LV.

Ueber das chemische Aequivalent des Magnesiums.

Von

R. F. Marchand und **Th. Scheerer.**

(Mit einer Steindrucktafel.)

Die eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche mit der Bestimmung des Aequivalents der Magnesia verbunden sind, haben dasselbe bisher nicht mit dem erforderlichen Grade der Schärfe festzustellen erlaubt. Wenn auch die früheren Schwankungen zwischen den Werthen 246 und 261 in neuerer Zeit auf die engeren Gränzen 251,3 und 254,5 zurückgeführt wurden, so waren doch auch diese Differenzen immer noch zu beträchtlich, um für unwesentlich gelten zu können; am wenigsten aber bei einem Körper wie die Talkerde, welcher nicht allein wegen seiner grossen Verbreitung im Mineralreiche von Interesse ist, sondern auch in der Lehre vom polymeren Isomorphismus eine so wichtige Rolle spielt. Diese Lehre stützt sich auf analytische Resultate, welche vom Aequivalent der Magnesia wesentlich influirt werden. Ausserdem giebt es noch einen anderen Umstand, welcher die genaue Kenntniss dieses Aequivalents wünschenswerth macht. Da dasselbe nämlich kleiner als das der meisten anderen Stoffe ist, so eignet es sich vorzugsweise zur Entscheidung der Frage, ob es ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs sei? Es erschien uns daher als dringende Anforderung der Wissenschaft, das chemische Aequivalent der Magnesia wiederholten Untersuchungen zu unterwerfen, um dadurch möglicherweise den bisher hierbei herrschenden Zweifeln endlich ein Ende zu machen. Ehe wir zur Mittheilung unserer eigenen Versuche übergehen, dürfte es von Interesse sein, einen Ueberblick der betreffenden Arbeiten älterer Forscher vorzuschicken.

Versuche, welche der englische Chemiker Henry angestellt hatte*), benutzte Wollaston in seiner Abhandlung über die chemischen Aequivalente**), um das der Magnesia festzustellen.

Henry hatte in der krystallisirten schwefelsauren Magnesia 51,527 p. C. Wasser gefunden, entsprechend 7 Aequivalenten; hieraus und aus dem ebenfalls von Henry ermittelten Schwefelsäuregehalte dieses Salzes, leitete Wollaston das Aequivalent 246 für die Magnesia ab. Eine später ausgeführte Bestimmung der Zusammensetzung der schwefelsauren Magnesia von Berzelius gab nur 42,54 p. C. Wasser***). Wenn ein Salz mit 5 Aequivalenten Wasser existirte, so würde diess 42,8 p. C. enthalten.

Um die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen, welche in dem gedachten Salze enthalten ist, zersetzte Berzelius 10 Grm. des geglühten Salzes durch Chlorbaryum, und erhielt dabei 19,43 Grm. schwefelsaure Baryterde; ausserdem sättigte er 5 Grm. kaustische Magnesia mit Schwefelsäure, wozu 9,742 Grm. erforderlich waren****). Berzelius führt hierbei einen Versuch von Hisinger an, der eine gewogene Menge Chlormagnesium durch stickstoffsaures Silberoxyd zersetzte, und daraus den Sauerstoffgehalt der Magnesia zu 38,3 p. C. berechnete. Demnach würde das Aequivalent des Magnesiums 261 sein. Da die einzelnen Data der Zerlegung nicht angeführt sind, so können wir diese Analyse nicht ferner benutzen.

Später hat Berzelius den einen jener Versuche, welcher in der Sättigung kaustischer Magnesia mit Schwefelsäure bestand, wiederholt. Auf die Schwierigkeit, sich zu diesem Zwecke reine Magnesia zu verschaffen, hatte er bereits früher aufmerksam gemacht. A. a. O. Anmerkung. Dieser neue Versuch ist mitge-

---

*) *Philosophical Transactions. 1810. T. 1. p. 89. An Analysis of several Varieties of british and foreign Salt. by W. Henry*, hatten eine unrichtige Zusammensetzung des Salzes angegeben, sowohl in Beziehung auf den Gehalt an Wasser, als an Magnesia. Wollaston bezog sich auf spätere Untersuchungen von Henry.

**) *Ibid. 1814. T. 1. p. 1. A synoptis Scale of chemical equivalents by Hyde Wollaston.*

***) In jener citirten Abhandlung giebt Henry 44 p. C. Wasser an, dieselbe Menge, welche Dalton gefunden; p. 113.

****) *Gilbert's Annalen XL, 255.*

theilt in *Afhandlingar i Fysik. T. 6. p. 14*; und daraus übergegangen in *Försök till en theoretisk asigt of läran om de kemiska proportionerna etc.* Deutsch von Bloede p. 158; derselbe ist auch in der neusten Auflage des Berzelius'schen Lehrbuchs Bd. III, 1227 wieder benutzt worden. Er gab auf 100 Th. Schwefelsäure 51,55 Th. Magnesia, oder auf 100 Th. Magnesia 193,986 Th. Schwefelsäure; jener zuerst angeführte gab auf 100 Th. Magnesia 194,84 Th. Schwefelsäure.

Einen Versuch, den Berzelius nicht für genügend scharf hielt, stellte er mit Magnesiahydrat an, indem er 10 Grm. Magnesia mit Wasser sättigte. Er fand, dass sich diese mit 4,4 Grm. Wasser verbunden. Setzt man das Aequivalent des Wassers auf 112,5, so folgt das der Magnesia zu 255,6 daraus.

Inzwischen hatte Longchamp einige Versuche angestellt, die Zusammensetzung der schwefelsauren Magnesia zu ermitteln*). Er fand dabei, dass das Wasser dieses Salzes mit verschiedener Stärke zurückgehalten wird; dass etwa $\frac{4}{5}$ desselben leicht ausgetrieben werden können, der Rest aber erst in der stärksten Glühhitze. Die ganze Wassermenge bestimmte er zu 53 $\frac{1}{2}$. Von dem geglühten Salze lieferten 47 Th. 98,2 Th. schwefelsauren Baryt, oder 100 Th. schwefelsaure Magnesia 208,93 Th. schwefelsaure Baryterde.

Diese, allen früheren Erfahrungen widersprechende Angabe veranlasste Gay-Lussac, eine sorgfältige Analyse der schwefelsauren Magnesia anzustellen**). Er fand im krystallisirten Salze 51,43 p. C. Wasser. 16,205 Grm. des krystallisirten Salzes gaben ihm 15,345 Grm. schwefelsauren Baryt, und 19,395 Grm. desselben 18,3455 Grm. schwefelsauren Baryt.

Ein anderer Versuch von Gay-Lussac, die schwefelsaure Magnesia durch Kali zu zersetzen und die abgeschiedene Magnesia zu bestimmen, konnte nicht als genau betrachtet werden.

Mit Ausnahme weniger Chemiker, die wie Thomson und Gmelin das Aequivalent des Magnesiums zu 150 annehmen, wurde die aus den Berzelius'schen Versuchen abgeleitete Zahl 158,14 fast bei allen Berechnungen fernerhin zu Grunde gelegt.

---

*) *Annales de Chim. et de Phys. XII, 265*

**) *Annales de Chim. et de Phys. XIII, 308.*

Im Jahre 1846 publicirte Scheerer eine Untersuchung über den polymeren Isomorphismus*), welcher eine Prüfung des Aequivalents der Magnesia voranging. Scheerer hatte bemerkt, dass er bei der Zerlegung einiger gewässerter Magnesiasulphate durchgehends eine zu kleine Menge Magnesia erhielt; er suchte daher das von Berzelius aufgestellte Aequivalent der Magnesia durch die Analyse der schwefelsauren Magnesia zu prüfen, und fand durch Zerlegung des Salzes mit Chlorbaryum in sechs Versuchen im Mittel die Zahl 250,97, für das Aequivalent des Baryts nahm er 855,29, für das der Schwefelsäure 500,75 an.

Scheerer bemerkte bereits damals, wie schwierig es sei, die gefällte schwefelsaure Baryterde ganz frei von Chlorbaryum zu erhalten, und dass man durch das anhaltendste Auswaschen nicht im Stande sei, alles anhängende Salz auszuziehen; er glaubte diess jedoch durch Glühen des Niederschlages und Ausziehen desselben mit Chlorwasserstoffsäure erreicht zu haben.

