupfer- und Silberoxyd) und namentlich zur Erkennung des Kupfers in solcher Lösung, indem diese auch bei sehr geringem Kupfergehalte blau oder bläulich gefärbt erscheint (wenn die Flüssigkeit durch das Reagens eine Trübung erleidet, so wird dieselbe nachträglich klar filtrirt, wo dann die von der Gegenwart von Kupfer herrührende Färbung besonders deutlich hervortritt). Nickeloxydulhaltige Flüssigkeiten geben mit Aetzammoniak in Ueberschuss zwar auch eine blaue Lösung, doch ist die Färbung bei gleichem Gehalte bei weitem nicht so intensiv und erscheint im durchfallenden Lichte mehr violett, auch wird die ammoniakalische Mischung durch Aetzkalklösung apfelgrün gefällt (vgl. S. 270), was mit der blauen ammoniakalischen Kupferlösung nicht der Fall ist. Wird diese letztere nachträglich mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, so verschwindet die blaue Farbe bei grosser Verdünnung fast ganz und die Flüssigkeit wird nun durch gelbes Blutlaugensalz braunroth getrübt und gefällt (vgl. S. 144 und 267). In Nickeloxydullösung entsteht unter solchen Verhältnissen in letzter Instanz eine grünlichweisse Trübung.

49. Einfach-kohlensaures Ammon in wässriger Lösung (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 756) dient ausserdem zur Ueberführung des schwefelsauren Kalks und des schwefelsauren Bleioxyds in kohlensaure Verbindungen und hierdurch zur Trennung von schwefelsaurem Baryt (vgl. S. 291), zur Prüfung der Bleiglätte und des Zinns auf Kupfergehalt (vgl. S. 295 u. 307) und ebenso zur Erkennung von Zink in rohen zinkischen Materialien (vgl. S. 348). — Die offic. wässrige Lösung des anderthalb-kohlensauren Ammons wird zur Prüfung des Schwefelantimons auf Schwefelarsen benutzt (vgl. S. 325).

50. Phosphorsaures Ammon (S. 74 und Chem. Apothekerb. S. 758) dient in wässriger Lösung wesentlich als Reagens (Erkennungs- und Fällungsmittel behufs quantitativer Bestimmung) für Magnesia (vgl. S. 229), kann aber bei Anwesenheit anderweitiger Ammonsalze mehren-

theils durch eine wässrige Lösung (1 : 8) von offic. phosphorsauren Natron *Reagentien.* (S. 263) ersetzt werden (vgl. S. 237).

51. Molybdänsaures Ammon (S. 74). In Betreff der Anwendung dieses Reagens zur Prüfung von arabischem Gummi, ebenso von Glycerin auf Dextringehalt, vgl. *Hager* in Pharm. Centralhalle. 1868. S. 93 und 94.

52. Essigsäures Ammon in der Form von essigsaurer Ammonflüssigkeit (S. 69) kann an Stelle der essigsäuren Natronlösung (Nr. 44) zu gleichen Zwecken benutzt werden, wesentlich aber, um aus mineral-sauren Eisenoxydlösungen in der Siedehitze das Eisenoxyd als basisches essigsäures Eisenoxyd auszufällen (vgl. S. 165).

53. Chlorammonium (S. 67) als wässrige Lösung (1 : 6) wird angewandt, um gewisse Basen, so besonders Magnesia und Manganoxydul, durch Aetzammoniak unfällbar zu machen und so von solchen zu trennen, welche auch unter diesen Verhältnissen gefällt werden, so auch um den in Salmiaklösung unlöslichen phosphorsauren Ammon-Magnesianiederschlag von andern darin löslichen Magnesianiederschlägen zu scheiden, ferner um gewisse in Aetzkalkflüssigkeit lösliche Oxyde (Aluminiumoxyd, Chromoxyd) aus solcher Lösung zu fällen. Endlich wird es auch speciell zur Fällung des Platins (vgl. S. 286 u. 372) benutzt.

54. Schwefelammonium (vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 750 u. ff.)

(Eine andere analytische Methode zur Trennung der Oxyde, welche aus einer freien Salzsäure enthaltenden Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, wobei von der Anwendung von Schwefelammonium Umgang genommen ist, hat J. Thomsen angegeben und findet sich beschrieben in Zeitschr. für anal. Chemie. VI. S. 183 u. ff.)

## F. Calciumverbindungen.

55. Aetzkalk (S. 112) wird bei analytischen Prüfungen angewandt a) in der Form von zu Staub gelöschtem gebranntem Marmor (vgl. S. 364) zur Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen auf trockenem Wege und zwar sowohl allein (vgl. a. a. O.) als auch in Verbindung mit Natronhydrat als sogenannten Natronkalk (Nr. 38); b) in der Form eines wässrigen dünnen Breies (Kalkmilch) zur Zersetzung von Ammoniumsalzen und Austreibung des hierbei auftretenden Ammoniaks behufs quantitativer Bestimmung (vgl. S. 357) und ebenso zur Zersetzung gewisser citronsaurer Salze behufs Erkennung der Citronensäure (vgl. S. 122 u. 127); c) in der Form wässriger Lösung (Kalkwasser, S. 113) zur Prüfung auf Kohlensäure (vgl. S. 72), zur Erkennung und Unterscheidung der Fruchtsäuren (vgl. S. 18, 33, 51, 52).

56. Chlorkalk (S. 115) wird in wässriger Lösung als Reagens auf Anilin (vgl. S. 77) und zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks (vgl. S. 358) benutzt.

57. Schwefelsaurer Kalk (S. 118) in gesättigter wässriger Lösung (Gypswasser), worin nahehin  $\frac{1}{400}$  des Salzes enthalten ist, dient es durch seinen Kalkgehalt als Reagens auf Kleesäure und Traubensäure (vgl. S. 35, 52 und 277) und durch den Gehalt an Schwefelsäure als

*Reagentien.* Reagens auf Baryt und Strontian und zur Unterscheidung beider vom Kalk (vgl. S. 113) und unter sich selbst (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 757). Endlich wird dieselbe Lösung auch bei der Analyse des gemeinen Kalksteins benutzt (vgl. S. 114).

58. Chlorcalcium (S. 119) wird im geschmolzenen Zustande als Austrocknungsmittel, besonders für Gase; im wasserhaltigen Zustande, wie es durch Austrocknen bei einer Temperatur von nahehin 200° C. erhalten wird, bei der organischen Elementaranalyse zur Absorption und Bestimmung des aus dem Wasserstoff entstandenen Wassers (vgl. Chem. Apothekerb. S. 165 u. ff.) benutzt. In concentrirter wässriger Lösung zur Unterscheidung des Acetons vom Holzgeiste (vgl. S. 305), in verdünnter wässriger Lösung (1 : 10) dient es in manchen Fällen zur Erkennung und Fällung der Phosphorsäure, der Säuren des Arsens, der Weinsäure (vgl. S. 351) und Citronsäure aus ammoniakalischen und neutralen, der Oxalsäure aus durch Essigsäure angesäuerten Lösungen. — Eine mehr oder weniger concentrirte wässrige Lösung von Chlorcalcium, welches zu diesem Zwecke nicht chemisch rein zu sein braucht, wird als Bad bei Destillationen innerhalb von den Siedpunkt des Wassers übersteigenden Temperaturen benutzt.

