ARCHIV DER PHARMACIE.

CXIV. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Quantitative Bestimmung der Kohlensäure in den einfach kohlensauren Salzen des Kalis, Natrons, Baryts und Kalks;

von

Dr. Hermann Ludwig,

Lehrer der Chemie am landwirthschaftlichen Institute zu Jena.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in den kohlensau-
ren Salzen bediente man sich bisher folgender Methoden:

1) Messung des durch eine stärkere Säure entwickel-
ten kohlensauren Gases und Berechnung des Gewichts der
Kohlensäure aus dem Volum des auf Normaltemperatur
(0° C.), Normaldruck (0,760 Barometerstand) und absolute
Trockenheit reducirten Gases.

2) Einleiten des mittelst einer stärkeren Säure aus-
getriebenen Kohlensäuregases in Barytwasser oder ammo-
niakalisches Chlorcalcium und Berechnung des Gewichts
der Kohlensäure aus dem Gewicht des getrockneten, nöthi-
genfalls schwach geglühten kohlensauren Baryts oder des
getrockneten kohlensauren Kalks.

3) Austreibung der Kohlensäure durch eine stärkere
Säure, Austrocknung des Gases durch concentrirte Schwe-
felsäure oder Chlorcalcium und Berechnung der Kohlen-
säure aus dem Gewichtsverluste, welchen der Entwick-
lungsapparat erlitten hatte.

4) Fällung der Kohlensäure aus der wässerigen Lösung
der kohlensauren Alkalien durch ammoniakalisches Chlor-

baryum oder ammoniakalisches Chlorcalcium und Berechnung des Gewichts der Kohlensäure aus dem Gewichte des erhaltenen trocknen kohlensauren Baryts oder kohlensauren Kalks.

5) Glühung der durch Rothglühhitze leicht und völlig zersetzbaren kohlensauren Salze und Bestimmung des Gewichts der Kohlensäure aus dem Glühverluste.

Die drei ersten Methoden sind, wie man sieht, allgemein anwendbar; die zwei letzten dagegen können nur in gewissen Fällen ihre Anwendung finden. Eine Methode der letzteren Art ist es, welche ich hier den technischen Chemikern zur Prüfung vorlegen will. Sie stützt sich auf die schon von Heinrich Rose zur Bestimmung des Broms und Jods (in Gemengen, welche das eine oder andere Element gleichzeitig mit Chlor enthalten) benutzte Proportionalität der Mischungsgewichte und absoluten Gewichte mit den Differenzen derselben.

Die Verhältnisse einer jeden Proportion (folglich auch einer stöchiometrischen) $m : a = m' : a'$ sind gleich dem Verhältnisse der Differenzen der homologen Glieder $(m - m') : (a - a')$; dadurch entsteht die zusammenhängende Proportion $(m - m') : (a - a') = m : a = m' : a'$ (s. Dr. L. Schrön's *stöchiometr. Hülftafeln, Hannover bei Hahn, 1846. S. 207*). Oder wenn m und m' die Mischungsgewichte und a und a' die absoluten Gewichte zweier elementaren oder zusammengesetzten Massen bedeuten, so verhält sich die Differenz der Mischungsgewichte beider Massen zu der Differenz der absoluten Gewichte dieser Massen, wie jedes einzelne Mischungsgewicht zu jedem einzelnen absoluten Gewicht derselben Massen.

Es entstehen sonach zwei einfache Proportionen:

$$\text{I. } (m - m') : (a - a') = m : a.$$

Sind die drei ersten Glieder der Proportion bekannte Grössen, ist das vierte Glied a dagegen unbekannt, so ist

$$a = \frac{m(a - a')}{m - m'}.$$

$$\text{II. } (m - m') : (a - a') = m' : a'.$$

Sind hier abermals die drei ersten Glieder bekannt, das vierte Glied a' aber wird gesucht, so ist

$$a' = \frac{m' (a - a')}{m - m'}.$$

Setzen wir nun statt der allgemeinen Formeln solche für unsern einzelnen Fall.

Es bedeute:

a das absolute Gewicht der Essigsäure, welche

a' oder das absolute Gewicht der Kohlensäure aus

K Gewichtstheilen eines einfach kohlensauren Salzes (kohlensauren Kalis, Natrons, Baryts, Kalks) austreibt und mit den Basen dieser Salze

E Gewichtstheile essigsaures Salz bildet.

