halben so verwüstet, dafs er im Vergleiche mit seinem reinen ursprünglichen Zustande gar nicht mehr zu erkennen ist. Ohne Zweifel bildete er vor seinem Eintritt in unsere Atmosphäre eine mannigfaltig zusammengesetzte hübsche Krystallanhäufung, voll glänzender Ecken, Spitzen und Nadeln, die einander wechselweise überragten. Ihre Gruppierung würde uns zu Einsicht in ihren Bildungsgang verholfen, und sofort zu den wichtigsten Schlüssen über ihre Entstehung Gelegenheit gegeben haben. So aber bekommen wir nie etwas besseres zu Gesichte, als einen verstümmelten Rumpf mit einem schwarzen und rufsigen Schlackenschmutze überzogen. Daran mögen wir dann glückliche und unglückliche Conjecturalkritik üben. —

XII. Ein Vorschlag zur Scheidung der Talkerde vom Natron und vom Kali; von F. G. Schaffgotsch.

Die neutralen Carbonate von Talkerde und Ammoniak bilden miteinander ein Doppelsalz, welches aus Talkerdesalzen durch $1\frac{1}{2}$ -kohlensaures Ammoniak bei Stubenwärme gefällt wird, wenn die Lösungen der in Wechselwirkung tretenden Salze concentrirt sind und das Fällungsmittel vorwaltet. Dieser anfangs flockige, später krystallinisch körnige Niederschlag, welcher unter merklichem Aufbrausen und erst nach einigen Minuten erfolgt, ist zuerst von Fourcroy beobachtet, dann von Guibourt und Bucholz näher untersucht und unvollständig analysirt, endlich von Favre vollständig quantitativ zerlegt worden. Der Letztere fand seine Zusammensetzung $NH^4C + MgC + 4H$, was einem Glührückstand oder Talkerdegehalt von 15,9 aufs Hundert entspricht. Ich fand 15,5. Derselbe Niederschlag entsteht in Talkerdesalzlösungen durch Mischungen von gelöstem $1\frac{1}{2}$ -kohlensaurem Ammoniak mit Aetzammoniak, welche auf ein

Mischungsgewicht Kohlensäure ein MG. Ammoniak oder mehr enthalten, und ist in ihnen, wenn sie concentrirt genug sind, höchst schwer löslich. Zu 60 Grm. einer derartigen Mischung von 1,09 Eigenschwere, welche aus 180 Ccm. Aetzammoniak von 0,92 ES. und 227 Grm. $1\frac{1}{2}$ -kohlensaurem Ammoniak, mit Wasser auf den Rauminhalt eines Liters gebracht, bereitet worden, fügte ich 6,3 Milligr. des Doppelsalzes, entsprechend 1 Milligr. Talkerde und schüttelte im Verlauf von 6 mal 24 Stunden sechstausendmal um, ohne das Doppelsalz ganz auflösen zu können. Es kommt hier nach 1 Theil Talkerde auf mehr als 60000 Theile Flüssigkeit. Diese Schwerlöslichkeit des Niederschlages und seine durch die körnige Beschaffenheit bedingte Fähigkeit, sich schnell auswaschen zu lassen, sowie endlich sein ungemein lockeres Ansitzen an den Glaswänden der Gefäße, machen ihn zu einem Nebenbuhler des entsprechenden phosphorsauren Doppelsalzes, wenn es die quantitative Bestimmung der Talkerde gilt, und scheinen ihn zur quantitativen Scheidung der Erde von Natron und Kali zu empfehlen, wozu das andere Doppelsalz nicht taugt. Das vom kohlensauren Doppelsalze Abfiltrirte ergibt ja abgedampft und geglüht unmittelbar die gesuchten Alkalisalze.

Gleichwohl ist das kohlensaure Ammoniak meines Wissens nie zu der erwähnten Scheidung benutzt worden, vielleicht darum, weil diess aber nur dann möglich ist, wenn die Concentration der Lösungen und der Ueberschuß des Fällungsmittels eine gewisse Höhe erreichen.