### G. Baryumverbindungen.

59. Aetzbaryt (S. 96) dient in der Form von krystallwasserleerem Barythydrat zur Aufschliessung von alkalihaltigen Silicaten auf trockenem Wege (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 772); in der Form kalt gesättigter wässriger Lösung (Barytwasser) wird es zur Ausfällung der Magnesia aus schwefelsäurefreien Flüssigkeiten und Trennung von den Alkalien angewandt.

60. Kohlensaurer Baryt (S. 97) wird zur Prüfung von Kalialaun auf Ammongehalt (vgl. S. 61), von schwefelsaurer Magnesia (vgl. S. 232), schwefelsaurem Zinkoxyd, Eisen- und Manganoxydul (vgl. S. 351) auf schwefelsaure Alkalien, ferner bei der Prüfung von Nickel auf Kobaltgehalt (vgl. Chem. Apothekerb. S. 570), zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia u. s. w. aus schwefelsäurefreier Lösung benutzt.

61. Salpetersaurer Baryt (S. 98) dient in wässriger Lösung (1 : 16) zur Prüfung auf Schwefelsäure, besonders in Fällen, wo Chlorbaryum wegen Chlorgehalts nicht anwendbar ist. Bei Ausfällung der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt behufs quantitativer Bestimmung vermeidet man jedoch die Anwendung salpetersauren Baryts, weil der Niederschlag immer einen Theil desselben mit niederreißt, welcher dann durch Aussüssen sich nur sehr schwierig entfernen lässt.

62. Essigsaurer Baryt (S. 96) wird in einigen seltenen Fällen an Stelle von salpetersaurem Baryt und von Chlorbaryum angewandt, wenn man weder Salpetersäure noch Chlor in die Lösung bringen will; ferner zur Ueberführung schwefelsaurer Alkalien in essigsäure und demächst in kohlensäure Verbindungen behufs weiterer Trennung von andern Basen (vgl. S. 360).

63. Chlorbaryum (S. 99) dient in wässriger Lösung (1 : 16) zu ähnlichen analytischen Zwecken wie der unter Nr. 61 erwähnte salpetersaure Baryt (vgl. S. 363 und Chem. Apothekerb. 1867. S. 761).



## H. Magnesium und Magnesiumverbindungen.

64. Magnesium (S. 234) ist in neuerer Zeit auch im metallischen Zustande zur Anwendung bei analytischen Prüfungen vorgeschlagen worden, so von Roussin, in Blatt- oder Bandform als Reductionsmittel von Metallen, besonders bei Aufsuchung von Metallgiften bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen\*) (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie. VI. S. 100), und von Schön in Form von Pulver (als welches es gegenwärtig auch im Handel vorkommt) zum Nachweisen auch sehr kleiner Spuren von Phosphorsäure in anorganischen und organischen Substanzen (vgl. a. a. O. VIII. S. 53 u. ff.).\*\*)

\*) Soll bei Prüfung auf Arsen und Antimon im Marsh'schen Apparate Magnesium an Stelle von Zink benutzt werden, so ist darauf zu sehen, dass dasselbe frei von Silicium sei, gegenfalls wird Siliciumwasserstoffgas erzeugt, welches beim Durchströmen durch das an einer Stelle glühend gemachte Rohr zersetzt wird und einen dunkelbraunen Siliciumspiegel giebt, auch entzündet auf einer gegen die Wasserstoffgasflamme gehaltenen Porzellanplatte einen ähnlichen Absatz veranlasst, welcher jedoch weder durch offic. Salpetersäure noch durch Chlornatronlösung aufgenommen wird.

\*\*\*) Von der zuvor geglüheten oder verkohlten (wenn organischen Ursprungs) Substanz wird eine kleine Probe mit nahehin dem halben Gewichte Magnesiumpulver gemengt und die Mischung in den untern Theil einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre gebracht und dieses Ende schräge in die Flamme einer Gaslampe oder einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge gehalten, indem man dabei die Röhre am offenen Ende mit einer kleinen Tiegelszange hält. Sobald die Probe vollständig durchgeglüht ist, lässt man erkalten und giebt nun mittelst der Spritzflasche ein wenig Wasser in die Röhre. Es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, welches durch den Geruch erkennbar, sich wohl auch entzündet und einen Anflug von rothem Phosphor giebt.

65. Gebrannte Magnesia (S. 229) wird bei der Prüfung des Essigs (vgl. S. 1) und der Ameisensäure (vgl. S. 20) benutzt.

66. Schwefelsaure Magnesia (S. 231) dient in wässriger Lösung (1 : 8) zur Prüfung der Schwefelammoniumflüssigkeit (vgl. S. 68) und des zweifach-kohlensauren Natrons (vgl. S. 254), in letzterem Falle, wenn es sich nicht um den Nachweis gänzlicher Abwesenheit, sondern nur eines nicht vorhandenen Uebermaasses von einfach-kohlensaurem Natron handelt.

Bessere Dienste leistet in dieser Beziehung allerdings das von H. Hager (Pharmac. Centralh. 1870. S. 42) empfohlene Quecksilberchlorür, namentlich, wenn es in der Form ungetrockneten frischen Niederschlages\*) angewandt wird. Man giebt ein wenig von diesem Niederschlage in einen Reagircylinder, hierauf etwa 10 C. C. von der abfiltrirten Lösung (vgl. S. 254) des fraglichen Bicarbonats, schüttelt und lässt dann ruhig stehen. Der Niederschlag bietet auch nach längerer Zeit die ursprüngliche weisse Farbe unverändert dar, wenn der Gehalt des Präparats an einfach-kohlensaurem Salze  $\frac{1}{2}\%$  nicht übersteigt, gegenfalls niancirt dessen Farbe allmähig mehr oder weniger deutlich in das graue, was besonders deutlich wahrgenommen wird, wenn man eine Probe des breiigen Niederschlages daneben hält.

\*) 30–50 Grmm. offic. salpetersaure Quecksilberoxydullösung (S. 184) werden in einem Setzkolben von 3–400 C. C. räumlichem Inhalt mit reinem Wasser verdünnt, darauf von einer filtrirten Kochsalzlösung bis zur vollständigen Ausfällung hinzugegeben. Man füllt den Kolben mit reinem Wasser nahehin voll, schüttelt, lässt absetzen (was sehr schnell von statten geht), giesst ab, giebt frisches Wasser auf u. s. w. und wiederholt diese Operationen bis das abfließende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet. Man giesst nun das letzte Wasser so weit wie thunlich ab, giebt den breiigen Niederschlag in ein Glas, welches man mit einem Glasstöpsel verschliesst und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt.