Auf Berzelius Veranlassung machte Scheerer später Versuche, das von ihm gefundene Aequivalent zu revidiren, indem es nämlich sehr wahrscheinlich war, dass der Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde nicht allein das Fällungsmittel, Chlorbaryum, sodann auch die zu fällende Substanz, schwefelsaure Magnesia, mit niedergerissen hatte. Scheerer fand diese Vermuthung vollkommen bestätigt, indem er aus 2,0065 Grm. schwefelsaurer Magnesia 3,8875 Grm. schwefelsaure Baryterde erhielt, welche nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen worden war; in dieser fand er noch einen Milligramm Magnesia, welche als Chlormagnesium berechnet, jene 3,8875 Grm. auf 3,8855 herabbringen musste. Er stellte darnach das Aequivalent der Magnesia auf 251,33 fest**).

---

*) Poggendorffs Annal. LXIX, 535.

**) Poggendorffs Ann. LXX, 408. Es ist nicht mit völliger Sicherheit zu entscheiden, in welcher Form die Magnesia in diesem Niederschlage enthalten sei, ob als Chlormagnesium oder als schwefelsaure Magnesia; da Chlorbaryum sich darin befindet, so hat die Annahme der Gegenwart eines schwefelsauren Salzes allerdings nicht viel Wahrscheinliches, obwohl die Unmöglichkeit, das lösliche Chlorbaryum aus dem Niederschlage auszuwaschen, zeigt, dass es jedenfalls in einem gegen die Einwirkung des Wassers geschützten Zustande darin enthalten ist; diess kann dann aber auch hinsichtlich der Reaktion gegen ein

Svanberg und Nordenfeldt, welche die von Scheerer angewendete Methode der Untersuchung nicht hinreichend frei von Fehlerquellen erachteten, suchten das Aequivalent auf eine andere Weise zu bestimmen*). Sie verwandelten oxalsaure Magnesia, welche sie zwischen 100 und 105° getrocknet hatten, und die dann die Zusammensetzung $MgO, C_2O_3 + 2HO$ besitzt, durch Glühen in reine Magnesia. Die dadurch erhaltene Erde wurde durch vorsichtiges Sättigen mit Schwefelsäure in schwefelsaure Magnesia umgewandelt. Aus dem Gewicht der erhaltenen Magnesia, aus dem oxalsauren Salze einerseits, und dem des erhaltenen schwefelsauren Salzes aus der reinen Erde andererseits, erhielten sie für das Aequivalent 254,422 und 254,613, Zahlen, welche durch ihre grosse Uebereinstimmung Vertrauen einflössen mussten.

Endlich hat Jacquelin Versuche ausgeführt, um das Aequivalent der Magnesia zu bestimmen**); die Zahl, welche er gefunden, ist 252,55; da er jedoch bis jetzt noch nicht das Verfahren angegeben, welches ihn zu derselben führte, so können wir kein Urtheil über die Zuverlässigkeit dieser Angabe abgeben.

Bis auf die letzt angeführten Versuche von Svanberg und Nordenfeldt, bestehen fast alle darin, in einer gewogenen Menge schwefelsaurer Magnesia die Schwefelsäure durch Fällung mittelst Chlorbaryum zu bestimmen. Die Berechnung des Aequivalents der Magnesia hängt also nothwendig von dem Aequivalente der Schwefelsäure, und dem des Baryts ab; sie kann ferner nur ausgeführt werden, wenn der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde völlig rein erhalten, oder die darin zurückgebliebene Verunreinigung genau bestimmt werden kann.

---

schwefelsaures, mit eingeschlossenes Salz der Fall sein. Dann würde also der Niederschlag, BaS , einen Theil der Schwefelsäure nicht an Baryterde, sondern an Magnesia gebunden enthalten, so dass für den einen Milligramm Magnesia nicht nur nichts von dem Gewichte des schwefelsauren Baryts abzuziehen, sondern noch 2,8 Milligrammen hinzuzunehmen sein würden ($250:955 = 1:3,8$); so dass jene 3,8875 Grm. in 3,8913 Grm. umzuwandeln sein würden.

*) Dies. Journ. XLV, 474.

**) *Comptes rendus* XXX, 106.

Bereits vor längerer Zeit hat Marchand angegeben, dass der schwefelsaure Baryt, erhalten durch Fällung eines Sulphates mittelst Chlorbaryum stets etwas Chlorbaryum zurückhält, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann*); Scheerer hat, wie schon angeführt, dasselbe gefunden, und überdiess nachgewiesen, dass beide einander fällenden Salze, zersetzt oder unzersetzt, sich dem Niederschlage beimischen. *Es findet diese Erscheinung bei einem jeden Niederschlage statt.* Die Menge der hierdurch eintretenden Verunreinigung richtet sich nach der Concentration der Flüssigkeiten, der Temperatur, der Natur der Verbindungen**) und der Dauer des Auswaschens. Der hierdurch entstehende Fehler ist daher bei jener Art der Bestimmungen ein stets wiederkehrender, aber begreiflicher Weise kein constanter.

Wenn man von diesem Fehler absieht, und den Niederschlag als reine schwefelsaure Baryterde betrachtet, so ist natürlich das Aequivalent der Magnesia abhängig von denen der Baryterde und des Schwefels; mit den Veränderungen dieser Zahlen muss sich auch jene verändern.

Dass man für das Aequivalent des Schwefels mit grosser Wahrscheinlichkeit die Zahl 200 anzunehmen habe, zeigen die Versuche von Erdmann und Marchand***); dass die zuletzt von Berzelius aus der Zerlegung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoff abgeleitete 200,75 zu hoch sein müsse, wenn man auch die Zahl für das Chlorsilber, wie sie Marignac gefunden, als genau annimmt, zeigten uns Versuche, welche Marchand ausgeführt hat, ebenso wie die, welche Svanberg und Struve angestellt haben****), aus denen hervorgeht, dass das Chlorsilber nicht vollkommen durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Schwierigkeiten das Aequivalent des Baryums mit Schärfe festzustellen, sind zum Theil eine Folge seiner Abhängigkeit

*) Dies. Journ. XXXVIII, 204.

**) Mitscherlich hat diese Thatsache bekanntlich für schwefelsaure und salpetersaure Baryterde bereits vor sehr langer Zeit beobachtet.

***) Dies. Journ. XXXI, 396 und XXXVII, 67.

****) Dies. Journ. XLIV, 420.

von dem des Silbers und des Chlors, welche wiederum auf der Zusammensetzung des chlorsauren Kalis beruhen. Nehmen wir vorläufig als Aequivalent des Baryums das letztgefundene von Marignac an *) 856,8; und das der Schwefelsäure 500 **) also das des schwefelsauren Baryt 1456,8; so folgt aus den verschiedenen oben angeführten Versuchen:

1. Berzelius fand aus 100 MgS 194,3 BaS; Magnesia = 249,77
verbunden mit 100 Mg 194,84 S; „ = 256,56
später „ „ 193,986 S; „ = 257,74
2. Longchamp aus 100 MgS 208,93 BaS; „ = 197,37
3. Gay-Lussac aus 7,8708 MgS 15,345 BaS; „ = 247,23
9,4202 „ 18,3455 BaS; „ = 248,09
4. Scheerer's letzter Versuch 2,0065 „ 3,8913 BaS; „ = 251,18 ***)

Abgesehen von zwei Versuchen von Berzelius sind alle durch die Abscheidung der schwefelsauren Baryterde ausgeführt; nur Scheerer hat die Reinheit dieses Niederschlages geprüft; bei allen anderen ist daher die Quantität des Niederschlags zu hoch gefunden, das Aequivalent daher nothwendiger Weise zu niedrig. Die ganz absonderliche Zahl von Longchamp muss durch irgend einen unerklärbaren Beobachtungsfehler entstanden sein. Der Versuch von Berzelius, durch Sättigung der kautistischen Magnesia mit Schwefelsäure das Aequivalent zu finden, gaben beträchtlich höhere Zahlen. Die Ursachen davon sind zweifacher Art:

Es ist ausserordentlich schwer, auf gewöhnlichem Wege sich reine Magnesia zu verschaffen. Sobald man sich der fixen Alkalien zur Fällung bedient hat, kann man sicher sein, keine

---

*) Dies. Journ. XLVIII, 411.

