gelangen kann, das davon nur schwer oder gar nicht wird entfernt werden können.

Vom forensischen Standpunkte aus wäre es daher wünschenswert, dass bei der Feuerbestattung die Leichen ausschliesslich nur in Särgen aus leichtem, rohem Holz zur Verbrennung gelangen, die ohne Zuhilfenahme von Metallteilen, wie Nägeln oder Schrauben zusammengefügt, also nur gezapft sind und keinerlei Metallzierate, Handhaben u. s. w., sowie auch keine Malerei besitzen, eine Forderung, die jedenfalls leicht erfüllbar sein und einen einwandfreien Befund bei der Untersuchung von Leichenaschen auf Arsen gewährleisten würde, vorausgesetzt, dass sich auch die Heizquelle des betreffenden Krematoriums als arsenfrei erweist.

Über den qualitativen Nachweis der Kieselsäure.

Von

Julius Petersen.

(Mit Abbildungen.)

Der qualitative Nachweis der Kieselsäure mittels der »Tetrafluoridprobe« (Erwärmung der Substanz mit einem Fluorid und konzentrierter Schwefelsäure, um das gebildete Siliziumtetrafluorid in einem Wassertropfen aufzufangen und darin die Ausscheidung von Kieselsäurehydrat wahrzunehmen) verursacht oft grosse Schwierigkeiten im Unterrichtslaboratorium, besonders, wenn die vorhandene Menge der Kieselsäure gering ist. Man kann verschiedene Verfahren benutzen, zum Beispiel kann man sich eines Platintiegels bedienen, der mit einem gut schliessenden Deckel versehen ist, welcher in der Mitte ein kleines Loch hat; das Siliziumfluorid wird dann hauptsächlich durch dieses Loch emporströmen und mittels eines in einem Platindrahtöhr angebrachten Wassertropfens aufgefangen werden können, wenn der Wassertropfen gerade über das Loch gehalten wird¹⁾. Doch auch diese Methode ist nicht einwandfrei.

Nun hat Karl Daniel²⁾ vor kurzem vorgeschlagen, die Innenseite des während der Reaktion aufgelegten Deckels des Platintiegels zum Teil mit Asphaltlack zu überziehen und daran den Wassertropfen

1) Von S. M. Jørgensen abgeänderte Barfoed'sche Methode.

2) Zeitschrift f. anorg. Chemie **38**, 302 (1904).

anzubringen. Wie der Verfasser schreibt, zeigt sich dann die Reaktion »in dem Auftreten eines weissen, den Wassertropfen umgrenzenden Saumes von Kieselsäurehydrat« und »der schwarze Asphaltlackgrund erhöht die Schärfe der Reaktion wesentlich«. Während nun das Anbringen des Wassertropfens am schwarzen Asphaltlackgrund vorzüglich ist, scheint es mir weniger zweckmässig, ihn eben am Deckel des Platintiegels anzubringen, weil dieser in kurzer Zeit so heiss wird, dass der Wassertropfen verdampft. Ferner ist es dabei notwendig, »in kurzen Zwischenräumen den Deckel zu lüften, um das Eintreten der Reaktion nicht zu übersehen«, aber dadurch läuft man ja eben Gefahr, die Reaktion unmöglich zu machen, indem das Siliziumfluorid durch die Bewegung der einströmenden Luft leicht weggeblasen werden kann, wenn es sich um kleine Mengen handelt. Nun hat aber Daniel in derselben Abhandlung eine vorzügliche Methode angegeben für den Nachweis des Fluors durch Erwärmen des Fluorids mit Quarzpulver und Schwefelsäure in einem Reagensrohr; der Verfasser schreibt: »Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat ist der denkbar einfachste: Ein kurzes Reagensrohr mit Korkstopfen, durch den ein bis nahe zum Boden reichender Glasstab geführt ist. Letzterer ist an dem inneren Ende etwas breit gedrückt und hier mit gutem Asphaltlack überzogen. An dem Stopfen ist seitlich eine Längsfurche eingefeilt, um der Luft beim Erwärmen des Apparates Gelegenheit zum Austreten zu geben u. s. w.« Diese Arbeitsweise ist eben aus dem Grunde besonders zweckmässig, weil dabei nichts entweichen kann, ohne den Wasserstopfen zu passieren, weshalb man auf diese Weise selbst sehr kleine Mengen Fluor erkennen kann. Nun lässt diese Methode sich nicht ohne Weiteres zum Nachweis von Kieselsäure umwandeln, da die Flusssäuredämpfe nicht in Berührung mit Glas kommen dürfen; doch lässt sich dies auf folgende Weise ausführen.

In einen kleinen Platintiegel von 20 mm Durchmesser und 27 mm Höhe wird die Substanz mit einer passenden Menge Kryolith, Magnesit und Schwefelsäure gebracht; darauf wird der Platintiegel, der mit einem Henkel aus Platindraht (siehe Figur 52) versehen ist, in ein Reagensrohr von 22 mm Durchmesser hineingesenkt und ein Korkstopfen mit Glasstab, wie oben zitiert, angebracht. Das Reagensrohr und der Glasstab sind beide mit einer Kollodiumlösung, die 2 Volumprocente Rizinusöl enthält, behandelt; die dadurch erzeugte dünne Haut haftet gut und schützt das Reagensrohr und den Glasstab vollkommen gegen

Fig. 52.

Fig. 54.