Reagentien.

67. Ammoniakalische Bittersalzlösung oder Magnesia-  
mixture (S. 232). Vgl. S. 368.

### J. Eisen- und Eisenverbindungen.

68. Metallisches Eisen wird in der Form einer blanken Fläche (Messerklinge, Spatel, Stricknadel u. s. w.) zur Wahrnehmung sehr geringer Spuren von Eisen in schwachsaure reagirenden Mischungen benutzt durch Fällung des letztern auf sich selbst (vgl. S. 138 u. 144) oder auf Platin (vgl. S. 79 u. 147).

69. Schwefelsaures Eisenoxydul (S. 171) wird behufs der Verwendung als Reagens am zweckmässigsten in der Form eines groben Krystallpulvers, wie solches durch Fällung einer, ex tempore durch Einwirkung offic. verdünnter Schwefelsäure auf Eisenspäne bereiteten, filtrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Weingeist (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 538) gewonnen wird, vorrätzig gehalten. Die wässrige Lösung (1 : 3) wird nur in geringer Menge bereitet, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und in einem Glase mit paraffin-getränktem Korkstöpsel aufbewahrt. Die längere Zeit vorrätzig gehaltene Lösung ist nichtsdestoweniger doch mehr oder weniger oxydhaltig, was bei qualitativen Prüfungen (wobei übrigens die offic. Eisenchlorürlösung, S. 155, dieselben Dienste leistet) ohne Belang, in gewissen Fällen sogar vortheilhaft ist, so bei der Prüfung auf Blausäure (vgl. S. 28, 80 u. 273) und bei der Prüfung auf Chloroform, welche eben auf Blausäurebildung beruht.

Prüfung auf  
Chloroform.

Giebt man nämlich ein wenig von der Eisenlösung (gleichviel schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür) in einen Reagircylinder, darauf Aetzkalklösung in einigem Ueberschuss, sodann Salmiakgeist und einige Tropfen Chloroform, erhitzt das Gemisch bis zum Kochen, fährt damit einige Minuten fort und fügt dann behutsam reine Salzsäure bis zum starken Vorwalten hinzu, so erscheint die Flüssigkeit blaugrün und allmählig sammelt sich Berlinerblau am Boden (A. W. Hofmann).

Das Reagens dient ferner zur Erkennung des gelben und rothen Blutlaugensalzes (vgl. S. 220 u. 221), zur Ausfällung des Goldes (vgl. S. 94), zur Erkennung der Salpetersäure (vgl. S. 111, 247, 262 u. Chem. Apothekerb. S. 765), der salpetrigen Säure (vgl. S. 213 und 303), mit Zuziehung von Ammoniak zur Erkennung des Alloxans (vgl. S. 60), endlich in Form unmittelbar bereiteter Lösung des oben erwähnten krystallinischen Salzes zur Bestimmung freien Chlors im Chlorwasser (vgl. S. 131) und wirksamen Chlors im Chlorkalk (vgl. S. 116).

70. Schwefelsaures Eisenoxyd in wässriger Lösung (S. 163), oder auch Eisenchloridlösung (S. 153), wird benutzt als allgemeines Reagens zur Erkennung und Unterscheidung einiger Gruppen organischer Säuren (vgl. Chem. Apothekerb. S. 765), speciell zur Erkennung der Essigsäure (vgl. S. 8, 10, 69, 194 etc.), der Carbonsäure (vgl. S. 36 u. 227), der salicyligen Säure (vgl. S. 125 u. 299) der Mekonsäure (vgl. S. 240 u. 242), des Morphins (vgl. S. 238), des Rhodankaliums (vgl. S. 187), zur Prüfung auf Berlinerblau (vgl. S. 293), ferner bei quantitativen Analysen um Schwefelwasserstoff aus Flüssigkeiten, deren Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt werden soll (daher auch in solchem Falle die Anwendung von Eisenchloridlösung selbstverständlich ausgeschlossen ist), zu entfernen.

## K. Uranverbindungen.

71. Essigsäures Uranoxyd oder essigsäures Uranoxyd-Natron (S. 336). *Reagentien.*

## L. Zinn und Zinnverbindungen.

72. Metallisches Zinn (S. 306) wird in der Form eines blanken Stabes oder Blechstreifens zur Ausfällung von Antimon aus salzsaurer Lösung benutzt, wobei man sich eines Reagireylinders bedient, welchen man, um die Reduction zu beschleunigen, in heisses Wasser senkt. Das Antimon wird in Gestalt eines schwarzen Pulvers abgeschieden, welches man in einem gewogenen Filter sammelt, zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser, endlich mit Weingeist abwäscht, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, dann trocknet und wägt.

73. Zinnchlorür wird in der Form einer concentrirten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung vorrätzig gehalten.

Man bereitet solche Lösung folgendermaassen: eine Stange reinen Zinns, etwa von der doppelten Dicke eines Gänsekiels, wird mit einem langen Platindraht spiralförmig umwunden, so dass noch ein langes Stück freien Drahtes übrig bleibt, dann in einen weiten Reagireylinder gesenkt und reine Chlorwasserstoffsäure von nahehin 30 bis 32 % Säuregehalt (spec. Gew. 1,15 bis 1,16) aufgegossen, so dass diese die Zinnstange etwas überragt. Man stellt durch 24 Stunden bei Seite, giesst dann vorsichtig in das Aufnahmegefäss aus, welches mit einem paraffinetränkten Korkstöpsel verschlossen wird. Man wiederholt nach Bedürfniss dieselbe Operation noch ein bis zweimal, nimmt schliesslich den Ueberrest des Zinns heraus, spült mit Wasser ab, entfernt den Platindraht\*) und bewahrt beide zu späterer gleicher Anwendung auf. — Die gute Beschaffenheit des Reagens ergibt sich daraus, dass es in Quecksilberchloridlösung getropfelt alsbald eine reichliche weisse Fällung (Quecksilberchlorür), in Schwefelwasserstoffwasser einen reichlichen dunkelkaffeebraunen Niederschlag (Zinnsulfür) veranlasst. Wenn diese Reactionen nur in beschränktem Grade eintreten, so ist das Zinnchlorür im Verlaufe der Aufbewahrung bereits zum grossen Theile in Zinnchlorid übergegangen, daher als Reagens nicht gut mehr anwendbar, kann aber leicht wieder hergestellt werden, indem man dasselbe in einem weiten Reagireylinder mit einem gleichen Volum der oben erwähnten starken Salzsäure versetzt und die Mischung in der beschriebenen Weise von Neuem durch 24 Stunden mit dem beschickten Zinnstabe in Berührung lässt.

Bereitung  
der ein-  
fachen Zinn-  
chlorür-  
lösung.