Es sei ferner

m = dem Mischungsgewichte der Essigsäure = $C^4H^3O^3$
= 51 (wenn $H = 1$),

m' = dem Mischungsgewichte der Kohlensäure = CO^2
= 22 (wenn $H = 1$),

so wird die Proportion I. oder $(m - m') : (a - a') = m : a$ folgende Gestalt bekommen:

$$(C^4H^3O^3 - CO^2) : (a - a') = C^4H^3O^3 : a \quad \text{oder}$$

$$(51 - 22) : (a - a') = 51 : a \quad \text{und}$$

$$a = \frac{C^4H^3O^3 (a - a')}{C^4H^3O^3 - CO^2} = \frac{51 (a - a')}{51 - 22}$$

Nun ist aber $(a - a') = (E - K)$, denn

$E = (nK + nC^4H^3O^3)$, weil die absoluten Gewichte a und a' von Essigsäure und Kali, welche neutrales essigsaures Kali bilden, das n -fache ihrer Mischungsgewichte sind; ferner ist

$$K = (nK + nCO^2) \quad \text{und}$$

$$(E - K) = (nK + nC^4H^3O^3) - (nK + nCO^2)$$

$$= (nC^4H^3O^3 - nCO^2) = (a - a').$$

Die Proportion I. kann also auch wiedergegeben werden durch:

$$(C^4H^3O^3 - CO^2) - (E - K) = C^4H^3O^3 : a; \text{ folglich}$$

$$a = \frac{C^4H^3O^3 (E - K)}{C^4H^3O^3 - CO^2} = \frac{51 (E - K)}{51 - 22} = \frac{51 (E - K)}{29}$$

$$= \frac{51}{29} (E - K) = 1,7586 (E - K).$$

Oder mit Worten ausgedrückt: Um die Menge von Essigsäure zu finden, welche zur Zersetzung einer bestimmten Menge von einfach kohlensaurem Salz (Kali, Natron, Baryt, Kalk) diene, hat man die Gewichtsmenge des trocknen einfach kohlensauren Salzes von der Gewichtsmenge des trocknen essigsuren Salzes abzuziehen und den Rest mit 1,7586 zu multipliciren.

Wie dieser Satz zur Prüfung von Gemischen aus Essigsäure und Wasser auf ihren Essigsäuregehalt benutzt werden kann, mag hier einstweilen unbesprochen bleiben.

Zur Ermittlung der Kohlensäure wendet man die Proportion II. an, indem man statt $(m - m') : (a - a') = m' : a'$ die Proportion $(C^4H^3O^3 - CO^2) : (E - K) = CO^2 : a'$ setzt; denn ist

$$a' = \frac{CO^2 (E - K)}{C^4H^3O^3 - CO^2} = \frac{22 (E - K)}{51 - 22} = \frac{22 (E - K)}{29} \\ = \frac{22}{29} (E - K) = 0,7586 (E - K).$$

Oder mit Worten: Um die Menge von Kohlensäure zu finden, welche durch Essigsäure aus einer gewissen Menge K eines trocknen, einfach kohlensauren Salzes (einfach kohlensauren Kalis, Natrons, Baryts, Kalks) ausgetrieben wird, hat man K von der Menge E des aus der Zersetzung hervorgehenden trocknen essigsuren Salzes abzuziehen und den Rest mit 0,7586 zu multipliciren. Das Product ist die gesuchte Kohlensäure.

Versuche, um die praktische Ausführbarkeit dieser Bestimmungsmethode darzuthun.

1. Kohlensaures Kali.

1,143 Grm. geglühtes einfach kohlensaures Kali wurden in einer gewogenen Porcellanschale mit überschüssiger Essigsäure zur Trockenheit abgedampft, der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt und dann die Schale sammt Inhalt gewogen. Das essigsaurer Kali betrug 1,610 Grm. Beim Auflösen in Wasser hinterblieben 0,025 Grm. Kieselerde. Die filtrirte wässrige Lösung enthielt nur Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure.

$E = 4,610 - 0,025 = 4,585$ Grm. essigsaures Kali.

$K = 4,443 - 0,025 = 4,418$ Grm. kohlensaures Kali.

$(E - K) = 4,585 - 4,418 = 0,467$.