**) Eine Bestätigung des Aequivalents des Schwefels, 200, giebt die Untersuchung von Svanberg und Struve, über das Aequivalent des Molybdäns, welche aus dem Schwefelmolybdän (S=200) dasselbe zu 575,84 fanden; während Berlin aus dem molybdänsauren Ammoniumoxyde 574,75 fand. Wenn die Zahl 200,75 das Aequivalent des Schwefels ausdrückte, so müsste das Molybdän zu 588,97 berechnet werden. Dies. Journ. XLXX, 446.

***) Nach der oben angeführten Correction.

alkalifreie Erde zu erhalten. Da die Alkalien bedeutend höhere Aequivalente haben als die Magnesia, so muss durch eine solche Beimengung das Aequivalent der Magnesia bedeutend erhöht werden; und diess würde noch im höheren Maasse bei einer Beimischung von *kohlensauren* Alkalien stattfinden*). Um eine wesentliche Erhöhung der Zahl herbeizuführen, müsste eine Beimengung der Alkalien von mehr als einem Procente vorhanden sein. Indessen findet sich eine zweite Fehlerquelle bei diesen Versuchen, welche darin besteht, dass bei dem Glühen der schwefelsauren Magnesia mit überschüssiger Schwefelsäure stets etwas von dem Salze mit der entweichenden Schwefelsäure fortgeführt wird.

Die letzten Versuche von Svanberg und Nordenfeldt sind trotz der grossen Sorgfalt mit der sie angestellt worden sind, nicht ganz ohne mögliche Ausstellungen. Sie stellten die oxalsaure Magnesia dar, indem sie das schwefelsaure Salz lange Zeit mit Magnesiahydrat digerirten, die Lösung mit kohlensaurem Natron fällten, und den Niederschlag mit Oxalsäure lange Zeit kochten. Das gebildete oxalsaure Salz wurde bis auf $\frac{1}{4}$ seines Gewichts fortgewaschen, wodurch sie sicher zu sein glaubten, jede Spur von Alkali fortgewaschen zu haben.

Das so erhaltene Salz wurde als rein betrachtet. Ob es noch Schwefelsäure oder Kohlensäure enthielt, wurde, wie es scheint, nicht untersucht. Dass es frei von Natron war, glaubten Svanberg und Nordenfeldt dadurch bewiesen zu haben, dass sie das geglühte Salz mit Wasser auszogen, und in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung keine Kochsalzkristalle erhielten. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass hierbei das Alkali mit der Magnesia in einer durch Wasser nur schwierig zersetzbaren Verbindung zurückblieb.

Aber selbst wenn diese Fehler vermieden wurden, so haben die genannten Chemiker einen Umstand übersehen, der ihre Aequivalentenzahl zu hoch ausfallen lassen musste. Sie nehmen an, dass der geglühte Rückstand von der oxalsauren Magnesia keine Kohlensäure mehr enthalte, und schlossen zu gleicher Zeit

---

*) Eine Beimischung von 4 Theilen kohlensauren Natron zu 100 Theilen Magnesia, würde das Aequivalent von 250 auf 256 steigern können. Eine solche Verunreinigung ist jedoch nicht leicht anzunehmen.

daraus auf einen Mangel an alkalischer Beimischung. Sie fanden nämlich, dass beim Uebergiessen der geglühten Masse mit verdünnter Schwefelsäure nicht die geringste Kohlensäure-Entwicklung wahrgenommen werden konnte: Da jedoch die Flüssigkeit hierzu sehr verdünnt angewendet wurde, so müsste eine sehr kleine Menge von Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Wir haben uns durch mehrfache Versuche davon überzeugt, dass ein solcher Rückhalt an Kohlensäure mehr als wahrscheinlich ist.

Die zweite Methode, die Sättigung der durch Glühen des oxalsäuren Salzes gewonnene Magnesia mit Schwefelsäure, dürfte wohl stets zu einem zu hohem Aequivalente führen. Es muss diess der Fall sein, weil die verdampfte Säure eine kleine Menge des Salzes mit fortführt und wenn die Talkerde einen Rückhalt von Alkali oder Kohlensäure enthielt.

Svanberg und Nordenfeldt setzten das Aequivalent des Schwefels gleich 200,75*); das des Wasserstoffs 12,48; das des Kohlenstoffs 75,12. Setzt man dagegen

$$S = 200$$

$$H = 12,5$$

$$C = 75.$$

so erhält man nach den Glühversuchen für Magnesia	254,31
nach den Sättigungsversuchen	254,22

Dieser Ueberblick wird genügen, um darzuthun, dass die bisher zur Bestimmung des Aequivalents der Magnesia angewendeten Methoden nicht von der Art waren, möglichst fehlerfreie Resultate liefern zu können. Wir suchten daher ein Verfahren anzuwenden, welches neben grösster Einfachheit in der Ausführung auch die möglichst grösste Reinheit des Materials gestattete. Ersteres erschien uns durch Benutzung derselben Methode erreicht, von welcher Erdmann und Marchand bei der Bestimmung des Aequivalentes des Kalkes Gebrauch machten, indem sie reinsten isländischen Doppelspath glühten und den Gewichtsver-

---

*) Svanberg's Abhandlung über das Aequivalent des Molybdäns in der er $S=200$ als wahrscheinlicher annimmt, erschien später als die über die Talkerde, obwohl sie in diesem Journal früher mitgetheilt ist.

lust der Kohlensäure berechneten, nachdem sie sich überzeugt hatten, dass das wohlgetrocknete Mineral kein Wasser zurückhalte*). Indem wir das Aequivalent der Kohlensäure als bekannt voraussetzten, so musste es leicht sein, das der Magnesia zu finden, vorausgesetzt, dass uns eine hinreichend reine kohlen-saure Verbindung zu Gebote stand.

Wir überzeugten uns bald, dass sich auf künstlichem Wege ein solches Carbonat wahrscheinlich nicht darstellen lasse, indem man unter allen Umständen ein mehr oder weniger wasserhaltiges Salz erhält, welches zum Theil ein Hydrat der Magnesia, zum Theil ein wasserhaltiges Carbonat enthalten kann. Wir mussten daher zu den natürlichen Verbindungen unsere Zuflucht nehmen, und glaubten in dem krystallisirten Magnesit von Snarum ein passendes Material zu unserem Zwecke entdeckt zu haben.

Wir besaßen zwei Sorten dieses Minerals; die eine war sehr weiss und durchscheinend, die andere gelblich und durchsichtig. Da selbst der schönste Kalkspath nicht ganz frei von fremden Beimengungen ist, so liess sich nicht erwarten, diesen Magnesit als vollkommen frei davon zu finden; indessen konnten die Verunreinigungen bestimmt, und in Abzug gebracht werden. Kannte man ihre Quantität und ihre Natur, so waren sie bei dem Versuche nicht wesentlich hinterlich, die selbst in der einfachsten Operation bestand. Man trocknete das fein geriebene Mineral in einem tarirten Platintiegel, bestimmte das Gewicht der Substanz, glühte dieselbe möglichst stark, und bestimmte den Gewichtsverlust. Dieser, die entwichene Kohlensäure, liess leicht das Aequivalent der damit verbunden gewesenen Magnesia berechnen.

Es ist einleuchtend, dass bei dieser einfachen Operation, welche die etwaige Verunreinigung eines für rein gehaltenen Präparats, eines erhaltenen Niederschlags, die Filtration, Einäschern des Filtrums u. s. w. umgeht, die wenigsten Beobachtungsfehler vorkommen können.

Zunächst wurde der Magnesit von Snarum der Analyse unterworfen.

---

*) Dies. Journal XXVI, 461. XXXI. 267. XXXVIII. 75.

A. Gelber durchsichtiger Magnesit von Snarum.

1. 11,5935 Grm. bei $+ 300^{\circ}$ C. im Luftbad zwei Stunden lang getrocknet, und sodann 100 Minuten über der Plattner'schen Gebläselampe heftig geglüht. Nach dem Glühen wurde der Tiegel über Schwefelsäure erkalten gelassen*). Der Rückstand betrug 5,5880 Grm. Durch eine genaue Analyse war gefunden worden, dass dieser Magnesit keine bestimmbare Menge Alkali, keine Kalkerde enthielt; dagegen 0,090 Grm. Eisenoxydul und 0,002 Grm. Kieselsäure. Durch das Glühen waren dadurch 0,100 Grm. Eisenoxyd entstanden.