\*) Zeigt sich der Platindraht braunschwarz angelauten und haben sich schwarze Flocken innerhalb der Flüssigkeit abgesondert, so deutet solche Erscheinung auf die Anwesenheit eines fremden Metalls (Kupfer, Blei, Antimon) in dem angewandten Zinne hin, was übrigens ohne Einfluss auf die Güte des Reagens ist. Die angelautene Platinspirale digerirt man in einem schmalen Reagireylinder eine kurze Weile mit offic. reiner Salpetersäure, wodurch das Platin sein ursprüngliches Ansehen wieder erlangt.

Das Zinnchlorür wirkt als Reagens wesentlich als kräftiges reducirendes Mittel, wobei es selbst in Zinnchlorid übergeht (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 603); auf gleicher Wirksamkeit beruht auch die Anwendung des Reagens zur Prüfung auf schwefelige und unterschwefelige Säure, bei deren Anwesenheit neben Zinnchlorid in der Kälte auch Schwefelzinn, welches als gelber oder gelbbrauner Niederschlag abgeschieden wird, entsteht (vgl. a. a. O. u. S. 267), ferner auf selenige Säure, welche dadurch zu Selen reducirt wird (vgl. S. 48 und 49), endlich zur Prüfung von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Antimon- und Wismuthpräparaten, Eisen- und Kupferpräparaten auf einen Gehalt an Arsen (arsenige und Arsensäure).

Auf diese letztere Reaction hat zuerst in neuerer Zeit A. Bettendorf aufmerksam gemacht und dieselbe als eine höchst empfindliche nachgewiesen (vgl.

## Reagentien.

Schwefel-  
saure Zinn-  
chlorür-  
lösung als  
Reagens auf  
Arsen.

Zeitschr. f. anal. Chemie. IX. S. 105), was nachträglich von H. Hager bestätigt worden (vgl. Pharm. Centralhalle. 1870. S. 201). Eigene Versuche haben mir ebenfalls gleiche Resultate ergeben. Die Form, welche ich im Verfolg dieser Versuche als für die Anwendung des Reagens bequemste erkannt habe, ist folgende. Man bereitet sich zuerst in der oben beschriebenen Weise eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger Salzsäure, giebt dieselbe in ein passendes Glas, welches nur wenig über die Hälfte davon angefüllt wird, umgiebt es in einer Schale mit kaltem Wasser und lässt nun durch eine lange, bis auf den Boden reichende Trichterröhre behutsam dem Volum nach nahehin halbsoviel reine conc. Schwefelsäure einfließen. Man nimmt die Trichterröhre langsam heraus, bedeckt das Glas mit einem umgekehrten kleinen Porzellantiegel oder Becherglase und bewirkt durch zuweiliges behutsames Umschwenken allmählig die Vermischung beider Flüssigkeiten, jede starke Erwärmung durch sofortiges Eintauchen des Glases in das kalte Wasser vermeidend. Nachdem die Vermischung vollendet, wird das Gefäss mit dem gut schliessenden Glasstöpsel verschlossen. — Behufs der Ausführung der speciellen Prüfungen verfährt man wie nachstehend.

Prüfung der Salzsäure: man giebt nahehin 5 C. C. von der fraglichen Säure in einen Reagircylinder, fügt darauf ein gleiches Volum oder darüber von dem Reagens hinzu und senkt den Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser — bei Anwesenheit von Arsen färbt sich das Gemisch allmählig gelblich, bräunlich und nach einiger Zeit scheiden sich braune Flocken (metallisches Arsen mit geringem Zinngehalte, A. Bettendorf) ab, gegenfalls bleibt die Mischung farblos und klar.

Prüfung der Schwefelsäure: man giebt in ein tarirtes kleines Becherglas zunächst 5 Grmm. reines Wasser, darauf behutsam 15 Grmm. von der fraglichen conc. Säure, giesst die noch heisse Mischung in einen Reagircylinder, worin bereits nahehin ein gleiches Volum von dem Reagens enthalten ist, und schüttelt. Der Erfolg ist derselbe. — Phosphorsäure wird vorgängig bis zur Dicke eines Syrups verdunstet, letzterer mit etwas offic. reiner Salzsäure aufgenommen, die Mischung in einen Reagircylinder mit dem gleichen Volum von dem Reagens versetzt und der Cylinder in heisses Wasser gesenkt.

Prüfung des metallischen Antimons: man verfährt zunächst wie S. 318 a. angegeben, giebt einen Theil von der salzsauren Lösung des schwefelsauren Antimonoxyds in einen Reagircylinder, darauf dem Volum nach gleichviel von dem Reagens, schüttelt und senkt den Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser. — Mit dem grössern Ueberreste von der salzsauren Lösung kann zur Controle die Destillationsprobe noch vorgenommen werden.

Prüfung des Brechweinsteins u. a.: man giebt nahehin  $\frac{1}{2}$  Grmm. von dem gepulverten Präparate in einen Reagircylinder, fügt zunächst 3—4 C. C. offic. reine Salzsäure hinzu, schüttelt bis alles gelöst ist, darauf ein gleiches Volum von dem Reagens u. s. w. wie im Vorhergehenden. — Ganz in derselben Weise wird auch bei der Prüfung des Antimonoxyds (antimonige Säure) und des festen antimonigen Chlorids nach derselben Richtung hin verfahren. Das flüssige antimonige Chlorid (S. 321) wird unmittelbar mit dem gleichen Volum von dem Reagens vermischt.

Prüfung des salpetersauren Wismuthniederschlags: man giebt nahehin 1 Grmm. von dem Präparate in eine kleine Porzellanschale, darauf so viel dreifach-gewässerte Schwefelsäure (Nr. 6. b.) als erforderlich, um unter Umrühren mit einem kleinen Porzellanpistill, einen dünnen Brei zu bilden, und erwärmt bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Man giebt den Rückstand in einen Reagircylinder, darauf 4—5 Grmm. offic. reine Salzsäure, schüttelt, unter zuweiligem Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, bis alles gelöst ist (was bei völliger Abwesenheit von Blei rasch und vollständig geschieht), giesst schliesslich ein gleiches Volum von dem Reagens hinzu und senkt den Cylinder abermals in heisses Wasser. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung farblos und klar, gegenfalls tritt die oben erwähnte Färbung und Fällung ein. Verschwindet eine eingetretene Bräunung bald wieder, so ist dies ein Beweis, dass die Salpetersäure nicht vollständig ausgetrieben war. — Die Prüfung des metallischen Wismuths (auch Zinns) nach gleicher Richtung hin kann ganz in derselben Weise wie die Prüfung des metallischen Antimons geschehen.