$(E - K) 0,7586 = 0,3543$ Grm. Kohlensäure in 4,418 Grm. kohlensaurem Kali oder 31,69 Procent Kohlensäure. Der Rechnung nach hätten 31,833 Procent Kohlensäure erhalten werden sollen.

2. Kohlensaures Natron.

a) 3,215 Grm. durchsichtiges, krystallisiertes, zehnfach gewässertes, einfach kohlensaures Natron gaben 1,181 Grm. Glührückstand; Glühverlust = 2,034 Grm. = 63,27 Proc. Wasser.

Die Formel $\text{NaO}, \text{CO}^2 + 10 \text{HO}$ verlangt 62,85 Proc. Wasser.

b) 4,181 Grm. wasserfreies Salz mit überschüssiger Essigsäure bis zur Trockne verdampft und ebenfalls bis zum Schmelzen erhitzt, gaben 1,800 Grm. essigsaures Natron. Beim Wiederauflösen in Wasser und Vermischen mit Chlorbaryum wurden 0,045 Grm. schwefelsaurer Baryt gefällt = 0,0274 Grm. schwefelsaures Natron.

$E = (4,800 - 0,0274) = 4,7726$ Grm. essigsaures Natron.

$K = (4,181 - 0,0274) = 4,1536$ Grm. kohlens. Natron.

$(E - K) = (4,7726 - 4,1536) = 0,6190$ Grm.

$(E - K) 0,7586 = (0,619 \cdot 0,7586) = 0,4696$ Grm. Kohlensäure in 4,1536 Grm. kohlensaurem Natron oder 40,705 Proc. Kohlensäure. Der Rechnung nach hätten 41,53 Proc. Kohlensäure (0,825 Proc. mehr) gefunden werden sollen.

3. Kohlensaurer Baryt.

4,000 Grm. lufttrockner kohlensaurer Baryt gaben 0,973 Grm. Glührückstand. Diese lieferten nach dem Abdampfen mit überschüssiger Essigsäure bis zur Trockne 1,253 Grm. essigsauren Baryt.

$E - K = (1,253 - 0,973) = 0,280$.

$(E - K) 0,7586 = (0,28 \cdot 0,7586) = 0,2124$ Grm. Kohlensäure in 0,973 Grm. kohlensaurem Baryt = 21,83 Proc. Kohlensäure. Der Formel BaO, CO^2 nach hätten 22,252 Proc. Kohlensäure gefunden werden müssen.

4. Kohlensaurer Kalk.

Scalenoëdrischer Kalkspath aus dem Mühlthale bei Jena.

a) 1,070 Grm. verloren bei gelindem Glühen (in der offenen Platinschale über der einfachen Spirituslampe) 0,021 Grm. = 1,962 Procent Wasser und vielleicht etwas Kohlensäure.

b) 1,000 Grm. lufttrocknes Pulver = 0,9804 Grm. wasserfreie Substanz mit überschüssiger Essigsäure behandelt, die Lösung zur Trockne verdunstet, lieferten 1,537 Grm. Rückstand.

$$(E - K) = (1,537 - 0,9804) = 0,5566.$$

$(E - K) \cdot 0,7586 = 0,5566 \cdot 0,7586 = 0,4223$ Grm. Kohlensäure in 0,9804 Grm. trockenem Kalkspath = 43,07 Proc. Kohlensäure.

Die Formel CaO, CO_2 verlangt 44 Proc. Kohlensäure.

Das erhaltene essigsaure Salz löste sich mit Hinterlassung einer nicht wägbaren Menge bräunlich-rothen Thons in Wasser auf. Die Auflösung gab mit Kalkwasser eine unbedeutende Trübung von Talkerde; sie war frei von Schwefelsäure. Der bräunlich-rothe Thon löste sich unter Aufbrausen grösstentheils in heisser Salzsäure, neben Eisenoxyd enthielt die Lösung Kalk- und Talkerde. Der Dolomit war hier der Einwirkung der Essigsäure entgangen.

Poröser Kalkstein von der Höhe des Landgrafenberges bei Jena;
sogenannter Mehlbatzen.

Derselbe bildet die oberen Schichten des Muschelkalks; das untersuchte Stück war ziemlich hart, gelblich, auf der einen Seite mit Tropfsteingebilden besetzt; es gab ein hellgelbes Pulver. Der Mehlbatzen dient als Mauerstein und zum Kalkbrennen; der daraus gebrannte Aetzkalk ist jedoch locker und zerfällt an der Luft leicht zu Pulver.