2. 12,1030 getrockneter Magnesit, mit 0,0945 Grm. FeO und 0,001 Grm. SiO_3 gaben:

5,8350 Grm. Magnesia mit 0,105 Grm. Fe_2O_3 und 0,001 Grm. SiO_3 .

3. 10,3190 Grm. Magnesit mit 0,0873 Grm. FeO und 0,001 Grm. SiO_3 gaben:

4,9760 Grm. Magnesia mit 0,093 Grm. Fe_2O_3 und 0,001 Grm. SiO_3 .

4. 11,1450 Grm. Magnesit mit 0,0864 Grm. FeO und 0,0005 Grm. SiO_3 gaben:

5,3720 Grm. Magnesia mit 0,096 Grm. Fe_2O_3 und 0,0005 FeO_3 .

Dieser Magnesit bestand also, nach Abzug der eingemengten Kieselsäure aus:

	Kohlensäure.	Magnesia.	Eisenoxydul.	Aeq. der Magnesia.
1.	51,8958	47,3278	0,7764	253,13
2.	51,8798	47,3393	0,7809	253,26
3.	51,8734	47,3154	0,8112	253,29
4.	51,8875	47,3372	0,7753	253,10
Mittel	51,8841	47,3299	0,7860	253,22

Diese Versuche sind jedoch mit einigen constanten Fehlern behaftet, durch welche das Aequivalent zu hoch ausfallen musste.

Wir bemerkten nämlich, nachdem diese und eine Anzahl

---

*) Da auch die destillierte Schwefelsäure meist eine kleine Menge flüchtiger Säuren enthält, so ist es nothwendig, neben der Schwefelsäure noch ein Gefäß mit kaustischem Kali stehen zu haben; diess wurde auch später angewendet.

anderer Versuche bereits ausgeführt waren, dass merkwürdiger Weise schon unter 300° C. aus dem Magnesite eine nicht zu vernachlässigende Menge Kohlensäure entwich. Ehe wir auf diesen sehr unerwarteten und ganz überraschenden Umstand aufmerksam geworden waren, fanden wir, was bei diesen ersten Versuchen gleichfalls übersehen worden war, dass selbst nach dem heftigsten Glühen, nicht allein über dem Plattner'schen Gebläse, sondern selbst nach zweistündigen Glühen im Sefström'schen Ofen die Kohlensäure nicht vollkommen ausgetrieben werden kann. Ihr Rückhalt in der geglühten Magnesia ist zwar so gering, dass wir denselben nicht entdecken konnten, als wir die geglühte Masse mit verdünnter Säure digerirten, allein gross genug um einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Aequivalent der Magnesia auszuüben, wie wir bei näherer Bestimmung fanden.

Ein dritter, ebenfalls sehr wenig zu erwartender Umstand war der, dass das Mineral noch bei 300° Wasser zurückhielt, welches erst durch heftige Glühhitze vollkommen ausgetrieben werden konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Magnesit ursprünglich alles in ihm vorhandene Eisen als kohlen-saures Eisenoxydul enthalten habe, und dieses nach und nach in Eisenoxydhydrat verwandelt worden sei, woher auch die gelbliche Färbung des Minerals rühren mag.

Alle diese Fehler wirken auf den Versuch so ein, dass derselbe ein höheres Aequivalent für die Magnesia geben musste, als es wirklich ist. Eine vor der Wägung ausgetriebene, und nach dem Glühen zurückgelassene, als Magnesia gewogene Kohlensäure-Menge, muss natürlich die Quantität der Basis zu hoch, die der Säure zu niedrig erscheinen lassen, und somit das gefundene Aequivalent der Basis erhöhen. Was den dritten Fehler betrifft, so kann das Wasser ausser im Eisenoxydhydrat auch mit der kohlen-sauren Magnesia darin verbunden sein; welche dann nach der allgemeinen Formel $Mgm\tilde{C}n + xH$ zusammengesetzt sein würde, wo m entweder kleiner, oder grösser oder ebensogross als n sein könnte.

Der Fall, dass m kleiner als n wäre, würde die Existenz eines sauren Carbonats in fester Form voraussetzen, welches wahrscheinlich nicht existirt, oder sich, wenn es existiren sollte,

gewiss so leicht zersetzen, dass es als Mineral nicht auftreten möchte. Wenn m grösser ist als n , wie es bei allen künstlich dargestellten Magnesia-Carbonaten der Fall ist, so entweicht natürlich aus $\text{Mg}_m\text{C}_n + x\text{H}$ weniger Kohlensäure als aus MgC ; ob aber der Gesamtgewichtsverlust, mit Einschluss des Wassers grösser oder geringer wird, lässt sich bei der Unbekanntheit der Grösse von $x\text{H}$ nicht angeben. Ist die wasserhaltige Verbindung geradezu ein wasserhaltiges Carbonat, also $m=n$ so ist es einleuchtend, dass der Gewichtsverlust grösser sein muss, als aus der wasserfreien Verbindung.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass die Einmischung des Wassers einen geringeren Gewichtsverlust hervorbringt, als wenn die Verbindung wasserfrei ist und statt Eisenoxydhydrat nur kohlensaures Eisenoxydul enthält. In Betreff der Eisenverbindungen ergibt sich diess unmittelbar aus deren Aequivalenten. War aber ein wasserhaltiges Talkerdecarbonat ausserdem darin, so ist der dadurch hervorgebraachte Einfluss ungewiss.

Für alle drei gedachten Fehler versuchten wir Correctionen anzubringen. Wir bestimmten zuerst die Menge der Kohlensäure, welche aus dem Snarumer Magnesit bei 300°C innerhalb zwei Stunden entweicht.

19,4325 Grm. liessen bei dieser Temperatur Kohlensäure entweichen, welche, in Barytwasser geleitet, kohlensauen Baryt fällte, der mit Schwefelsäure behandelt, 0,056 Grm. schwefelsauren Baryt lieferte; entsprechend 0,0105 Grm. Kohlensäure, oder 0,054 p. C.; ferner gaben diese 19,4325 Grm. nach dem Glühen über der Gebläse-Lampe 9,3472 Grm. Magnesia, welche noch 0,0107 Grm. Kohlensäure enthielten; entsprechend 0,0565 Grm. schwefelsaurem Baryt. Der Rückhalt an Kohlensäure betrug also 0,055 p. C. vom angewendeten Magnesit. Von der bei diesen Kohlensäure-Bestimmungen angewendeten Methode findet man weiter unten das Nähere angegeben.

Die Grösse des dritten Fehlers konnten wir leider nicht genau ermitteln. Es verloren 8,8225 Grm., welche bei 140° getrocknet worden waren, bei darauf folgendem Glühen noch 0,0415 Grm. Wasser oder 0,47 p. C. Diese ganze Menge in Rechnung zu setzen, ist hier offenbar nicht ganz richtig, da ohne Zweifel zwischen 140° und 300° ein Theil dieses Wassers ausgetrieben sein musste.

Wenn wir den ersten und zweiten Fehler, wegen der entwichenen und der zurückgehaltenen Kohlensäure corrigiren, so erhalten wir aus dem Mittel jener vier Versuche

statt 51,8841 CO_2 ; 47,3299 MgO , 0,7860 FeO
 51,9931 CO_2 ; 47,2743 MgO , 0,7860 FeO .

Es sind aber 0,7860 FeO verbunden mit 0,4803 CO_2 , so dass auf 47,2749 Magnesia 51,5128 Kohlensäure kommen; woraus sich das Atomgewicht 252,38 für die Magnesia ergibt. Hierbei ist die Correction wegen des Wassergehaltes unterlassen; sie ist, wie wir gezeigt haben ganz unsicher, da es unmöglich ist, die Form zu bestimmen, in welcher das Wasser sich darin befindet; jedoch musste das Aequivalent dadurch aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch gefunden sein.

Ausser diesen vier Versuchen stellten wir noch zwei Versuche mit demselben Minerale an.

Diessmal wurde es nur bei 130° C. getrocknet, wobei keine Kohlensäure entweichen sein konnte, jedoch eine etwas grössere Wassermenge zurückgehalten sein musste.