*Reagentien.*

Auch Eisenoxyd (ebenso ochrige Absätze aus Mineralwässern), nach vorgängiger Lösung in starker Salzsäure durch längere Digestion ohne Anwendung von Wärme, und offic. Eisenchlorid- und schwefelsaure Eisenoxydlösung können in gleicher Weise auf etwaigen Arsengehalt geprüft werden. Man giebt zu dem Behufe 1–2 C. C. von der fraglichen Flüssigkeit in einen Reagireylinder und darauf ein mehrfaches Volum von dem Reagens — bei Abwesenheit von Arsen erscheint die Mischung bald und auch nach längerer Zeit farblos und klar (möglicherweise findet allmählig eine Abscheidung von nadelförmigen Krystallen wasserleeren schwefelsauren Eisenoxyduls statt). Bei Anwesenheit auch nur sehr kleiner Spuren von Arsen tritt allmählig eine gelbliche, dann bräunliche Färbung ein. — Ganz in derselben Weise können käufliche Kobaltpräparate (S. 134) auf Arsengehalt geprüft werden.

Ist es die Aufgabe zu entscheiden, ob eine arsenikalische Kupferfarbe vorliegt, so genügt es, eine Federmesserspitze voll davon (etwa 1 Centigramm.) in einem schmalen Reagireylinder in einigen Tropfen reiner starker Salzsäure zu lösen, dazu einige C. C. von der oben erwähnten nicht schwefelsäurehaltigen Zinnchloridlösung zu geben und den Cylinder in heisses Wasser zu senken — die grüne Farbe verschwindet sofort und bei Anwesenheit von Arsen tritt sehr bald Bräunung und allmählig Abscheidung ähnlicher Flocken ein. Die Anwendung des schwefelsäurehaltigen Reagens muss man hier vermeiden, einerseits weil es sich nicht um Erkennung von ausserordentlich kleinen Spuren von Arsen handelt, andererseits weil unter Umständen durch letzteres Reagens auch in durchaus arsenfreien Kupferlösungen eine dunkle Färbung und ein ähnlicher Niederschlag veranlasst wird, welcher sich bei näherer Untersuchung als Schwefelkupfer mit geringem Zinngehalt ergibt.

### M. Blei und Bleiverbindungen.

74. Metallisches Blei. Reines Blei in der Form eines blanken Streifens dicken Blechs wird bei der Analyse von bleiischen Wismuthlegirungen, nach vorgängiger Lösung in officin. reiner Salpetersäure, zur Ausfällung des Wismuths in metallischem Zustande behufs quantitativer Bestimmung benutzt (vgl. S. 103 und Zeitschr. für analyt. Chemie. V. S. 226).

75. Sapetersaures Bleioxyd (S. 297). Eine wässrige Lösung (1:6) desselben kann zur Erkennung geringer Spuren metallischen Bleies in der gemahlene Bleiglätte dienen (vgl. S. 296).

76. Essigsäures Bleioxyd oder Bleizucker (S. 289) in 10 Th. Wasser gelöst oder, an Stelle dieser Lösung, sogenannter Bleiessig (S. 290), wird angewandt zur Erkennung der Aepfelsäure (vgl. S. 33), zur Ausfällung gewisser Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Citronensäure u. s. w.) behufs weiterer Prüfung sowohl des Niederschlags als auch der hiervon getrennten Flüssigkeit (vgl. S. 41, 239 u. 350), ebenso um aus gewissen farbigen Flüssigkeiten die färbenden organischen Substanzen zu entfernen, theils unmittelbar, theils durch nachherige Behandlung mit Schwefelwasserstoff (vgl. S. 239 u. 399), endlich zur Erkennung geringer Spuren von Schwefelwasserstoff innerhalb eines begränzten luffterfüllten Raumes durch Hineinbringen eines in sehr verdünnte Bleizuckerlösung getauchten Streifens weissen ungeleimten Papiers.

### N. Zink und Zinkverbindungen.

77. Metallisches Zink (S. 340), welches von verdünnter Schwefelsäure und ebenso von verdünnter Salzsäure ohne Rückstand aufgenommen wird, dabei auch von Arsen und Antimon durchaus freies Wasserstoffgas

*Reagentien.* entwickelt (vgl. S. 341), wird in Form von Stäben (Zincum purum in bacillis) zum Füllen gewisser Metalle, so Kupfer (vgl. S. 148), Antimon und Zinn (vgl. S. 319) aus ihren sauren Lösungen benutzt; ferner zur Entwicklung von Wasserstoffgas, behufs innerhalb desselben vorzunehmender Sublimationen (vgl. S. 104) oder Reductionen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 640 u. ff.), und bei Aufsuchung kleiner Spuren von Arsen oder Antimon nach der Methode von J. Marsh (vgl. S. 282), endlich zur Erkennung geringer Mengen von schwefeliger und unterschwefeliger Säure durch secundäre Erzeugung von Schwefelwasserstoff (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 611). — Zinkoxyd (S. 347) wird bei der Prüfung der Milchsäure auf beigemengtes Glycerin angewandt (vgl. S. 32), ferner zur Erkennung des gerbsauren Chinins (vgl. S. 128). — Eine Auflösung von Chlorzink dient als Indicator bei der Ueberführung des rothen Blutlaugensalzes in gelbes (vgl. S. 222).

### O. Kupfer und Kupferverbindungen.

78. Metallisches Kupfer dient in der Form von Kupferspänen oder -Abschnitzeln zur Erkennung der Salpetersäure (vgl. S. 33), in Form einer blanken Fläche zur Erkennung des Quecksilbers in sauren Lösungen (vgl. S. 177 u. 184), in der Form eines blanken Streifens Kupferblechs und unter Zuziehung von reiner Salzsäure zur Erkennung geringer Spuren von schwefeliger Säure, Antimon und Arsen, besonders aber des letzteren, so in Salzsäure (vgl. S. 23), Phosphorsäure (vgl. S. 39), Schwefelsäure und deren Salzen (vgl. S. 264 u. 266), in Farbmaterialien (vgl. S. 79 u. 144), im zinnsauren Natron (vgl. S. 313). Anstatt des Kupferblechstreifens kann auch mit grossem Vortheile ein überkupfertes Platinblech (vgl. S. 79) benutzt werden.

79. Schwefelsaures Kupferoxyd (S. 147) dient in wässriger Lösung (1 : 8) bei gleichzeitiger Anwesenheit von schwefeliger Säure zur Ausfällung und quantitativen Bestimmung des Jods, besonders bei Anwesenheit von Brom und Chlor (vgl. S. 224), bei gleichzeitiger Anwesenheit von Weinsäure und überschüssigem Alkali (Trommer'sche Probe) zur Erkenntniss des Krümelzuckers (Invertzucker, Milchzucker, Harnzucker) und dessen Unterscheidung von Rohrzucker (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 183 u. ff.), zur Erkennung der Glycoside im Allgemeinen (vgl. S. 285 u. 299), ebenso auch um holländische Flüssigkeit (S. 227) auf einen Gehalt an Chloroform zu prüfen (vgl. Zeitschr. für anal. Chemie. IX. S. 269).