1,000 Grm. lufttrocknes = 0,9964 Grm. wasserfreies Pulver gab mit Essigsäure zersetzt beim Abdampfen zur Trockne 1,573 Grm. Rückstand.

$(E - K) \cdot 0,7586 = (1,573 - 0,9694) \cdot 0,7586 = (0,5766 \cdot 0,7586) = 0,4374$ Grm. = 43,74 Proc. Kohlensäure im lufttrocknen Gestein.

Bei der auf übliche Weise vorgenommenen Analyse des Gesteins ergab sich folgende Zusammensetzung.

Dasselbe wurde nämlich in Salzsäure gelöst, das Ungelöste als unlöslicher Thon aufgeführt, aus der salzsauren Lösung wurde durch überschüssiges Ammoniak das Eisenoxyd, die Thonerde und die etwa gelöste b-Kieselerde gefällt; der getrocknete und geglühte Niederschlag als eisenoxydhaltiger löslicher Thon bezeichnet; aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat wurde der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt, der getrocknete Niederschlag durch schwaches Glühen in kohlensaurer Kalk verwandelt und aus dem Gewicht desselben der reine Kalk berechnet; aus der vom oxalsaurer Kalk getrennten Flüssigkeit wurde durch phosphorsaures Natron und überschüssiges Ammoniak die Talkerde gefällt und aus dem getrockneten und sodann geglühten Niederschlage, welcher nach H. Wackenroder's Analysen 38 Proc. Talkerde anzeigt, die Menge der letzteren berechnet. Auf Kali und Natron wurde bei einigen Kalksteinen geprüft und auch in denselben Spuren aufgefunden.

400 Theile lufttrockner Mehlbatzen enthalten:

55,480	Proc. Kalk	
0,119	" Talkerde	
0,450	" eisenoxydreichen löslichen Thon	
1,150	" unlöslichen graugefärbten Thon	
0,361	" Wasser	
43,740	" Kohlensäure (gefunden)	

101,300.

Der Rechnung nach hätten:

55,480	Proc. Kalk	43,591	Proc. Kohlensäure gebunden und
0,119	" Talkerde	0,131	" " "
Zusammen . . . 43,722 Proc. Kohlensäure.			

Der Mehlbatzen bestand sonach aus:

99,071	Proc. kohlensaurem Kalk	97,82	Proc.
0,250	" Talkerde	0,25	"
0,450	" eisenoxydreichem löslichem Thon	0,44	"
1,150	" unlöslichem graugefärbtem Thon	1,13	"
0,361	" Wasser	0,36	"
101,282		100,00.	

Oder	97,82	Proc. reinem kohlen- saurem Kalk
	2,18	" Beimengungen
	<hr/> 100,00	

Röthlich-grauer Muschelkalk vom Tatzend bei Jena.

Sehr hart, krystallinisch, mit kleinen und grösseren Muschelfragmenten durchsetzt; giebt fleischfarbenes Pulver. Dient in der Kalkbrennerei des Herrn Timmler in Jena zur Darstellung eines guten dichten Aetzkalks.

2,000 Grm. luftrocknes = 1,990 Grm. wasserfreies Pulver mit Essigsäure zersetzt, lieferten 3,164 Grm. trocknes essigsäures Salz.

(E—K) $0,7586 = (3,164 - 1,990) 0,7586 = 1,174. 0,7586 = 0,8906$ Grm. Kohlensäure = 44,53 Proc. Kohlensäure im lufttrocknen Gestein.

Bei der Analyse desselben Gesteins wurden gefunden:

55,406	Proc. Kalk
0,551	" Talkerde
0,750	" eisenoxydreicher löslicher Thon
0,700	" rothgelber unlöslicher Thon
0,500	" Glühverlust (Wasser und etwas Kohlensäure)
44,530	" Kohlensäure
<hr/> 102,437.	

Der Rechnung nach hätten erhalten werden sollen:

43,533	Proc. Kohlensäure an 52,406 Proc. Kalk gebunden
0,606	" " " 0,551 " Talkerde gebunden
<hr/> 44,139 Proc. Kohlensäure.	