5. 11,2040 Grm. hinterliessen 5,3850 Grm. geglühte Magnesia, mit 0,0955 Grm. Eisenoxyd.

6. 10,248 Grm. von derselben Masse, hinterliessen 4,921 geglühte Magnesia, mit dem entsprechenden Eisenoxydgehalt. Beide Versuche gaben genau dasselbe Resultat.

Nach den oben angeführten Versuchen mussten bei dem ersten dieser beiden 0,0062 Grm. Kohlensäure zurückgeblieben sein. Dem gefundenen Eisenoxyd entspricht in demselben Versuche 0,1399 kohlen-saures Eisenoxydul, daher 11,0641 reiner Magnesit 5,2783 reine Magnesia enthielten, woraus sich, ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes das Aequivalent 250,88 ergibt.

B. Weisser, undurchsichtiger Magnesit von Snarum.

Die Unsicherheit, welche sich in Beziehung auf den Wassergehalt des durchsichtigen, gelblichen Snarumer Magnesits ergab, bewog uns eine andere Sorte desselben zu untersuchen. Der weisse, trübe Magnesit von demselben Fundort, gleichfalls in Krystallen, zeigte bei genauer Prüfung, dass wenn er befreit

war von allen verwitterten Umgebungen und Rändern, er keine Spur von Wasser bei höherer Temperatur zurückhielt.

Feingepulvert in einem Luftstrom bei 200° C. getrocknet gaben 9 Grm. beim Glühen im trocknen Luftstrom an ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr keine Spur von Wasser ab. Ebenso wurden aus 20 Grm., bei 300° getrocknet, beim Glühen keine wägbaren Spuren Wasser ausgetrieben. Das Mineral enthielt ziemlich viel Kieselsäure eingemengt, welche wahrscheinlich die Ursache der Undurchsichtigkeit desselben ist; ebenso ist es nicht frei von Eisenoxydul, welches hier natürlich als kohlensaures Salz zu betrachten ist.

35,594 Grm. dieses Minerals gaben 0,050 Grm. Kieselsäure oder 0,1405 p. C. und 0,276 Eisenoxydul oder 0,7754 p. C.

7. 19,4325 des bei 300° C. getrockneten Minerals gaben beim Glühen 9,3472 Grm.; die bei dem Trocknen entwichene Kohlensäure hatte 0,0105 Grm. betragen; die zurückgebliebene in der geglühten Magnesia 0,0107 (s. oben). In Salzsäure unlösliche Substanzen waren 0,0273 Grm. darin enthalten gewesen, und an kohlensaurem Eisenoxydul 0,2428 Grm.; so dass 19,1624 Grm. chemisch reiner Magnesit in Anwendung gekommen war, welcher jedoch bereits 0,0105 Grm. Kohlensäure verloren hatte; der Magnesit betrug also eigentlich 19,1729 Grm. Diese hatten nach Abzug der 0,0273 Grm. Kieselsäure, der 0,1658 Grm. Eisenoxyd, und der noch zurückgehaltenen 0,0107 Grm. Kohlensäure 9,1434 Grm. reine Magnesia hinterlassen. Es bestand die Verbindung daher aus 9,1434 Magnesia und 10,0295 Kohlensäure. Hieraus ergibt sich das Aequivalent der Magnesia zu 250,70.

Dieses Mineral, welches sich trotz der nicht unbedeutenden fremden Beimischungen anscheinend recht gut zu der Untersuchung eignete, war jedoch nur schwierig frei von allen bereits etwas zersetzten Stücken zu erhalten; und diese zeigten immer einen hartnäckig anhängenden Wassergehalt. Wir suchten daher ein noch brauchbareres Material zu unserem Zwecke auf, und fanden solches wider Erwarten in dem derben, dichten Magnesit von Frankenstein.

C. Magnesit von Frankenstein.

Dieses Mineral, offenbar durch Zersetzung eines serpentartigen Gesteins entstanden, welches es hin und wieder noch in kleinen Blättchen einschliesst, ist in sehr bedeutenden Massen abgelagert, so dass es ein vortreffliches Material zur Darstellung reiner Kohlensäure liefert, und hierzu in den Fabriken künstlicher Mineralwässer vorzugsweise angewendet wird. Es gewährt den Vortheil, eine Kohlensäure zu entwickeln, welche frei von Schwefelwasserstoff und übelriechenden organischen Substanzen ist, und zugleich einen Nebengewinn von sehr reiner schwefelsaurer Magnesia zu gestatten. Die einzelnen Stücke haben zuweilen ein traubiges Ansehen, sind auch stellenweise mit Eisenoxydhydrat überzogen, und zeigen hin und wieder kleine Gänge mit krystallinischen Absonderungen. Sehr oft findet man indessen beim Zerschlagen grösserer Stücke im Innern ganz gleichartige Massen, in denen sich durch die Lupe nicht das Geringste einer fremden Beimengung entdecken lässt. Die Masse ist äusserst zähe und ziemlich hart, so dass sie schwierig zu pulvern ist. Zuweilen kommen sehr weiche Stücken vor; diese wurden jedoch verworfen, ebenso wie jene, bei denen die geringsten fremden Beimengungen äusserlich gefunden wurden. Auf die Auswahl der Stücke ist die allergrösste Sorgfalt zu verwenden; hat man diese nicht versäumt, so ist dieses Mineral das beste Material, welches man zu diesen Versuchen anwenden kann. Die reinen Stücke lösen sich vollkommen farblos und klar in Chlorwasserstoffsäure auf; nur nach dem Abdampfen und dem stärkeren Erhitzen des Rückstandes ist zuweilen etwas Kieselsäure zu entdecken; ferner wurden sehr geringe Mengen von Thonerde und Eisenoxyd, dagegen keine Spur von Kalkerde und keine Alkalien darin aufgefunden.

Nachdem wir eine Parthie von dem Magnesit bereits analysirt hatten, verschafften wir uns eine neue sehr grosse Menge gegen 50 Pfund, welche uns erlaubte, bei der Auswahl so sorgsam zu Werke zu gehen, dass wir in den ausgesuchten Stücken nur eine ausserordentlich geringe Menge fremder Beimischungen aufzufinden vermochten.

I. Erste Reihe der Versuche mit dem Frankensteiner Magnesit.

32,334 Grm. des Minerals hinterliessen nach dem Glühen beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 0,0005 Grm. unlöslichen Rückstand. Nach dem Eindampfen schieden sich 0,0075 Grm. Kieselsäure ab; durch Ammoniak wurden gefällt 0,004 Grm. Thonerde, welche bei der Untersuchung mit saurem molybdänsaurem Ammoniak deutlich auf Phosphorsäure reagirte, und 0,0035 Grm. Eisenoxyd. Die fremden Beimischungen betrugen also im Ganzen 0,0155 Grm.; oder 0,048 p. C. wofür mir 0,05 p. C. setzten. Kalkerde konnte ebenso wenig wie Alkalien darin aufgefunden werden.

Bei der Anstellung dieser Versuche war es uns noch entgangen, dass der Magnesit bereits bei 170° Kohlensäure verliert; da jedoch alle Versuche in gleicher Art ausgeführt wurden, indem nämlich die feingepulverte Substanz zwei Stunden lang bei 300° getrocknet wurde, so konnte die Menge der hierbei entwichenen Kohlensäure nachträglich bestimmt werden.

8. 17,229 Grm. bei 300° getrocknet, gaben nach einstündigem Glühen über dem Plattner'schen Gebläse 8,239 Grm. Magnesia; durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Einleiten der sich beim Kochen entwickelnden Gase in Barytwasser, wurde kohlensaurer Baryt erhalten, der in schwefelsaures Salz umgewandelt, 0,032 Grm. betrug; entsprechend 0,006 Grm. Kohlensäure.

Es kamen demnach nach Abzug der fremden Beimengungen 8,996 Grm. Kohlensäure auf 8,2245 Grm. Magnesia.

Daraus würde das Aequivalent 251,41 folgen.

9. 15,245 Grm. bei 300° C., getrocknet, gaben 7,290 Grm. Magnesia in der noch 0,005 Grm. Kohlensäure enthalten waren; gefunden durch 0,027 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Da es möglich war, dass bei dem Glühen der kohlensauen Magnesia etwas Magnesia mit fortgerissen werden konnte, und dadurch der Verlust zu hoch ausfallen würde, so wurde in diesem Versuche der Tiegel mit dem Magnesit in einen zweiten gesetzt; nach dem Glühen wurde in dem äussern keine Spur von Magnesia gefunden. Durch mehrfach wiederholte Versuche bei den späteren Bestimmungen wurde diess bestätigt.