Giebt man etwas von der alkalischen Kupferlösung (Fehling'sche Mischung, vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 183) in einen Reagireylinder, darauf die 4fache Menge Wasser, senkt den Cylinder in heisses Wasser und lässt eine Zeit lang darin verharren, so darf, wenn das Reagens noch gut beschaffen, keinerlei Veränderung eintreten. Giebt man nun einen Tropfen Chloroform hinzu und erwärmt weiter, so tritt sehr bald Trübung und Abscheidung von rothem Kupferoxydul ein. Holländische Flüssigkeit zeigt solche Erscheinung nicht, wohl aber, wenn derselben Chloroform beigemischt war. — Ist das Reagens nicht zur Hand oder ist dasselbe bereits unbrauchbar geworden, so kann man auch folgendermaassen zu Werke gehen: man giebt 1—2 Tropfen von der Kupfersalzlösung in einen Reagireylinder, darauf ebensoviele Weinsäurelösung, verdünnt mit etwas Wasser, tröpfelt Aetznatronflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction ein, giebt darauf von der zu prüfenden Flüssigkeit hinzu, schüttelt und senkt den Cylinder in heisses Wasser.

Prüfung der holländischen Flüssigkeit auf Chloroform.

Ist die fragliche Flüssigkeit Harn oder ein Pflanzensaft u. dgl., so fülle man einen Reagireylinder von mittlerer Weite zur Hälfte damit an, versetze dann mit Aetznatronlösung bis zur stark alkalischen Reaction, schüttele, filtrire, wenn, wie mehrentheils, ein Niederschlag entstanden, gebe tropfenweise von der Kupfersalzlösung hinzu so lange, als der nach jedem Tropfen entstehende Niederschlag bei heftigem Schütteln sich löst, und senke hierauf den Cylinder in siedendes Wasser. Bei Anwesenheit von Glycose (Traubenzucker, Harnzucker, Invertzucker) entsteht zunächst ein wolkiger, dann ein braunrother Niederschlag von Kupferoxydul unter starker Bräunung der Flüssigkeit. — Ist die zu prüfende Flüssigkeit sehr gefärbt, so fülle man dieselbe zunächst mit Bleizuckerlösung, filtrire, entferne das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrire abermals, treibe den übrigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen aus und prüfe die nun farblose Flüssigkeit in vorstehender Weise. (In Betreff der Lehmann'schen Probe vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 184).

Reagentien.

Prüfung auf Zucker.

### P. Quecksilberverbindungen.

80. Salpetersaures Quecksilberoxydul. Man benutzt die S. 185 beschriebene Lösung, welche behufs der Verwendung als Reagens in einer Flasche aufbewahrt wird, auf deren Boden sich etwas laufendes Quecksilber befindet, um die Entstehung von Oxyd zu verhindern. Es wird zur Erkennung von Ammoniak (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 759), ebenso zur Erkennung von Blausäure (vgl. S. 28 u. 80) angewandt.

81. Quecksilberchlorid (S. 177) in wässriger Lösung (1:20) dient zur Erkennung von phosphoriger Säure (vgl. S. 39) und von Zinnchlorür (vgl. S. 177 u. 319), ferner in Verbindung mit kohlenstoffsaurem Kali (Bohlig'sches Reagens) zur Erkennung von Ammoniak und Ammonsalzen im Wasser (vgl. S. 81). Vgl. die folgende Nummer.

82. Quecksilberjodid. Kalium-Quecksilberjodidlösung (S. 180) wird zur Erkennung und auch, nach dem Vorschlage von F. Mayer, zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide (vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. II. S. 225) und namentlich zur quantitativen Bestimmung des Morphins auf maass-analytischem Wege (vgl. S. 239) benutzt. — Eine alkalische Kalium-Quecksilberjodidlösung (Nessler's Reagens) dient zur Erkennung geringer Spuren von Ammoniak und Ammonsalzen (vgl. S. 180).

Wenn die mit dem Bohlig'schen oder dem Nessler'schen Reagens zu prüfende Flüssigkeit von der Art ist, dass durch das Reagens anderweitige Niederschläge darin veranlasst werden könnten, so z. B. ein an Kalksalzen reiches Quellwasser, oder wenn die Flüssigkeit trüb und farbig ist, so ist es gerathen, um jeder Täuschung zu entgehen, etwas davon entweder für sich oder mit einem Zusatz von kohlenstoffsaurem Baryt der Destillation zu unterwerfen, dabei etwas reines Wasser, welchem man einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugefügt, in die Vorlage zu geben, das Dampfabführungsrohr darin eintauchen zu lassen (vgl. S. 357 Fig. 30) und das Destillat schliesslich mit dem einen oder dem andern Reagens zu prüfen.

Prüfung auf Ammoniak.

83. Quecksilbercyanid (S. 179) wird als Reagens auf Palladium und als Fällungsmittel desselben (vgl. S. 278), ausserdem auch zur Titrirung der Jodlösung (S. 194) benutzt. — Neuerdings ist von K. Knapp auch eine titrirte alkalische Cyanquecksilberlösung zur Bestimmung des Traubenzuckers empfohlen worden, was darauf beruht, dass aus solcher heissen Lösung durch Traubenzucker das Cyanquecksilber vollständig zu metallischem Quecksilber reducirt wird, während Rohrzucker unter gleichen Verhältnissen eine Reduction nicht veranlasst (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 154. S. 252 u. ff.).

*Reagentien.*

Cyanqueck-  
silber als  
Reagens auf  
Krümel-  
zucker.

Vor dem Fehling'schen Reagens (vgl. Nr. 79) hat das vorstehende den Vorzug, dass die Herstellung äusserst einfach, und es auch keiner Veränderung im Verlaufe der Aufbewahrung unterworfen ist. Man löst 10 Grmm. trockenes reines Cyanquecksilber in Wasser auf, giebt 100 C. C. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. (folglich 10 % Natron enthaltend) hinzu und verdünnt zu 1000 C. C. 4 C. C. von dieser Lösung entsprechen (wie aus wiederholten Versuchen hervorgegangen) 10 Milligrmm. Traubenzucker. Bei Ausführung des Versuchs bringt man 40 C. C. von dem Reagens in einer kleinen Porzellanschale zum Sieden und lässt von der fraglichen Zuckerlösung, deren Gehalt nahehin etwa 0,5 % beträgt, zufließen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. In der verbrauchten Menge hat man einen Gehalt von 100 Milligrmm. Traubenzucker zu berechnen. — Beim Zugiessen der Zuckerlösung zur kochenden alkalischen Cyanquecksilberlösung wird die Mischung sogleich trüb, klärt sich aber gegen das Ende der Operation auf und wird etwas gelblich. Zur Beurtheilung des Verlaufs dieser letztern bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Mischung auf ein Stück feinstes schwedisches Filtrirpapier, welches ein flaches Gläschen verschliesst, worin sich etwas stärkstes Schwefelammonium befindet. So lange als noch Cyanquecksilber in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Fleck, und das Ende der Operation wird angezeigt, wenn ein solcher Fleck sich nicht mehr zeigt. Noch viel schärfer zeigt sich dieser Punkt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen des genannten Papiers bringt und dann mit einem Glasstabe einen Tropfen von der Schwefelammoniumflüssigkeit dicht über den Flecken etwa  $\frac{1}{2}$  Minute hält. Zu Anfang wird der ganze Fleck braun, aber gegen das Ende bildet sich an seinem Rande nur ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur deutlich erkannt werden kann, wenn man den transparenten Flecken gegen ein helles Fenster betrachtet.

