Wie aus der Tabelle hervorgeht, gaben sämtliche untersuchten Stoffe die Pentosen-Reaktionen, ein geringerer Teil, darunter auch alle daraufhin geprüften Saponine ¹⁾, enthält daneben auch Methylpentosen. Eine Substanz, die nur Methylpentosen und keine Pentosen enthält, befindet sich unter den oben angeführten nicht.

Strassburg i. E., Pharmazeutisches Institut.

Qualitative Prüfung auf Phosphorsäure in Gesteinen.

Von

Prof. A. P. Lidoff, Charkow.

Ein schnelle und bequeme Methode der qualitativen Prüfung auf Phosphor kann in manchen Fällen von Nutzen sein, zum Beispiel beim Prüfen der Gesteine und Erze.

Die jetzt gebräuchlichen Methoden haben einige Unbequemlichkeiten. Diejenige, nach welcher man den Phosphor nachweist durch Papier, welches mit salpetersaurem Silber getränkt ist und das durch Schwarzwärden die Anwesenheit von Phosphor anzeigt, kann zu irrigen Schlüssen führen, wenn die Substanz ausser Phosphor noch Antimon, Arsen und Silizium enthält, denn Antimonide, Arsenide und Silizide des Magnesiums entwickeln, ebenso wie die Phosphide, beim Berühren mit Wasser und schwachen Säuren Wasserstoffverbindungen, welche das Papier schwarz färben. Auf Schwefel, welcher recht oft vorkommt und sich ganz ähnlich verhält, prüft man gewöhnlich gesondert mit Bleipapier.

Man muss noch bedenken, dass sich das mit salpetersaurem Silber getränkte Papier, besonders in gut belichteten Räumen, von selbst bräunt, indem sich infolge der Reduktion des Salzes durch die Zellulose metallisches Silber bildet. Deshalb kann man wohl annehmen, dass das Verfahren, besonders in nicht geübten Händen, leicht zu falschen Resultaten führen kann.

Die Methode von Dusart ²⁾ vervollkommenet nach Blondlot ²⁾, Fresenius und Neubauer ³⁾, nach welcher die Anwesenheit von Phosphor im Marsh'schen Apparate durch die Grünfärbung der Flamme

---

¹⁾ Auch Votoček und Vondraček haben in Saponinen Methylpentosen gefunden (nach v. Lippmann, l. c. I, S. 190).

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift 1, 129.

³⁾ Diese Zeitschrift 1, 336.

des entwickelten Wasserstoffs nachgewiesen wird, hat auch seine Schattenseite, besonders deshalb, weil, sie eine ziemlich komplizierte Apparatur, welche nicht jedem zugänglich ist, erfordert, und ausserdem auch die Färbung der Flamme nur im Dunkeln oder im zerstreuten Lichte gut zu sehen ist. Man muss überdies noch immer Sorge tragen, dass die Spitze des Brenners nicht zu heiss wird (in diesem Falle verschwindet die Farbe), was man durch besondere Kühlung erreicht.

Ich will in diesen Zeilen eine Methode beschreiben, welche ebenso scharf aber frei von oben genannten Mängeln ist. Die Ausführung geschieht folgendermassen:

Vorerst wird die zu prüfende, fein gepulverte Substanz in einem Tiegelchen oder einem kleinen Eisenröhrchen stark ausgeglüht, um Wasser, organische Substanzen und Kohlensäure womöglich vollständig zu entfernen. Dann wird mit Magnesiumpulver in einem ganz kleinen Probierröhrchen aus Eisen (5 cm Länge, 5—6 mm Durchmesser) stark erhitzt. Man nimmt auf 80—100 mg Substanz etwa 250—300 mg Magnesium oder eine Mischung von Magnesium und Aluminium $\left(\frac{100}{100}\right)$. Man wägt dies nicht ab, sondern benutzt am besten ein eigens dazu gefertigtes Löffelchen mit entsprechenden Hohlräumen, mischt ordentlich und bedeckt das Röhrchen mit einem losen Pfropfen aus Asbest. Dann glüht man das Röhrchen, bis es rotglühend wird, und bis das Magnesium zu verbrennen anfängt, lässt dann erkalten, nimmt den Pfropfen heraus, durchsticht die geglühte Masse mit einem Draht und wirft sie in ein Probierglas mit einer kugelförmigen Erweiterung unter dem Halse.

Dann lässt man zu dem geglühten Pulver eine 20-prozentige Lösung von Kaliumhydroxyd einfließen. In der Kälte, selbst wenn die Substanz viel Silizium enthält, ist kaum eine Wasserstoffentwicklung zu bemerken, wenn die Substanz nur mit Magnesium allein geglüht war. Man setzt nun auf das Probierrohr mit einem Kautschukpfropfen ein kleines, gerades Chlorkalziumrohr, in welches man erstens ein Stückchen Watte und auf dieselbe ein Streifchen Papier einbringt. Das Papier soll noch feucht und mit einer schwach mit Essigsäure angesäuerten, 5-prozentigen Lösung von essigsaurem Kupfer durchtränkt sein. Von oben wird das Röhrchen durch einen Kautschukstopfen verschlossen, durch den ein kurzes Glasrohr geht.