Nach Abzug der fremden Bestandtheile ergab sich hier das Verhältniss, 7,960 Grm. Kohlensäure auf 7,2775 Magnesia; daraus folgt das Aequivalent 251,42 für die Magnesia.

10. 17,8645 Grm. bei 300° getrockneter Magnesit gaben 8,5455 Grm. Magnesia*), in der noch 0,0075 Grm. Kohlensäure enthalten waren, gefunden durch 0,041 schwefelsaure Baryterde; es kommen also:

9,3265 Grm. Kohlensäure auf 8,529 Grm. Magnesia.

Das Aequivalent für die Magnesia 251,49.

11. 14,4695 Grm. bei 300° getrocknet gaben 6,9215 Grm. Magnesia; darin noch 0,005 Grm. Kohlensäure, aus 0,029 Grm. schwefelsaurem Baryt gefunden, 7,553 Kohlensäure auf 6,9095 Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia = 251,57.

Im Mittel aus diesen vier letzten Versuchen ergibt sich also das Aequivalent 251,47 für die Magnesia, und in 100 Th. Magnesit 47,744 Magnesia.

Beide Zahlen müssen jedoch zu hoch sein, da beim Trocknen bis zu 300° der Magnesit bereits Kohlensäure verloren hatte; und zwar fanden wir, dass 26,7 Grm. in 2 Stunden bei 230° 0,0166 Grm. Kohlensäure verloren; nachdem die Temperatur gesteigert wurde, begann von Neuem die Entwicklung der Kohlensäure, und bei 300° entwichen noch 0,0141 Grm., so dass sie im Ganzen 0,0307 Grm. Kohlensäure bei 300° verloren hatten. Bei einem andern Versuche gaben 14,953 Grm. bis zu 300° C. erhitzt 0,022 Grm. Kohlensäure; als die Temperatur bis 360° gesteigert wurde, entwichen in einer halben Stunde noch 0,0086 Kohlensäure. Diess macht bei 300° im Mittel 0,132 p. C. aus. Hiernach sind also nicht in 100, sondern in 100,132 Theilen Magnesit 47,744 Magnesia enthalten; woraus sich das Aequivalent 250,6 ergibt.

Obgleich diese Versuche zeigten, dass das Aequivalent der Magnesia nothwendiger Weise unter 251,5 liegen, und wahr-

---

*) Dieser Versuch wurde im Sefström'schen Ofen mit Holzkohlenfeuer, im doppelten Platintiegel, die in einem wohl verschlossenen hessischen Tiegel standen, angestellt. Die Glühhitze dauerte 2 Stunden. Dennoch war Kohlensäure zurückgehalten worden, so dass man sah, es sei selbst diese heftige Hitze zur völligen Austreibung derselben nicht genügend. Wir wendeten deshalb auch später nur das Plattner'sche Spiritus-Gebläse an.

scheinlich sehr nahe 250,6 sein muss, so glaubten wir doch diess noch mit grösserer Sicherheit nachweisen zu müssen, indem wir die bei dem Trocknen des Magnesits entwichene Kohlensäure bei jedem einzelnen Versuch genau bestimmten, und sie nicht aus einigen Bestimmungen für die speciellen Fälle berechneten.

II. Zweite Reihe der Versuche mit dem Frankensteiner Magnesit.

Zu diesen Versuchen wurde dasselbe Mineral angewendet wie zu den vorhergehenden; die fremden Beimischungen betrugen 0,05 p. C.

Das feingeriebene Mineral wurde in eine Glasröhre Fig. 1. *a, a* gebracht, welche an der vordern Seite in eine Spitze ausgezogen und hinten mit einem Kork, durch den eine Glasröhre ging, verschlossen war. Diese wurde in ein kupfernes Luftbad *bb* gelegt, dessen Hülsen *b' b'* auf zwei Stativen ruhten. Das Luftbad konnte durch eine vierfache Berzelius'sche Lampe sehr leicht auf eine beliebig hohe Temperatur erhitzt werden, welche man an zwei Thermometern genau bestimmen konnte. Durch die Röhre mit dem Magnesit wurde während der Erhitzung ein trockner, kohlensäurefreier Luftstrom hindurch geleitet, welcher durch den Tropfapparat *A* aus dem Gasometer *B* verdrängt wurde. Die Luft ging durch den mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kugelapparat *c*, durch die Uförmige, mit Kalistücken gefüllte Röhre *d d* und sodann zum sichern Zeichen, dass alle Kohlensäure zurückgehalten sei, durch die mit Barytwasser gefüllte Flasche *e*, und endlich, um das Wasser zurückzuhalten, durch das Chlorcalciumrohr *ff*. Um aus dem Rohre mit dem Magnesit alle Kohlensäure, welche in der darin befindlichen Luft enthalten sein konnte, auszutreiben, liess man, ehe das Luftbad erwärmt wurde, einige hundert Kubikcentimeter Luft hindurch gehen; sodann wurden die beiden, mit Barytwasser gefüllten Flaschen *g, h* vorgelegt, und mit Caoutchouc-röhren mit der Röhre *a a* verbunden.

Bevor der Magnesit erhitzt wurde, blieb natürlich beim Hindurchstreichen der Luft, die Barytlösung vollkommen klar; und es war leicht mit Genauigkeit zu beobachten, bei welcher Temperatur die Kohlensäureentwicklung begann. Diese fand bereits

unter 170° C. regelmässig statt, und doch müsste die Temperatur so hoch gesteigert werden, wenn man sicher sein wollte, dass das dem porösen Minerale hartnäckig anhängende hygroskopische Wasser vollkommen entwichen sei. Als die Temperatur bis zu 170° gesteigert war, und bereits der grösste Theil des Wassers ausgetrieben worden war, so erschienen bei Steigerung der Hitze neue Mengen desselben, wenn gleich sehr geringe. Um diese mit Sicherheit fortzuschaffen, musste mindestens 230° C. erreicht sein.

Ist die Temperatur des Luftbades auf 200° C. gestiegen so entwickelt sich ziemlich reichlich Kohlensäure; selten wird die zweite Flasche *h*, wesentlich getrübt, doch ist es nothwendig, sie der Sicherheit halber anzuwenden. Hat die Temperatur 300° erreicht, so liessen wir den Strom etwa 2 Stunden hindurch gehen, und dann unter fortdauerndem, langsamem Hindurchströmen der Luft erkalten.

Nach dem völligen Erkalten des Glasrohrs *a, a*, wurden die Flaschen *g* und *h* von demselben getrennt, und luftdicht vor dem Leitungsröhren verschlossen, bis sich der kohlensaure Baryt vollkommen abgesetzt hatte.

Unterdessen wurde der Inhalt der Röhre in einen tarirten Platintiegel geschüttet, und dieser sogleich möglichst schnell gewogen. Ist der Tiegel gut bedeckt, so zieht das Mineral während der Wägung keine bestimmbare Menge Feuchtigkeit an. Die kleine Menge der in der Röhre zurückbleibenden Substanz wurde gleichfalls dem Gewichte nach bestimmt; sie betrug meist wenige Milligramme.