Der röthlich-graue Muschelkalk bestand sonach aus:

98,939	Proc. kohlen- saurem Kalk	97,10	Proc.
1,157	" " Talkerde . .	1,14	"
0,750	" löslichem Thon	0,74	"
0,700	" unlöslichem Thon	0,69	"
0,500	" Wasser	0,33	"
<hr/> 102,046		<hr/> 100,00.	

Oder	97,10	Proc. reinem kohlen- saurem Kalk
	2,90	" Beimengungen
	<hr/> 100,00.	

Grauer Muschelkalk vom Tatzend bei Jena.

Hellgrau, dicht, sehr hart, körnig, krystallinisch, mit glänzenden weissen Kalkspathstreifen durchzogen; einzelne

Muscheln sind sehr innig mit der Gesteinsmasse verwachsen. Das Pulver gelblich-grau, fast weiss. Spec. Gewicht = 2,696.

Dient in der Kalkbrennerei des Herrn Timmler zur Darstellung eines sehr guten, dichten Aetzkalks, erfordert aber viel Brennmaterial.

a) 1,840 Grm. lufttrocknes Gestein verloren beim schwachen Glühen 0,006 Grm. Wasser.

b) 1,000 Grm. lufttrocknes = 0,9967 Grm. wasserfreies Pulver mit Essigsäure zersetzt und zur Trockne gebracht gaben 1,599 Grm. Rückstand.

(E — K) 0,5786 = (1,5990 — 0,9967) 0,7586 = (0,6023 0,7586) = 0,4569 Grm. = 45,69 Proc. Kohlensäure im lufttrocknen Gestein.

Bei der weiteren Analyse des Gesteins wurden gefunden:

54,970	Proc.	Kalk
0,532	"	Talkerde
1,350	"	eisenoxydreicher löslicher Thon
0,850	"	unlöslicher grauer Thon
0,326	"	Wasser
45,690	"	Kohlensäure
<hr/>		
103,718.		

Der Rechnung nach hätten erhalten werden sollen:

43,19	Proc.	Kohlensäure an	54,97	Proc.	Kalk gebunden
0,585	"	"	"	0,532	" Talkerde gebunden
<hr/>					
43,775	Proc.	Kohlensäure			

Es wurden 4,925 Proc. Kohlensäure mehr gefunden; es ist möglich, dass der Abdampfückstand beim Wägen etwas Feuchtigkeit angezogen hatte und durch diese den Ueberschuss bewirkte.

Der graue Muschelkalk besteht sonach aus:

98,160 Proc.	=	96,42 Proc.	kohlensaurem Kalk
1,117 "	=	1,10 "	kohlensaurer Talkerde
1,350 "	=	1,33 "	löslichem Thon
0,850 "	=	0,83 "	unlöslichem Thon
0,326 "	=	0,32 "	Wasser
<hr/>			
101,803		100,00.	
Oder 96,42 Proc. CaO, CO ²			
		3,58 "	Beimengungen
<hr/>			
		100,00.	

Thonhaltiger, eisenoxydulreicher, dichter Dolomit, sogenannter Leberstein, aus dem Rauhthale bei Zwätzen in der Nähe von Jena.

Dieses der Muschelkalkformation angehörige Gestein ist hellgelblich-grau, sehr dicht, hart und schwer bréchend, von scharfkantigem Bruch, nur hier und da mit kleinen Drusenräumen versehen, die jedoch selten Bitterspathkrystalle enthalten. Spec. Gew. = 2,65.

Es taugt nicht zum Kalkbrennen, dient aber wegen seiner Härte zu Platten über Wasserleitungen, Gossen und dergl. Die Maurer von Jena nennen dasselbe wegen seiner bräunlich-gelben Farbe Leberstein.

Mit Essigsäure übergossen entwickelt das feine Pulver des Lebersteins bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Kohlensäure und beim Erwärmen nur einen Theil derselben; selbst nach mehrmaligem Abdunsten von concentrirter Essigsäure über dem feingeriebenen Gestein bleibt ein grosser Theil der Kohlensäure an Kalk und Talkerde gebunden zurück.

