Die nach der Permanganatmethode durchgeführten Kontrollbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Nr.	Einwage $K_2C_2O_6$ <i>g</i>	Verbraucht $K_2Mn_2O_8$ <i>ccm</i>	Gefunden O %	Anmerkung
1	1,0738	8,6	0,655	1 ccm $KMnO_4 = 0,00571 g Fe$
2	1,1684	9,3	0,651	"
3	1,4779	11,8	0,653	"
4	1,3418	10,68	0,651	"
5	2,3136	18,5	0,654	"
6	1,2274	9,8	0,653	"
7	1,2713	10,15	0,653	"
8	1,4984	12,0	0,655	"
9	2,5874	20,5	0,648	"

Die Übereinstimmung ist, wie aus den Tabellen entnommen werden kann, eine gute.

Bei den Untersuchungen der Perkarbonate ist der grösste Wert auf die Erlangung einer guten Durchschnittsprobe zu legen, da das Präparat stets teilweise in gewöhnliches Karbonat übergegangen ist.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Vorstand der Lehrkanzel, Herrn Professor Dr. Georg Vortmann, für die Unterstützung der Arbeit auch an dieser Stelle unseres wärmsten Dankes zu versichern. Ausserdem sind wir Herrn Professor Knecht und der Firma Peter Spence und Sons Lim. in Manchester für die freundliche Überlassung von Titantrichloridlösung zu bestem Danke verpflichtet.

Ueber den Aufschluss der Silikate.

Von

Walther Hempel.

Der hohe Preis des Platins macht es einerseits zu einem Bedürfnis, im Laboratorium mit möglichst kleinen Platingefässen auszukommen; andererseits sind die Methoden zur Erreichung hoher Temperaturen durch die Durchbildung der elektrischen Öfen so verbessert worden,

dass es heute keinerlei Schwierigkeit macht, Temperaturen von 1360° zu erreichen; es ist dies der Grund, warum ich an dieser Stelle Versuche veröffentlichen möchte, die Fritz Kaiser¹⁾ auf meine Veranlassung gemacht hat.

Von dem Gedanken ausgehend, dass sich ein Urteil über die Brauchbarkeit der zum Aufschluss der Silikate vorgeschlagenen Methoden würde gewinnen lassen, wenn man untersucht, in welcher Zeit die Aufschlussmittel gewöhnlichen Sand vollständig zu lösen vermögen, wurden eine Reihe von Versuchen gemacht, welche nachfolgende Resultate gaben:

Aufschluss von Sand.

	Teile	Angewendetes Aufschlussmittel	Zeit d. Aufschlusses Min.	Grad des Aufschlusses	Wärmequellen
erzelius	8	kohlensaures Natron	60	vollständig	Hempel-Ofen
		" "	15	1,5 % Rückstand	"
		" "	30	vollständig	"
		Flussäure	90	ohne Einwirkung	Wasserbad
		Fluss- u. Schwefelsäure	300	vollständig	"
Bong	10	kohlensaures Blei	35	3,5 % Rückstand	Bunsenbrenner
	8	Fluorammon u. Salzsäure	240	vollständig	Wasserbad
annasch	8	Borsäureanhydrid	40	89,6 % Rückstand	Gebläse
Hempel	20	basisches Wismutnitrat	25	vollständig	Hempel-Ofen
	1/8	Chlorammon	40	"	"
	8	kohlensaurer Kalk			
	4	kohlensaures Kali und	30	2,2 % Rückstand	Bunsenbrenner
	4	kohlensaures Natron			
Deville	6	Baryumkarbonat	30	ohne Einwirkung	Hempel-Ofen
	6	"	27	vollständig	Hempel-Ofen und Gebläse
	6	Kalziumkarbonat	27	15,3 % Rückstand	Hempel-Ofen und Gebläse

¹⁾ Fritz Kaiser: Kritische Experimentaluntersuchungen über die verschiedenen Aufschlussmethoden der Silikate; Dissertation der technischen Hochschule zu Dresden.

Diese Versuche lehren, dass die Aufschlüsse mit Soda, Fluorwasserstoff-Fluorammonium und kohlensaurem Kalk und Baryumkarbonat die besten sind. Seitdem man die Mittel kennt, um Temperaturen von 1360° leicht im Laboratorium herzustellen, verdient der Aufschluss mit Baryumkarbonat vor allen anderen Methoden den Vorzug, da man ihn in ganz kleinen Platintiegeln von 5 *cm* Inhalt und 4 *g* Gewicht leicht ausführen kann.

Vor den Aufschlüssen mit kohlensaurem Natron und mit Chlorammonium und kohlensaurem Kalk hat er den Vorteil, dass er sich eines Materials bedient, das in den meisten Silikaten nicht enthalten ist. Der Aufschluss mit Fluorwasserstoff-Fluorammonium hat im Vergleich mit dem Aufschluss mit Baryumkarbonat den Nachteil, dass man ziemlich geräumige Platinschalen und viel längere Zeit braucht. Der Aufschluss mit basischem Wismutnitrat hat den Nachteil, dass sich beim Erhitzen die sehr giftigen niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs entwickeln und die Platintiegel leicht angegriffen werden, wenn der Tiegel im reduzierenden Teil der Flamme steht.