Fig. 53.

die Wirkung der Flusssäure, wie aus den unten angeführten Beleganalysen hervorgeht. Wegen der Gegenwart der Kollodiumhaut, kann man jedoch nicht wie sonst, über der Bunsenlampe direkt erwärmen; es hat sich aber auch durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, dass die Reaktion in weniger als 5 Minuten bei einer Temperatur von $50-60^{\circ}$ verläuft, welcher Temperatur die Kollodiumhaut unter den gegebenen Bedingungen ausgesetzt werden kann, ohne dadurch Schaden zu leiden. Die Reaktion wird deshalb auf die Weise ausgeführt, dass ein Becherglas mit destilliertem Wasser erwärmt wird, bis das Wasser die Temperatur 60° zeigt, dann wird die Lampe weggenommen und das Reagensrohr mit dem Platintiegel und Glasstab so weit ins Wasser hineingesenkt, dass der Rand des Platintiegels nur ein wenig über das

Niveau des Wassers hervorragt (siehe Figur 53). Die Reaktion wird dann im Verlaufe weniger Minuten eintreten, ich habe nie mehr als 5 Minuten gebraucht. Sind grössere Mengen Kieselsäure vorhanden, so schäumt das Gemisch stark auf, und das Siliziumfluorid wird nicht frei, bis man nicht dafür sorgt, die gebildeten Blasen zu zerstören. Dieses wird dadurch am besten erreicht, dass man das Reagensrohr aus dem Wasser nimmt und dann vorsichtig mit dem Zeigefinger an das Glas klopft; in demselben Augenblick, wo die Blasen zerspringen, tritt in dem Wassertropfen eine kräftige Reaktion ein.

Um die Methode näher zu prüfen und gleichzeitig zu versuchen, ob man nicht bei den gewöhnlichen Gemischen, die im Unterrichtslaboratorium vorgelegt werden, in jedem Fall sich begnügen könnte, mit einer bestimmten Menge des Fluorids (Kryolith oder Flusspat) zu arbeiten, habe ich folgende Versuche angestellt. Es wurde jedesmal 1 g Substanz in Arbeit genommen (die Substanz bestand aus gewöhnlichem Glas mit mehr oder weniger Baryumsulfat gemischt) und hierzu wurde stets $\frac{1}{4}$ g Kryolith und wenige Milligramme pulverisierten Magnesits zugesetzt. Nach dem Zusatz von Schwefelsäure wurde die Masse mittels eines Platindrahts gemischt und der Platintiegel dann mit Hilfe eines am Glasstab befestigten Platinhakens (siehe Figur 54) in das Reagensrohr gebracht.

Tabelle 1.

Analyse No.	Kieselsäure-Gehalt in %	Dauer des Versuchs	Bemerkungen
1	66	5 Min.	starkes Aufschäumen; Reaktion durch Anklopfen
2	66	5 "	ebenso
3	33	5 "	ebenso
4	16	5 "	ebenso
5	8	4 "	kein Aufschäumen; Reaktion unmittelbar
6	4	4 $\frac{1}{2}$ "	ebenso
7	2	4 "	ebenso
8	1	4 $\frac{1}{2}$ "	ebenso
9	0	10 "	keine Reaktion
10	$\frac{1}{2}$	4 "	deutliche Reaktion
11	$\frac{1}{2}$	4 "	ebenso
12	$\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$ "	ebenso
13	0	10 "	keine Reaktion
14	$\frac{1}{2}$	4 "	deutliche Reaktion

Diese 14 Versuche wurden der Reihe nach in demselben Glase ausgeführt; die Kontrollversuche No. 9 und No. 13 zeigen, dass die Resultate zuverlässig sind.

Tabelle 2.

Analyse No.	Kieselsäure- Gehalt in %	Dauer des Versuchs	Bemerkungen
15	8	3 Min.	deutliche Reaktion
16	2	3 „	ebenso
17	$\frac{1}{2}$	5 „	deutliche aber schwache Reaktion
18	0	10 „	keine Reaktion

Die Versuche in Tabelle 2 sind mit $\frac{1}{2} g$ Substanz + $\frac{1}{4} g$ Kryolith ausgeführt; No. 18 ist ein Kontrollversuch.

Man kann also auf die beschriebene Weise mit Sicherheit Kieselsäure nachweisen in Substanzen mit $66 - \frac{1}{2} \%$ Kieselsäure-Gehalt, wenn man $\frac{1}{2} g$ Substanz in Arbeit nimmt.

Zu den hier vorgeschlagenen Änderungen in der Ausführung der Kieselsäureprobe möchte ich noch folgendes bemerken.

Damit man im Unterrichtslaboratorium nicht durch unsaubere Glasstäbe in die Gläser mit Kryolith (oder Flussspat) und Magnesit Verunreinigungen bringt, kann man in den genannten Gläsern durchbohrte Korkstopfen mit festsitzenden Glasstäben anbringen.

Da es nicht immer leicht ist, die kleine Schwefelsäuremenge in den Platintiegel zu giessen, ohne dass durch Abstreichen des letzten Tropfens eine Kleinigkeit auch auf die Aussenseite des Tiegels kommt, was für die Kollodiumhaut natürlich vernichtend ist und deshalb vermieden werden muss, setze ich immer die Schwefelsäure mittels einer Tropfflasche zu.

Chemisches Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt,
Kopenhagen.