Mit kalter verdünnter Salzsäure übergossen entwickelt das Pulver nur langsam Kohlensäuregas; es wird dagegen schnell und vollständig durch siedende Salzsäure zersetzt. Beim Glühen verliert der Leberstein ziemlich leicht den ganzen Gehalt an Kohlensäure; der Glührückstand löst sich nun bis auf den Thon und das Eisenoxyd in Essigsäure auf; die Auflösung enthält sämmtlichen Kalk und alle Talkerde, so wie einen Theil des noch vorhandenen Eisenoxyduls. Das Eisen ist im Leberstein grösstentheils als kohlen-saures Eisenoxydul vorhanden.

a) 0,430 Grm. luftrocknes Gestein verloren beim schwachen Glühen im Glasröhrchen über der einfachen Spiritusflamme 0,018 Grm. = 4,593 Proc. Wasser.

b) 2,000 Grm luftrocknes Gestein = 4,96814 Grm. wasserfreie Substanz liessen nach heftigem Glühen 4,445 Grm. Rückstand; der Verlust = 0,885 Grm. = 44,250 Proc. Kohlensäure und Wasser; oder nach Abzug von 4,593 Proc. Wasser = 42,657 Proc. Kohlensäure im luftrocknen Gestein.

c) Die unter b) erhaltenen 4,445 Grm. Glührückstand (entsprechend 4,96814 Grm. wasserfreiem Gestein = K)

wurden mit überschüssiger Essigsäure übergossen und das Gemisch zur Trockne verdunstet. Es blieben 3,085 Grm. Rückstand (= E); folglich
 $(E - K) 0,7586 = (3,085 - 1,96814) 0,7586 = 1,11686$
 $0,7586 = 0,8473$ Grm. Kohlensäure = 42,365 Proc. Kohlensäure im lufttrocknen Gestein. — Diese Menge stimmt nahe genug mit dem durch Glühen gefundenen Kohlensäuregehalt überein.

Bei der weiteren Analyse wurden gefunden:

28,970	Proc. Kalk	
11,839	" Talkerde	
9,360	" Eisenoxyd, nebst etwas Thonerde und Kiesel- erde (das Eisen ist im Gestein grösstentheils als Eisenoxydul vorhanden)	
7,968	" unlöslicher hellgrauer Thon	
1,593	" Wasser	
42,365	" Kohlensäure	
<hr/>		
102,095.		

Der Ueberschuss rührt wohl zum Theil davon her, dass das Eisen als Oxyd bestimmt wurde, während es im Gestein als Oxydul vorhanden war. Reducirt man die 9,360 unreines Eisenoxyd auf Eisenoxydul und berechnet den Kalk, die Talkerde und das Eisenoxydul als kohlen-saure Salze, so erhält man für den Leberstein folgende Zusammensetzung:

51,731	Proc. kohlen-sauren Kalk.	 = 22,76	Proc. Kohlensäure
24,816	" "	Talkerde . . . = 13,00	" "
13,572	" "	Eisenoxydul. . = 5,15	" "
7,968	" unlöslichen hellgrauen Thon	40,91	Proc. Kohlensäure.
1,593	" Wasser		
<hr/>			
99,680.			

Aus dem eben beschriebenen Dolomit konnten durch dreimalige Behandlung mit überschüssiger Essigsäure nur 28,00 Proc. oder $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Kohlensäure ausgetrieben werden. Das in Essigsäure Unlösliche war ein Gemenge aus Thon und eisenschüssigem Dolomit, welches mit kalter Salzsäure nicht aufbraute, aber mit heisser Salzsäure unter Aufbrausen sich bis auf den Thon löste.

Die Schwerlöslichkeit der Dolomite in kalter Salzsäure

und kalter oder siedender Essigsäure ist u. A. auch von Forchhammer beobachtet worden. (s. *Forchhammer's Beitr. zur Bildungsgeschichte des Dolomits im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 49. S. 52.*)

Will man talkerdereiche (dolomitische) Kalksteine mittelst der von mir vorgeschlagenen Methode auf ihren Kohlensäuregehalt prüfen, so muss eine gewogene Menge des völlig wasserfreien Gesteins durch Glühen wenigstens von derjenigen Kohlensäure befreit worden sein, welche mit Kalk und Talkerde zu Dolomit verbunden war, und nun erst der Glührückstand mit Essigsäure zur Trockne abgedampft werden. Dann ist durch die Glühung das bewirkt worden, was die Essigsäure allein nicht vermochte. Im Uebrigen bleibt die Rechnung dieselbe. (K = dem trocknen kohlensauren Salz; E = dem trocknen essigsauren Salz; $(E - K)$ 0,7586 = der Kohlensäure im trocknen Salze.)