Bei Bestimmung von Rohrzucker muss dieser, wie bei Anwendung der alkalischen Kupferlösung zu gleichem Zwecke, zunächst ebenfalls in Traubenzucker übergeführt werden durch Kochen der rohrzuckerhaltigen Flüssigkeit mit einem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 184). — Zur Prüfung des Harns auf Zucker ist übrigens die alkalische Cyanquecksilberlösung nicht anwendbar, denn auch durch zuckerfreien Harn wird daraus unter den oben angegebenen Verhältnissen sehr bald metallisches Quecksilber abgeschieden.

## Q. Silber und Silberverbindungen.

84. Metallisches Silber (S. 85) in der Form einer blanken Fläche (Silberblech) wird zur Erkennung von Schwefelalkalimetallen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 720) und ebenso zur Erkennung von in Wasser gelöstem freien Chlor, wodurch das blanke Silber geschwärzt wird (in Folge Bildung eines dünnen Ueberzugs von Silberchlorür, welcher durch Salmiakgeist sich leicht entfernen lässt), benutzt.

85. Salpetersaures Silberoxyd oder Höllestein (S. 87) wird in wässriger Lösung (1:20) oder auch in titrirter verdünnter Lösung (vgl. S. 29) zur Erkennung, Unterscheidung und Ausfällung (behufs quantitativer Bestimmung) von mit Wasserstoff oder Metallen verbundenem Chlor, Brom, Jod und Cyan vielfach angewendet (vgl. S. 22, 29, 31, 218, 219, 223, 269, 370, 373 u. Chem. Apotherb. 1867. S. 763), ferner zur Erkennung von antimoniger Säure (vgl. S. 323 und 325), arseniger Säure (vgl. S. 15, 195 und 264), Arsensäure (vgl. S. 12, 195 und 252), Phosphorsäure (vgl. S. 37, 263 u. 357), Pyrophosphorsäure (vgl. S. 264), unterschwefeliger Säure (vgl. S. 254, 265 u. 284), Chromsäure und Ameisensäure (vgl. S. 19), zur Erkennung des antimonigen Chlorids und dessen Unterscheidung vom Antimonchlorid (vgl. S. 231), des ätherischen Senföls (vgl. S. 276), ferner zur Erkennung echter Versilberung (vgl. S. 87) und Vergoldung (vgl. S. 93). — In sehr verdünnter Lösung (1:100) dient es



zur Wahrnehmung und Absorbirung von Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoffgas (vgl. S. 282, 341 u. Chem. Apothekerb. 1867. S. 611); in ammoniakalischer Lösung wird es zur Prüfung des Bittermandelwassers (vgl. S. 80) und zur Erkennung der antimonigen Säure (vgl. S. 323) benutzt. — In einigen seltenen Fällen wendet man anstatt des salpetersauren Salzes das schwefelsaure an (vgl. S. 223, 248 u. a. a. O. S. 675).

*Reagentien.*

### R. Gold-, Platin- und Palladiumverbindungen.

86. Goldchlorid (S. 94) in wässriger Lösung (1 : 30) dient wesentlich zur Erkennung des Zinnchlorürs (vgl. S. 310 u. Chem. Apothekerb. S. 603 u. 747), ferner zur Erkennung des antimonigen Chlorids und dessen Unterscheidung vom Antimonchlorid (vgl. a. a. O. S. 622).

87. Platinchlorid (S. 286) in wässriger Lösung, nahelin  $\frac{1}{12}$  reines Platin enthaltend, dient zur Erkennung von Kalium- und Ammoniumsalzen in Lösungen und zur Ausfällung des Kaliums (vgl. S. 201, 246, 672 u. Chem. Apothekerb. 1867. S. 412 u. 759) und Ammoniums (vgl. S. 61, 357 u. a. a. O. S. 326) im Zustande von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, behufs quantitativer Bestimmung.

88. Salpetersaures Palladiumoxydul (S. 278) wird in wässriger Lösung (nahelin  $\frac{1}{12}$  Palladium enthaltend) zur Ausfällung des Jods aus alkalimetallhaltigen Flüssigkeiten behufs quantitativer Bestimmung benutzt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromalkalimetallen muss vorgängig etwas Chlornatriumlösung zugesetzt werden, um die Ausfällung von Palladiumbromür zu hindern (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 143).

### S. Reagenspapiere etc.

89. a. Blaues Lackmuspapier: man digerirt einen Theil zerriebenen käuflichen Lackmus unter öfterem Umschütteln durch 24 Stunden mit 6 Th. Wasser, giebt dann alles auf ein Filter und giesst, nach Abfluss der Flüssigkeit, noch 2 Th. Wasser auf das Filter. Man theilt das gesammte Filtrat in 2 Portionen, fügt zu der einen in einer flachen Porzellanschale unter Umrühren mit einem Glasstabe tropfenweise stark verdünnte offic. Phosphorsäure (1 Grmm. Säure auf 150 Grmm. Wasser) bis die Farbe eben roth erscheint, mischt dann die zweite blau gebliebene Portion hinzu und zieht Streifen feinen ungeleimten Papiers (schwedisches Filtrirpapier) durch die blaue Flüssigkeit. Die farbigen Papierstreifen werden dann an ausgespannten Fäden zum Trocknen aufgehängt, darauf innerhalb paraffingetränkten Papiers aufbewahrt und zum Gebrauche in Querstreifen von  $\frac{1}{4}$  Zoll Breite getheilt, welche letzteren in einer länglichen Pappcistel verwahrt werden. (Vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 735 u. ff.).

b. Rothes Lackmuspapier: man giebt von der oben erwähnten verdünnten Phosphorsäure in eine flache Porzellanschale, zieht von den getrockneten, aber noch ungetheilten blauen Papierstreifen eine beliebige Anzahl schnell hindurch und verfährt damit weiter wie im Vorhergehenden (vgl. a. a. O.).

c. Curcumapapier. Ein Theil zerstoßene Curcumawurzel wird mit einer Mischung aus 6 Th. rectificirtem Weingeiste und 2 Th. Wasser

*Reagentien.* durch 24 Stunden digerirt, darauf das Ganze auf ein Filter gegeben, das gesammte Filtrat in eine flache Porzellanschale abgegossen und damit in derselben Weise wie im Vorhergehenden Streifen desselben Papiers gefärbt. — Das Curcumapapier dient, wie das rothe Lackmuspapier, zur Wahrnehmung freien Alkalis, wodurch dessen gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird. Auch zur Erkennung der Borsäure wird es benutzt, deren wässerige und weingeistige Lösung das gelbe Papier rothbraun färbt, was besonders nachdem das Papier trocken geworden, sehr deutlich hervortritt.