In Figur 2 ist die Zeichnung eines Ofens gegeben, mittels dessen man leicht mit einem Gasgebläse die Temperatur von 1360° erreichen kann.

Auf dem unteren Teil eines konischen Zylinders *g* aus Graphittiegelmasse, den oben ein Deckel aus gleicher Masse schliesst, sitzt, 1 *cm* vom Ende entfernt, ein Ring *h*, der 0,5 *cm* stark und 4 *cm* breit ist. Auf ihm liegt ein zweiter Zylinder von Graphittiegelmasse *f*, dessen Durchmesser ungefähr 2 *cm* grösser ist als der des ersten, und der 2—3 *cm* höher ist. Der Raum zwischen beiden Zylindern wird mit einer Wärmeschutzmasse, zum Beispiel Kieselguhr, ausgefüllt. Durch beide Zylinder geht dicht über dem Ringe eine an beiden Seiten offene Röhre *l*, zum Beispiel der untere Teil eines kleinen Zylinders. Alle diese Teile aus Graphittiegelmasse sind fest verbunden, so dass dieser Teil des Ofens selbst in glühendem Zustande mit einer Zange, die unter dem Graphitringe an den Füßen des ersten Zylinders angreift, leicht emporgehoben werden kann. Im Innern des Zylinders steht ein kleiner, hohler Kegel aus der obengenannten Masse, der auf drei Ansätzen den Platintiegel trägt, auf den dann durch die Graphitröhre die Gebläseflamme gerichtet wird. Der Kegel trägt tiefe Einschnitte, damit die Flamme besser umspülen kann.

Der ganze Ofen steht auf einem Eisengestell, das oben einen Porzellanring trägt, der durch einen Eisenring und eine durchbohrte Asbestplatte geschützt wird.

Fig. 2.

Der Ofen gestattet, mit Leichtigkeit eine Temperatur von 1360°C . zu erreichen.

Da Berzelius gezeigt hat, dass beim stärksten Glühen von Silikaten keine Alkalien verloren gehen, wenn der Gehalt der Basen geringer ist als zur Bildung von Orthosilikaten notwendig ist, und alle Silikate, die so viel Basen enthalten, als die Bildung von Metasilikaten verlangt, mit verdünnter Salzsäure leicht aufgeschlossen werden können, so muss man sich bei den Aufschlüssen mit der Menge des Baryumkarbonats innerhalb dieser Grenzen halten. 1 g Feldspat, mit 3 g kohlensaurem Baryt 15 Minuten in dem oben beschriebenen Ofen geglüht, gab eine sehr stark gesinterte Masse, die leicht durch Aufklopfen auf den Platintiegel entfernt werden konnte. In einer halben Stunde

war beim gelinden Erwärmen mit 250 *ccm* Wasser und 50 *ccm* konzentrierter Salzsäure die Masse zersetzt, der Aufschluss war ein vollständiger, der Platintiegel wurde nicht angegriffen.

1 *g* Topas von Schneckenstein bei Auerbach wurde im Stahlmörser gepulvert — nicht gebeutelt — und mit 3 *g* Baryumkarbonat zehn Minuten lang bei 1360° geglüht. Nach dem Erkalten fiel die gesinterte Masse beim Umkehren aus dem Tiegel. Beim Übergießen mit 200 *ccm* Wasser und 50 *ccm* konzentrierter Salzsäure löste sich die Masse unter schwacher Kohlensäureentwicklung in einer halben Stunde.

1 *g* Andalusit vom Dillenberg, gepulvert und gebeutelt, konnte mit 3 *g* Baryumkarbonat durch zehn Minuten langes Glühen, wobei die Temperatur bis 1360° stieg, vollständig aufgeschlossen werden.

Der grosse Vorzug dieser Methode besteht darin, dass sich der Baryt leicht von allen anderen Basen mit Schwefelsäure trennen lässt.

Mikrochemische Reagenzien.

Von

W. Lenz.

(Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin.)

Bei der experimentellen Durcharbeitung des an der hiesigen Universität eingeführten Lehrganges der mikrochemischen Analyse sind eine Reihe von Beobachtungen gemacht worden, deren Ergebnisse von allgemeinerem Interesse sein dürften. Davon soll hier zunächst das mitgeteilt werden, was betreffs der Reagenzien ermittelt wurde, deren Reinheit und entsprechende Beschaffenheit das erste und wesentlichste Erfordernis für genaues Arbeiten ist. Bekanntlich nehmen wässrige Flüssigkeiten, und besonders die starken Säuren, aus Glas Alkalien, Kalk und gegebenenfalls auch andere Stoffe auf. Verdunstet man ein Tröpfchen starker Schwefelsäure auf einem für mikroskopische Untersuchungen bestimmten Objektträger aus Glas, so erhält man einen unter dem Mikroskop deutlich sichtbaren Rückstand, in dem sich mindestens Kalzium und Natrium mikrochemisch leicht nachweisen lassen; findet die Verdunstung auf einem Objektträger aus geschmolzenem Quarz statt, so ist der Rückstand quantitativ geringer, doch lassen sich auch dann noch Kalzium und Natrium zweifellos darin erkennen. Die aus dem Glase aufgenommenen Bestandteile stören, so dass man für genaue