Der Tiegel wurde anfangs sehr gelinde, und endlich über der Gebläsespirituslampe auf das Heftigste, bis zur halben Gelbgluth eine Stunde lang erhitzt, über Schwefelsäure und Kali abkühlen gelassen, und gewogen. Die Magnesia enthält stets noch kleine Mengen von Kohlensäure, wie anhaltend und wie stark auch die Glühhitze darauf eingewirkt haben mag; diese Menge zu bestimmen, wandten wir folgendes Verfahren an:

Die geglühte Magnesia wurde in einen Kolben *a*, Fig. 2 geschüttet, welcher etwas ausgekochtes Wasser enthielt; derselbe wurde durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch den ein langes Trichterrohr bis auf den Boden reichte, ein zweites Rohr bis etwa auf den Spiegel der Flüssigkeit ging

und ein drittes, mit einer länglichen Erweiterung, schief abgeschnitten, unmittelbar unter dem Kork endete. Der Kolben wurde auf eine Lampe gesetzt, und das erstere Rohr an das Chlorcalciumrohr *f* Fig. 1 statt des Glasrohrs *a a* mit Caoutchouc verbunden, und der Luftstrom so lange durch den Kolben geleitet, bis die darin enthaltene Luft verdrängt worden war, sodann wurde, mittelst einer vulkanisirten Caoutchouc-Röhre die mit Barytwasser gefüllte Flasche *b* vorgelegt; der Sicherheit wegen wurden zwei derartige Flaschen wie in Fig. 1, angewendet; die zweite zeigte meistens keine bemerkbare Trübung. Es wurde nun durch den Trichter Chlorwasserstoffsäure in den Kolben *a* gegossen, welche den Magnesit auflöste, ohne das gewöhnlich eine deutliche Kohlensäure-Entwicklung zu beobachten gewesen wäre. Indem jedoch die Flüssigkeit sich von selbst erwärmte, und der Luftstrom hindurch ging, begann die Barytlösung sich zu trüben, beim Erhitzen durch die Lampe bis zum Kochen, endlich einen starken Absatz von kohlensaurem Baryt zu bilden. In dem gebauchten Ableitungsrohr condensirte sich die meiste überdestillirende Flüssigkeit, und lief in den Kolben zurück. War die ganze Menge des geglühten Magnesits gelöst, so liess man das Kochen noch eine kleine Weile fort dauern, und den Luftstrom noch etwa eine Stunde durch den Apparat hindurch streichen. Die Barytwasserflaschen wurden dann luftdicht verschlossen, und so lange der Ruhe überlassen, bis sich aller kohlensaurer Baryt abgesetzt hatte. Die Menge desselben, so wie die, welche beim Trocknen des Magnesits gebildet worden war, wurde auf folgende Weise bestimmt. Das kurze Ableitungsrohr der Barytflasche wurde herausgezogen, und an der Stelle desselben das Heberrohr *p* Fig. 3, welches an dem kurzen Ende in eine feine Spitze ausgezogen, mit Wasser gefüllt, und an dem langen Rohre mit einem kleinen Kork verschlossen war, in die Flasche *g* gesteckt. Die feine Spitze reichte bis auf den Niederschlag des kohlensauren Baryts. Das Gasleitungsrohr *q* wurde soweit herausgezogen, dass sein Ende etwa $\frac{1}{4}$ Zoll unter die Oberfläche der Flüssigkeit kam, und mit der Röhre *m* verbunden, welche in die Flasche *k* tauchte, die mit einer Lösung von kohlensaurer Baryterde gefüllt war. Wenn der kleine Kork der Röhre *p* fortgenommen wurde, so floss die Barytlösung, ohne den Niederschlag in der Flasche *g* aufzurüh-

ren tropfenweis ab, und wurde durch die Lösung der kohlensauren Baryterde aus der Flasche *k* ersetzt. Diese wurde so lange erneuert, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte; sodann wurde der Niederschlag auf ein gefaltetes Filtrum gebracht, und möglichst schnell mit kohlensaurer Barytlösung ausgewaschen. Endlich wurde die Flasche *g* und die Röhre *m* mit destillirtem Wasser ausgespült, und durch dieses die dem Niederschlage auf dem Filtrum anhängende Barytlösung verdrängt. Was an kohlensaurer Baryterde in Flasche und Leitungsröhre haften geblieben, wurde in etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst, und diese dann auf das Filtrum mit kohlensaurem Baryt gebracht; das Filtrum wurde so lange ausgewaschen, als das Waschwasser noch sauer reagirte, und die gesammelte Flüssigkeit durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Der ganze schwefelsaure Baryt ergab die Menge der Kohlensäure. 100 Th. BaO, SO₃, entsprechen 18,862 CO₂. Dieses Verhältniss, und die überhaupt sehr kleine Menge des hier erhaltenen schwefelsauren Baryts erlaubte diese Bestimmung mit grosser Genauigkeit auszuführen.

Man könnte aus der Hartnäckigkeit, mit welcher das Wasser beim Trocknen des Magnesits zurückgehalten wird, schliessen, es sei dasselbe nicht hygroskopisch sondern chemisch gebunden, so dass man das Mineral vielleicht für ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia mit einer kleinen Quantität Magnesiahydrat halten könnte. Es ist jedoch einleuchtend, dass hierdurch das Aequivalent der Magnesia in keinem Falle zu niedrig, sondern nur *zu hoch* gefunden werden könnte*). Ferner erinnern wir daran, mit welcher Hartnäckigkeit z. B., wie Erdmann und Marchand fanden, die honigsteinsäuren Erdsalze das Wasser, das in ihnen nicht chemisch gebunden sein kann, selbst bei sehr hohen Temperaturen zurückhalten. Endlich beweist diess Verhalten des Magnesit sgegen eine Lösung von schwefelsaurem Eienoxydul, dass kein Magnesiahydrat darinnen sein kann. Durch dieses, wie durch jede künstlich dargestellte Magnesia alba wird aus derselben beim Kochen Eisenoxydul gefällt,

---

*) Für den Fall einer Beimengung von MgO, CO₂ + xHO würde natürlich gar kein Einfluss auf die Bestimmung des Aequivalents der Magnesia stattfinden.

was durch den Magnesit nicht im Geringsten geschieht, aber sofort eintritt, wenn ihm durch das Trocknen bis zu 230° oder 300° C. Kohlensäure entzogen, also etwas kaustische Magnesia gebildet ist.

War das Mineral bei 230° C. oder gar bei 300° längere Zeit erhalten, so wurde durch Glühen kein Wasser mehr ausgetrieben; es verhielt sich also in dieser Beziehung entschieden anders wie der Magnesit von Snarum.

Die leichte Entwicklung der Kohlensäure aus dem Magnesit bei einer verhältnissmässig so niedrigen Temperatur könnte die Vermuthung erregen, dass man hier eine Einmischung eines leicht zersetzbaren sauren Salzes vor sich habe. Abgesehen von der bisher nicht nachgewiesenen Existenz eines solchen Salzes in fester Form, spricht der oben angeführte Umstand (nach Versuch 11) dagegen, dass die Entwicklung der Kohlensäure bei einer niedrigen Temperatur beginnt, dann bald ihre Grenze erreicht, und bei jeder Steigerung von Neuem eintritt, bald auch hier aufhört, um bei einer neuen Steigerung von Neuem zu beginnen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen gewisse wasserhaltige Mineralien, wie Scheerer in einer späteren Abhandlung zeigen wird. Es ist also offenbar eine allgemeine Zerlegung des ganzen Carbonats, welche sich mit jeder höhern Temperatur steigert. Ganz besonders aber wird diess durch die Thatsache einleuchtend, dass, wie Erdmann und Marchand fanden, *sowohl Marmor als isländischer Doppelspath ganz dieselbe Erscheinung zeigen**).

12. 6,8109 Grm. bei 320° drei Stunden getrocknet, wobei 0,012 Grm. Kohlensäure entwichen waren, hinterliessen

3,2574 Grm. Magnesia, die noch 0,004 Grm. Kohlensäure enthielten. Die fremden Beimengungen 0,05 p. C. betrugen 0,0034 Grm. Daraus folgt:

6,8195 reiner Magnesit, und 3,2500 Magnesia.

Aequivalent = 250,38.

13. 11,2991 Grm. bei 300° getrocknet verloren dabei

---

*) Siche die Notiz von Erdmann und Marchand. Journ. L. 237. Auch Marmor giebt bei 300° Kohlensäure ab; 24 Grammen lieferten 46 Milligramm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 9 Milligramm. Kohlensäure, oder 0,03 p. C.

0,013 Grm. Kohlensäure, und hinterliessen 5,3949 Grm. Magnesia, die noch 0,004 Grm. Kohlensäure lieferten. Die fremden Beimengungen betrugen 0,006 Grm. darnach sind in 11,3061 Grm. Magnesit 5,3849 Grm. Magnesia enthalten. Aequivalent der Magnesia 250,09.

14. 9,7363 Grm. bei 230° C. getrocknet verloren 0,0053 Grm. Kohlensäure. In der gebrannten Magnesia 4,6428 waren 0,003 Grm. Kohlensäure zurückgehalten. Fremde Beimischungen 0,0048 Grm.