d. Guajacpapier. Drei Gramme natürliches Guajacharz werden mit 100 C. C. höchst rectificirten Weingeistes digerirt, die Tinctur darauf filtrirt, Längsstreifen schwedischen Filtrirpapiers hindurchgezogen, diese dann nach geschehener Austrocknung in einem mit Glasstöpsel versehenen, weitmündigen Cylinderglase, welches man mit schwarzem Papier umhüllt, zum Gebrauch aufbewahrt. Es dient zur Erkennung sehr geringer Spuren freien Chlors und Chloralkalis (vgl. Die Prüfung chemischer Gifte. 1867. S. 7 u. 8), ebenso von Blausäure (bei Abwesenheit von Ammoniak) innerhalb eines luffterfüllten Raumes. Benetzt man nämlich einen Streifen solchen Papiers kurz vor seinem Gebrauche mit einer höchst verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (1 Decigrmm. des Salzes auf 50 C. C. Wasser) und bringt den Streifen innerhalb solchen fraglichen Raumes, so wird derselbe durch die geringste Spur verdunsteter Cyanwasserstoffsäure gebläuet (Schönbein), ebenso aber auch durch eine geringe Spur ammoniakalischer Ausdünstung (R. Böttger). Es ist übrigens gerathen, bei jedem Versuche vorgängig die gute Beschaffenheit des Reagens durch einen Controlversuch zu prüfen, indem man zu diesem Behufe auf den Boden eines Setzkolbens von mehreren Litern räumlichem Inhalt einige Tropfen Bittermandelwasser giebt, darauf einen Streifen von dem beschickten Papier innerhalb der Mündung des Gefässes einklemmt und letzteres auf warmen Sand stellt. Tritt die Reaction nicht ein, so muss das Papier (nöthigenfalls auch die Tinctur) frisch hergestellt werden. (Vgl. Pharm. Centralhalle. 1868. S. 296 u. 1869. S. 442; ferner Zeitschr. f. anal. Chemie. VIII. S. 67 u. ff.)

Die Empfindlichkeit des Reagens geht aus folgender Mittheilung von R. Böttger sehr deutlich hervor. Um auf ganz einfache Art zu beweisen, dass in den bittern Mandeln u. s. w. keine Cyanwasserstoffsäure präexistire, bringt man in eine ungefähr 2 Liter haltende Glaskugel einige frisch zerstoßene bittere Mandeln und hängt hierauf einen langen, mit Guajactinctur zuvor getränkten und wieder getrockneten Streifen schwedischen Filtrirpapiers, welches durch 2000fach verdünnte Kupfervitriollösung gezogen worden, darin auf. Der weisse Papierstreifen bleibt dabei völlig unverändert, derselbe färbt sich aber in wenigen Augenblicken intensiv blau, wenn auch nur eine einzige zerstoßene bittere Mandel, mit Wasser erwärmt, in die Glaskugel geschüttet wird, in Folge der dadurch sich entwickelnden Blausäure.

90. Indigblaulösung. Ein Theil sogenannten Indigearmins (S. 192) wird in 150 Th. Wasser gelöst. Diese blaue Flüssigkeit (neutrale Indigblaulösung) dient für sich allein zur Erkennung freier Salpetersäure (vgl. S. 33), unter Zuziehung reiner conc. Schwefelsäure zur Erkennung von Salpetersäuresalzen (vgl. S. 247 u. Chem. Apothekerb. 1867. S. 334), unter Zuziehung von wässriger schwefeliger Säure zur Erkennung der Chlor- und Bromsäuresalze (vgl. a. a. O. S. 126 u. 739).

91. Amylum. Man erhitzt in einem Setzkolben von passender Grösse 100 C. C. Wasser bis zum Sieden und trägt dann unter Umschütteln

1 Grmm. Stärkemehl, welches vorher mit etwas kaltem Wasser angerührt *Reagentien.* worden, langsam ein. Man unterhält das Kochen noch einige Minuten, lässt dann erkalten und absetzen, giesst in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas ab, giebt einige Tropfen Benzin oder Petroleumäther hinzu und bewahrt zum Gebrauche auf. Oder man bereitet das Reagens vor jedesmaligem Gebrauche ex tempore, indem man eine Messerspitze voll von dem zerriebenen Amylum in einem Reagireylinder mit etwas kaltem Wasser zu einer Milch schüttelt, diese in einen andern weiten Reagireylinder, welcher zur Hälfte mit siedendem Wasser angefüllt ist, einträgt, die Mischung noch eine kurze Weile im Sieden erhält und schliesslich vor der Anwendung erkalten lässt, durch Einsenken des Cylinders in kaltes Wasser. — Der neutrale dünne Stärkeschleim dient zur Erkennung freien Jods, unter Zuziehung von etwas verdünnter Schwefelsäure (vgl. S. 82) und weniger Tropfen von einer wässerigen Lösung von Jodkalium (wobei unmittelbar keine Bläuung eintreten darf) zur Erkennung geringer Spuren freien Chlors (vgl. S. 24) und Broms, ferner von salpeteriger Säure (vgl. a. a. O. u. S. 213 u. 262) und von Jodsäure (vgl. S. 223 u. 262), unter Zuziehung einer Lösung von jodsaurem Kali zur Erkennung von schwefeliger Säure und unterschwefeliger Säure (vgl. S. 266), endlich unter Zuziehung von stark verdünnter jodkaliumhaltiger Jodlösung zur Erkennung von schwefelig- und unterschwefeligsäurem Salze in mit Essigsäure angesäuerten Salzlösungen (vgl. S. 203 u. 252).

Der neutrale Stärkeschleim oder Stärkekleister kann auch in vielen Fällen sehr bequem durch Stärkepapier (feines schwedisches Filtrirpapier wird durch die oben beschriebene, aber noch warme Stärkeabkochung gezogen, dann getrocknet und in schmale Streifen geschnitten) ersetzt werden, welches man bei der Anwendung zuvor, je nachdem, mit einer verdünnten Lösung von Jodkalium (zur Erkennung freien Chlors, Broms und salpeteriger Säure in Dampfform) oder von jodsaurem Kali (zur Erkennung von schwefeliger Säure (vgl. S. 49 u. 267) benützt.

Stärke-  
papier.

92. Schwefelsaures Anilin in verdünnter wässeriger Lösung (1:20) oder auch in ex tempore bereiteter saurer Lösung (vgl. S. 45 u. 82) dient zur Erkennung geringer Spuren von Salpetersäure und Salpetersäuresalzen (vgl. a. a. O.), ebenso von Chlorsäuresalzen (vgl. S. 284).

### T. Löthrohr.

Ueber den Gebrauch des Löthrohrs bei analytisch-chemischen Prüfungen, die dabei benützten Unterlagen und Reagentien (Löthrohrreagentien) vgl. Chemisches Apothekerb. 1867. S. 715 u. ff.