Um die Genauigkeit der in Rede stehenden Trennung der Talkerde von den beiden Alkalien kennen zu lernen, habe ich einige Versuche angestellt, deren Einzelheiten ich nach Vorausschickung der nöthigen allgemeinen Bemerkungen sogleich mittheilen werde.

Als Mischungsgewichte liegen zu Grunde $H = 1$, $O = 8$, $S = 16$, $Cl = 35,5$, $N = 14$, $K = 39,1$, $Na = 23$, $Mg = 12$. Es wurden sowohl schwefelsaure Salze als auch Chlormetalle angewandt und, um die Versuche recht vergleichbar und übersichtlich zu machen, immer ein MG. Talkerde auf

1 MG. Alkali genommen und zwar zu allen Versuchen gleichviel Talkerde, nämlich 60 Centigramm.

Die schwefelsaure Talkerde wägte ich als krystallisirtes Bittersalz, die Alkalisulfate im frisch geglühten, völlig entwässerten Zustande, ebenso die zur Verwandlung in Chlor-magnesium bestimmte Talkerde der vier letzten Versuche. Die abgepaßte Wägung frischgeglühter Stoffe geschah ohne Becinträchtigung der Genauigkeit auf die Weise, daß zunächst durch Ausprobiren das Gewicht bis auf wenige fehlende Milligramme richtig genommen, dann das Fehlende auf tarirtem Glanzpapier für sich gewägt und der von der Waage entfernten Hauptmasse beigelegt wurde. Da es bei der Gewichtsbestimmung der Hauptmasse vor allem darauf ankam, die Gränze der Abnahme bei wiederholtem Erhitzen mit Schärfe zu ermitteln, und alle kürzlich erkalteten Körper ihr Gewicht beständig vermehren, so wurde ohne Ausnahme die Zeit der Erkaltung auf drei, und die Zeit der Wägung auf zwei Minuten festgestellt. Dieselbe Wägungsart, Zeitwägung, welche in bestimmten Fällen sehr viel leistet, erstreckt sich auch auf das Tariren der Tiegel und auf die Gewichtsbestimmung der Filteraschen und Reagenzrückstände sowie sämmtlicher analytischer Schlufsergebnisse, nämlich der Talkerde und der Alkalisalze. Dabei wurden die Theile eines Milligrammes nicht durch Verschiebung des Gewichtshäkchens, sondern aus dem mittleren Betrage des schwingenden Ausschlages der Zunge gefunden. Unter Reagenzrückstand verstehe ich die beim Abdampfen des Fällungsmittels, d. h. des gelösten kohlensauren Ammoniaks, zurückbleibenden Verunreinigungen im geglühten Zustande. Ich fand darin Schwefelsäure, Kalkerde und Alkalien, und konnte ihre bei der analytischen Bestimmung der Alkalisalze nothwendig in Abzug zu bringende Menge durch Vermeidung jeder Berührung des Reagenz mit vulkanisirtem Kautschuk und Kork bis auf 1 Milligramm in 150 Ccm. Reagenz herabbringen. Doch wird auch Glas von kohlensaurem Ammoniak allmählich angegriffen, wie die buntangelaufenen Fensterscheiben der Pferdeställe zeigen.

Zu einem Liter Reagenz sind beim zweiten, dritten und vierten Versuche 173 Ccm. Aetzammoniak von 0,92 ES. auf 229 Grm. $1\frac{1}{2}$ -kohlensaures Ammoniak genommen worden, in allen folgenden Versuchen 180 Ccm. Aetzammoniak. Zur Fällung dienten beim dritten und allen folgenden Versuchen 50 Ccm. Reagenz, zum Auswaschen 100 bis 150 Ccm. Zwischen Fällen und Filtriren verstrichen mit Ausnahme des zweiten Versuchs stets 24 Stunden. Vielleicht ist die Hälfte oder der vierte Theil dieser Zeit genügend. Filtriren nebst Waschen auf Filtern von 4 Cm. Seite nahm 2 Stunden in Anspruch.