Wenn der Apparat so eingerichtet ist, fängt man an, das Probierrohr zu erwärmen; bei Steigerung der Temperatur ist eine ziemlich energische Wasserstoffentwicklung zu bemerken, und mit dem Wasserstoff geht auch der Phosphorwasserstoff fort, welcher auf dem Papierstreifen (nach 2—3 Minuten vom Anfange des Erwärmens) eine gleichmäßige schwarze Färbung infolge der Bildung von Kupferphosphür verursacht. Es ist ratsam, das Kochen zu vermeiden, um nicht zu viel Dampf in das Röhrchen eintreten zu lassen. Nach dem Erkalten zieht man das Chlorkalziumrohr heraus und saugt einen Luftstrom durch dasselbe oder einfacher, man nimmt den Papierstreifen aus dem Rohre und bringt ihn in ein reines Probierrohr, welches durch einen Stopfen bedeckt wird, um das Austrocknen des Papiers zu vermeiden. Nach 5—6 Stunden (beim Durchsaugen feuchter Luft schneller), verschwindet gewöhnlich die schwarze Farbe teilweise oder ganz infolge der Oxydation des Kupferphosphürs zu phosphorigsaurem Kupfer.

Wie spezielle Vorversuche gezeigt haben, geben ausser Phosphor nur Arsen und Stickstoff dunkle Färbungen auf Kupferpapier. Bor, Silizium, Antimon und Schwefel geben keine flüchtigen Wasserstoffverbindungen beim Erhitzen ihrer Magnesiumverbindungen mit kaustischen Lösungen. Arsenwasserstoff und Ammoniak bilden sich gewiss in diesem Falle, aber Arsenwasserstoff gibt einen sehr charakteristischen metallischen Überzug, welcher mit der Schwarzfärbung durch Phosphorkupfer nicht zu verwechseln ist. Ausserdem bleibt dieser metallische Überzug an der Luft unverändert, das Arsenkupfer wird nicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, und das Arsen findet sich ja nur selten in Gesteinen mit Phosphor zusammen. Wenn die Substanz Stickstoff enthält, oder wenn während des Glühens etwas Stickstoff aus der Luft absorbiert wird, bildet sich Ammoniak, welches sich mit dem Wasserstoff verflüchtigt und sich, wenn es nur in Spuren vorhanden ist, mit der freien Essigsäure, die von dem Papier mit der Kupferlösung aufgesaugt ist, zu essigsaurem Ammoniak verbindet. In diesem Falle wird die Farbe des Papiers nicht verändert. Wenn aber die Substanz nach dem Glühen viel Stickstoff enthält, so geht die Farbe des Papierstreifchens zuerst in eine intensiv blaue über, durch die Bildung einer Kupferoxydammoniumlösung, welche bei weiterem Erwärmen durch die reduzierende Wirkung des Ammoniaks, unter Mitwirkung des Dampfes und Wasserstoffs, wieder verschwindet, indem sich wahrscheinlich braunes Kupferoxyduloxyd bildet. In diesem Falle wird auch die anfänglich grüne Färbung des Papiers durch das Durchsaugen der feuchten Luft gewiss

nicht wieder hergestellt. Blinde Versuche haben gezeigt, dass bei vorsichtigem Glühen des Magnesiumpulvers allein (während das Röhrchen mit einem losen Pfropfen aus Asbest gut verschlossen ist) meistens keine nennenswerte Quantität Stickstoff absorbiert wird. Die Erklärung dafür findet sich in der Tatsache, dass das Magnesium immer Spuren Wasser enthält, und sich beim Glühen etwas Wasserstoff bildet, welcher die Luft aus dem Röhrchen verdrängt. In einigen Fällen kann sich aber im Röhrchen eine Mischung von Wasserstoff und Luft bilden, welche beim Glühen eine kleine Detonation verursacht. In diesem Falle wird die glühende Masse herausgeschleudert und man muss sich deshalb versehen. Die Apparatur für dieses Verfahren ist verhältnismäßig billig, der Verbrauch an Reagenzien ist verschwindend klein (mit 100 g Magnesium kann man über 200 Proben machen) und die Zeitdauer des Versuches ungefähr nur 10 Minuten.

Über die Trennung der Erdalkalimetalle.

Von

E. Ebler.

In der analytischen Lehrbuchliteratur finden sich für die qualitative Trennung der Erdalkalimetalle Baryum, Strontium und Kalzium umständliche und dabei in vielen Fällen ungenaue Verfahren. Das gute Gelingen der quantitativ erprobten Methoden, wie des Chromatverfahrens und der Äther-Alkohol-Methode, ist zu sehr an das strenge Einhalten ganz bestimmter Konzentrations- und Aziditätsbedingungen, und das der letztgenannten Methode an die Verwendung vollkommen wasserfreien Alkohols und Äthers und das Einhalten bestimmter Trockentemperaturen gebunden, als dass man sie für rasch auszuführende, qualitative Analysen empfehlen könnte.

Ich beschreibe deshalb im Nachfolgenden ein Verfahren, welches in kürzester Zeit eine genaue Trennung der drei Erdalkalimetalle gestattet und welches in erster Linie darauf beruht, dass Chlorbaryum in etwa 10-fach normaler wässriger Salzsäure so gut wie unlöslich ist, während sich Chlorstrontium und Chlorkalzium leicht darin auflösen.¹⁾

---

¹⁾ Herr Professor Jannasch machte mich zuerst auf diese Eigenschaft des Chlorbaryums aufmerksam. Ich bin zur Zeit mit der Prüfung der Verwendbarkeit dieses Verhaltens zur quantitativen Trennung des Baryums einerseits vom Strontium andererseits vom Kalzium beschäftigt, und werde in Bälde hierüber berichten.