Darnach sind in 9,7375 Grm. Magnesit enthalten 4,6350 Grm. Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia folgt daraus 249,81.

15. 12,3874 bei 230° C. getrocknet gaben dabei 0,0075 Kohlensäure; nach dem Glühen 5,9145 Grm. Magnesia, worin 0,005 Grm. Kohlensäure; die Verunreinigungen betrugen 0,0062 Grm.

Daraus folgen in 12,3887 Grm. Magnesit 5,9033 Grm. Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia 250,31.

15. 38,8716 Grm. bei 300° C. getrocknet gaben 0,039 Grm. Kohlensäure ab; der Rückstand nach dem Glühen 18,5716 Grm. enthielt noch 0,015 Grm. Kohlensäure; die Verunreinigungen betrugen 0,0194 Grm. daraus folgt in 38,8912 Grm. Magnesit 18,5366 Magnesia. Hieraus das Aequivalent der Magnesia 250,44.

17. 32,4113 Grm. bei 230° C. getrocknet, wobei 0,0198 Grm. Kohlensäure entwichen waren, hinterliessen 15,4823 Grm. Magnesia mit 0,013 Grm. Kohlensäure. Die fremden Beimischungen betrugen 0,0163. Daraus folgt in 32,4148 Magnesit 15,453 Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia 250,54.

18. 26,5085 Grm. bei 300° C. getrocknet, die dabei 0,027 Grm. Kohlensäure verloren hatten, hinterliessen über der Berzelius'schen Lampe ohne Gebläse geglüht 12,6795 Grm. Diese enthielten noch 0,0218 Grm. Kohlensäure. Die fremden Beimengungen betrugen 0,0132 Grm., daraus folgt 26,5223 Grm. Magnesit und 12,6445 Grm. Magnesia. Das Aequivalent 250,57.

Das Mittel aus diesen sieben Versuchen ist also

250,45

III. Dritte Reihe der Versuche mit dem Frankensteiner Magnesit.

Durch grösste Sorgfalt bei der Auswahl und der Zerkleinerung des Magnesits, der zu der nachfolgenden Reihe angewendet wurde, war es uns möglich, so reines Material zu erhalten, dass fast keine Spur einer fremden Beimengung entdeckt werden konnte.

34,646 Grm. enthielten noch nicht ganz 0,003 Grm. an Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, Kalkerde fehlte vollkommen; Alkalien konnten durchaus nicht aufgefunden werden. Die Beimengungen wurden daher mit 0,009 p. C. in Rechnung gezogen.

19. 4,2857 Grm. bei 300° C. getrocknet hatten verloren 0,006 Grm. Kohlensäure; nach dem Glühen blieben 2,0450 Grm. zurück, in denen noch 1 Milligramm. Kohlensäure enthalten war. Die fremden Beimengungen betrugen 0,0004 Grm. Demnach waren in

4,2913 Grm. kohlensaurer Magnesia enthalten 2,0436 Magnesia.

Daraus das Aequivalent 250,03.

20. 27,8128 Grm. bei 230° C. getrocknet hatten bereits verloren 0,0183 Grm. Kohlensäure und hinterliessen 13,2730 Grm. Magnesia. Diese enthielt noch 0,0166 Grm. Kohlensäure. Die fremden Beimengungen betrugen 0,0025 Grm. Daraus folgt in 27,8286 Grm. Magnesit 13,2539 Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia 250,08.

21. 14,6065 Grm., welche beim Trocknen bei 280° C. bereits 0,014 Grm. Kohlensäure abgegeben hatten, gaben 6,9755 Magnesia, welche noch 0,005 Grm. Kohlensäure enthielten. Die fremden Beimischungen betrugen 0,0013 Grm. Daraus folgt in 14,6192 Grm. Magnesit 6,9692 Grm. Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia 250,52.

22. 18,2969 Grm. hatten beim Trocknen bei 280° C. bereits verloren 0,0132 Grm. Kohlensäure; geglüht hinterliessen sie 8,7364 Grm. Die Veunreinigungen betrugen 0,0016 Grm. Daraus folgt 18,3085 Magnesit und 8,7237 Magnesia.

Daraus das Aequivalent der Magnesia 250,29.

Das Mittel dieser vier Versuche ist 250,23.

Die Versuche mit dem Snarumer unreinen und wasserhaltigen Magnesit gaben im Mittel 253,22 für das Aequivalent der Magnesia (Vers. 1—4). Dass diese Zahl zu hoch sein musste, war aus der Zusammensetzung der Beimengungen ersichtlich; die Natur derselben konnte durchaus nicht so genau ermittelt werden, dass man diesen ersten Versuchen ein anderes Gewicht hätte einräumen dürfen, als dass sie bewiesen, das Aequivalent der Magnesia müsste niedriger sein als 253.

Die Versuche 5 und 6 gaben, obwohl unsicher, die Zahl 250,88.

Der Versuch 7, mit einem reinen Magnesit von Snarum angestellt, gab 250,70.

Die Versuche 8—11 mit frankensteiner Magnesit, bei denen die beim Trocknen entwichene Kohlensäure nachträglich bestimmt wurde, gaben nach der Correction 250,60.

Die Versuche 12—18 mit frankensteiner Magnesit, bei denen die beim Trocknen entwichene und die beim Glühen zurückgebliebene Kohlensäure direkt bestimmt wurde, gaben 250,45.

Die Versuche 19—22 mit dem reinsten frankensteinet Magnesit gaben endlich 250,23.

Die letzten elf Versuche verdienen natürlich das meiste Zutrauen, sie gaben im Mittel 250,34 für das Aequivalent.

Alle Wägungen sind unmittelbar berechnet; sie erleiden eine kleine Veränderung, wenn sie auf das Vacuum reducirt werden *).

Nach H. Rose ist das spec. Gewicht der Magnesia im heftig geglühten Zustande 3,644. Mohs hat das der kohlensaurer Magnesia zu 3,06 gefunden; mit Berücksichtigung dieser Zahlen muss das Magnesia-Aequivalent von 250,34 um 0,15 vermindert werden; so dass es sich zu 250,19 feststellt.

Alle Fehler, welche in der Bestimmung gemacht sein können, sind der Art, dass das Aequivalent zu hoch gefunden sein musste, sie bestehen ohne Zweifel in den geringen fremden Beimengungen des angewendeten Materials. Eine sehr geringe Beimischung von Alkalien, die, wenn sie in sehr kleiner Menge vorhanden sind, nicht mehr abgeschieden werden können, mussten wie eine jede andere Basis, welche mit Kohlensäure vereinigt im

---

*) Poggend. Ann. LXXIV, 439. Dies. Journ. XLIV, 226.

Magnesit enthalten sein konnte, die eigentliche Zahl für das Aequivalent erhöhen, so dass es ohne Zweifel der Wahrheit sehr nahe kommt, wenn man 250, O=100, oder 20, H=1 als das Aequivalent der Magnesia annimmt. Das Aequivalentvolumen wird dann gleich 68,6.

Die Magnesia besteht demnach aus: 40 Sauerstoff
60 Magnesium.

Die kohlensaure Magnesia aus: 47,619 Kohlensäure
52,381 Magnesia.

Die schwefelsaure Magnesia aus: 66,667 Schwefelsäure
33,333 Magnesia.

LVI.

Oxydation von Graphit und Diamant auf nassem Wege.

Von

R. E. Rogers und **W. B. Rogers**,
Professoren an der Universität von Virginien.

(Rep. of the 18. meeting of the British association for the advancement of sc.)

Das Verfahren der Verfasser gründet sich auf die Thatsache, dass eine Mischung von doppelt chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, wenn sie in grossem Ueberschusse mit sehr fein zertheilten Graphit zusammengebracht wird, den Kohlenstoff schnell und vollkommen in Kohlensäure verwandelt. Die Verf. haben ihre Methode seit 1847 zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit mit constanten und genügenden Resultaten benutzt. Der Apparat besteht aus einer tubulirten Retorte, an welche eine lange Chlorcalciumröhre angefügt wird, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten, im Liebig'schen Kaliapparate und einigen U förmigen Röhren mit Kalkstücken, deren letzte mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt ist. Der Hals der Retorte ist aufwärts gerichtet und wird kühl gehalten, um das Uebergehen von salpetersauren Dämpfen in das Chlorcalcium zu verhüten.