Die Talkerde habe ich in allen Fällen nach Einäschung des Filters, welches man am besten nicht vom Niederschlage trennt, noch eine volle Stunde über einem sechsfachen Bunsenschen Gasbrenner geglüht, weil ich nur dann gewiß seyn konnte, Wasser und Säure ganz entfernt zu haben. Das von der kohlensauren Ammoniaktalkerde Abfiltrirte muß anfangs, um Spritzen zu vermeiden, nicht im Wasserbade, sondern bei gelinderer Wärme eingedampft werden.

Eine sehr bemerkenswerthe Verschiedenheit zwischen Natronsalzen und Kalisalzen gab sich bei der in Rede stehenden Untersuchung kund. Die ausgewaschene kohlensaure Ammoniaktalkerde enthielt so gut wie nichts von jenem, aber stets ein Beträchtliches von diesem, wie sich aus dem Gewicht der durch Glühen zersetzten Doppelverbindung und ihrem Verhalten beim Auswaschen mit heißem Wasser ergab. Das Waschwasser liefs im einen Falle einen verschwindend kleinen Abdampf- und Glührückstand und besafs eine schwach alkalische Reaction, was beides der Talkerde an sich zukommt; im anderen Falle hingegen liefs es einen beträchtlichen Rückstand und reagierte stark alkalisch, was, da sich dieser brausend aber geruchlos in Säure löste, die Gegenwart von kohlensaurem Kali verrieth. (S. d. achten Versuch). Außerdem fanden sich bei den Versuchen mit Chlorkalium sublimirte Spuren dieses Salzes an der Innenseite des Tiegeldeckels nach dem Glühen des Doppel-

salzes. All dieses der Talkerde nachträglich abgewonnene Alkali mußte, dem Hauptfiltrat hinzugefügt, auch bei Gegenwart von Carbonat durch Einwirkung des vorhandenen schwefelsauren oder salzsauren Ammoniaks nothwendig das entsprechende fixe Alkalisalz liefern. Das Auswaschen der geglühten Talkerde, allerdings ein Uebelstand, dessen Beseitigung noch anzustreben bleibt, ist übrigens in sehr kurzer Zeit und leicht ohne mechanischen Verlust, auch ohne neue Tarirung des Tiegels ausführbar.

I. Schwefelsaure Salze.

A. Talkerde und Natron.

1. *Versuch.* 3,6900 Grm. kr. Bittersalz und 2,1300 geglühtes Glaubersalz kalt gelöst in 12 Grm. Wasser; gefällt mit überschüssigem Aetzammoniak, dann $1\frac{1}{2}$ -kohlen-saures Ammoniak hinzu, bis zur Bildung eines dicken Breies. Filtrirt und mit einem willkürlichen Gemisch von $1\frac{1}{2}$ kohlen-saurem Ammoniak und Aetzammoniak gewaschen. Niederschlag schwach geglüht = 0,6220 Grm., stark geglüht 0,6030. Schwefelsaures Natron nicht bestimmt.

2. *Versuch.* Ebensoviele Salze und Wasser als im ersten Versuch. Anderthalbkohlen-saures Ammoniak in Stücken hinzu, bis dieselben über die Flüssigkeit hinausragen. Später das mehrfache Maafs Aetzammoniak von 0,92 ES. hinzu; nach mehreren Tagen filtrirt. Talkerde, ungewaschen, = 0,5982 Grm. Im Filtrat durch phosphorsaures Natron 2,4 Milligrm. Talkerde gefunden, wobei aber der Kalkgehalt im Reagenz zu berücksichtigen.

3. *Versuch.* Salze und Wasser wie oben. Talkerde, ungewaschen, = 0,5997 Grm., gewaschen 0,5975 statt 0,6000. Wiedergewonnenes schwefelsaures Natron, unberichtigt = 2,1415 Grm. statt 2,1300, oder Natron, unberichtigt, = 0,9350 und nach dem Gewichtsverlust der Talkerde berichtigt 0,9360 statt 0,9300. Summe = 1,5335 Grm. statt 1,5300 oder wenn man die theoretisch geforderte Summe von Talkerde und Alkali = 100 setzt, 39,05 Proc. Talkerde

statt 39,21, und 61,17 Natron statt 60,79. Im Ganzen 100,22 statt 100.

4. *Versuch.* Lösung wie oben, doch außerdem auf jedes MG. Talkerde ein MG. Salmiak hinzu, also 1,605 Grm. Ein großer Theil desselben blieb ungelöst. Talkerde, ungewaschen = 0,5982 Grm., gewaschen 0,5965 statt 0,6000. Schwefelsaures Natron, unberichtigt = 2,1443 statt 2,1300. Natron, unberichtigt = 0,9362 und berichtigt = 0,9370 statt 0,9300. Summe = 1,5335 statt 1,5300. In Hunderttheilen 38,99 Proc. Talkerde statt 39,21, und 61,24 Natron statt 60,79. Summe = 100,23 statt 100.

B. Talkerde und Kali.

5. *Versuch.* 3,6900 Grm. Bittersalz in 12 Grm. kalt. Wasser gelöst, dann 2,6130 gepulvertes schwefelsaures Kali hinzu, das sich nur theilweise löst. Talkerde, ungewaschen = 0,6115 Grm. Schwefelsaures Kali nicht bestimmt.

6. *Versuch.* Genau wie bei 5. Talkerde, ungewaschen = 0,6210 Grm.

7. *Versuch.* Die Salzmengen des vorigen Versuchs in wenigem heißen Wasser gelöst; fast zur Trockne eingedampfte Talkerde, ungewaschen = 0,6134 Grm. Schwefelsaures Kali, unberichtigt = 2,5865.

8. *Versuch.* Salzmengen des vorigen Versuchs in 20 Grm. Wass. von 25°C. gelöst. Talkerde, ungewaschen 0,6174 Grm., gewaschen = 0,6023 statt 0,6000. Das herausgewaschene Kalisalz, stark alkalisch reagirend und mit verdünnter Schwefelsäure geruchlos brausend, wiegt direct bestimmt 0,0150 Grm. Schwefelsaures Kali, worin alles Kali, = 2,6050 statt 2,6130, oder Kali = 1,4087 statt 1,4130. Summe = 2,0110 statt 2,0130. In Hunderttheilen 29,92 Proc. Talkerde statt 29,81, und 69,98 Kali statt 70,19; zusammen 99,90 statt 100.

9. *Versuch.* Lösung des vorigen Versuchs. Talkerde, ungewaschen = 0,6167 Grm., gewaschen = 0,5993 statt 0,6000. Schwefelsaures Kali = 2,6056 statt 2,6130 oder Kali = 1,4090 statt 1,4130. Summe = 2,0083 statt 2,0130.

In Hundertheilen: 29,77 Proc. Talkerde statt 29,81, und 70,00 Kali statt 70,19. Zusammen 99,77 statt 100.

H. Chlormetalle.

C Talkerde und Natron.

10. *Versuch.* 3,6900 Grm. kr. Bittersalz und 2,1300 ge-
glühtes Glaubersalz gelöst in 12 Grm. kalt. Wasser. Chlor-
baryumlösung in geringem Ueberschuß hinzu, filtrirt, Baryt
durch Schwefelsäure entfernt. Filtrat zur Trockne einge-
dampft, schwach und gleichmäfsig befeuchtet u. s. f. Talk-
erde, ungewaschen = 0,6018 Grm. Natron nicht bestimmt.

11. *Versuch.* 0,6000 Grm. Talkerde und 1,7550 Chlor-
natrium in einer Mischung von 8 Ccm. Wasser mit 5 Ccm.
Salzsäure von 1,12 ES. kalt gelöst, mit einigen Tropfen Aetz-
ammoniak neutralisirt. Talkerde, ungewaschen = 0,5967 Grm.,
gewaschen = 0,5958 statt 0,6000. Chlornatrium = 1,7624
Grm. statt 1,7550, oder Natron = 0,9339 statt 0,9300. Summe
= 1,5297 statt 1,5300. In Hundertheilen 38,94 Proc. Talk-
erde statt 39,21, und 61,04 Natron statt 60,79. Zusammen
99,98 statt 100.

12. *Versuch.* Lösung wie im vorigen Versuch. Talkerde,
ungewaschen = 0,5947 Grm., gewaschen = 0,5929 statt
0,6000. Chlornatrium = 1,7620 statt 1,7550, oder Natron
= 0,9337 statt 0,9300. Summe = 1,5266 statt 1,5300. In
Hundertheilen 38,75 Proc. Talkerde statt 39,21, und 61,03
Natron statt 60,79. Zusammen 99,78 statt 100.

D. Talkerde und Kali.

13. *Versuch.* Lösung wie in den beiden letzten Ver-
suchen, nur 2,2380 Grm. Chlorkalium statt des Chlorna-
triums. Talkerde, ungewaschen = 0,6066 Grm., gewaschen
0,5918 statt 0,6000. Chlorkalium = 2,2461 statt 2,2380,
oder Kali = 1,4181 statt 1,4130. Summe = 2,0099 statt
2,0130. In Hundertheilen 29,40 Proc. Talkerde statt 29,81,
und 70,45 Kali statt 70,19. Zusammen 99,85 statt 100.

14. *Versuch.* Lösung wie im vorigen Versuch. Talkerde,
ungewaschen = 0,6063 Grm., gewaschen = 0,5933 statt

0,6000. Chlorkalium = 2,2485 statt 2,2380, oder Kali 1,4196 statt 1,4130. Summe = 2,0129 statt 2,0130. In Hunderttheilen 29,47 Proc. Talkerde statt 29,81, und 70,52 Kali statt 70,19. Zusammen 99,99 statt 100.

Die vorstehenden Versuche sind *die einzigen*, welche ich überhaupt zur Scheidung der Talkerde von den zwei Alkalien angestellt habe. Nur 8 davon sind vollständig durchgeführt und deshalb unter sich vergleichbar, nämlich 3. 4. 8. 9. 11. 12. 13. und 14.

Die leichteste Uebersicht und das richtigste Maafs der erreichten Genauigkeit gewinnen wir durch drei Divisionen für jeden der 8 Versuche. Die gefundene Talkerde, getheilt durch die zu findende, das gefundene Alkali, getheilt durch das zu findende, und schliesslich der zweite Quotient, getheilt durch den ersten, geben drei Zahlen, welche bei völlig gelungener Scheidung sämmtlich = 1 seyn müßten, deren Abweichung von der Einheit also den Fehler der Analyse darstellt. Im Folgenden sind die drei Zahlen, deren letzte nichts anderes ist, als das Sauerstoffverhältniß zwischen Alkali und Talkerde, der Reihe nach unter n , z und v aufgeführt.

Zahl des Versuchs	n	z	v
3.	0,9958	1,0065	1,0107
4.	0,9942	1,0067	1,0125
8.	1,0038	0,9970	0,9932
9.	0,9988	0,9972	0,9983
11.	0,9930	1,0042	1,0113
12.	0,9882	1,0040	1,0160
13.	0,9863	1,0036	1,0175
14.	0,9888	1,0047	1,0160

v ist am größten bei 13., am kleinsten bei 8. Im Mittel aller 8 Versuche ist

$$v = 1,009$$

d. h. der mittlere Fehler des neuen Trennungsverfahrens betrug neun Tausendtheile.

Helgoland den 11. August 1858.