5. *Gemenge aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron.*

4,368 Grm. frischgeglühtes, schwefelsäure- und chlorfreies kohlensaures Natron (= 0,568 Grm. Kohlensäure) nebst 4,404 Grm. frischgeglühtem kohlensaurem Kali wurden mit überschüssiger Essigsäure zersetzt, das Gemenge zur Trockne verdampft und so lange im Schmelzen erhalten, bis keine Essigsäure mehr entwich. Der Rückstand wog 4,083 Grm.; beim Auflösen in Wasser hinterblieben 0,019 Grm. Kieselerde. Nach Abzug derselben von 4,404 Grm. unreinem kohlensaurem Kali blieben 4,385 Grm. reines kohlensaures Kali und darin sind 0,444 Grm. Kohlensäure. Beide kohlensaure Salze enthalten also der Rechnung nach $(0,568 + 0,444) = 1,009$ Grm. Kohlensäure = 36,66 Proc. Kohlensäure.

Aus der Analyse des Gemisches ergaben sich 36,28 Proc. Kohlensäure; denn $(E - K)$ 0,7586 = $(4,083 - 2,772)$ 0,7585 — 4,344. 0,7586 = 0,9945 Grm. = 36,28 Proc. Kohlensäure im kieselerdefreien Gemisch.

Nimmt man die Formel des Kieselerdekalis = $KO, 2SiO$, so verlangen 0,019 Grm. Kieselerde 0,030 Grm. Kali; die entstehenden 0,049 Grm. $KO, 2SiO$ von 4,404 Grm. kiesel-

erdehaltigem kohlensaurem Kali abgezogen, lassen 1,355 Grm. KO, CO^2 . Dazu 1,368 Grm. kohlensaures Natron giebt 2,723 Grm. kohlensaure Alkalien, und darin wurden gefunden 0,9945 Grm Kohlensäure.

Ist einmal die Kohlensäure in einem Gemisch aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron bekannt, so lassen sich Kali und Natron auf eine ähnliche Weise berechnen, wie aus einem Gemische von schwefelsaurem Kali und Natron, wenn darin die Menge der Schwefelsäure ermittelt ist. Somit wäre eine leichte Methode gegeben, die Verfälschung der Pottasche mit Soda zu entdecken und die Quantitäten beider gereinigten Alkalien genau zu bestimmen.

Berechnung der Mengen von Kali und Natron in einem Gemisch von kohlensaurem Kali und Natron.

Es sei

g = dem Gewicht eines Gemenges von einfach kohlensaurem Kali und einfach kohlensaurem Natron;

c = dem Gewicht der Kohlensäure, welche in g mit Kali und Natron verbunden ist; dann ist

$(g - c) = a$ = der Summe von Kali und Natron, welche mit c Kohlensäure verbunden sind.

Bezeichnet man nun mit

x die Menge des in a vorhandenen Natrons, so ist

$(a - x)$ = der Menge des in a vorhandenen Kalis.

Die Menge der an x Natron gebundenen Kohlensäure oder c' erfährt man durch die stöchiometrische Proportion

folglich ist $c' = \frac{x \text{ CO}^2}{\text{NaO.}}$

Die Menge der an $(a - x)$ Kali gebundenen Kohlensäure oder c'' findet man durch die stöchiometrische Proportion

folglich ist $c'' = \frac{(a - x) \text{ CO}^2}{\text{K O.}}$

Da nun $c = c' + c''$ (oder die Summe der Kohlensäure ist gleich der an Natron plus der an Kali gebundenen Kohlensäure) so ist auch

$$\begin{aligned}
 c &= \frac{x \text{ CO}^2}{\text{NaO}} + \frac{(a-x) \text{ CO}^2}{\text{KO}} = \frac{x \text{ CO}^2 \cdot \text{KO}}{\text{NaO} \cdot \text{KO}} \\
 + \frac{(a-x) \text{ CO}^2 \cdot \text{NaO}}{\text{KO} \cdot \text{NaO}} &= \frac{x \text{ CO}^2 \cdot \text{KO} + (a-x) \text{ CO}^2 \cdot \text{NaO}}{\text{NaO} \cdot \text{KO}} \\
 &= \frac{x \text{ CO}^2 \cdot \text{KO} + a \text{ CO}^2 \cdot \text{NaO} - x \text{ CO}^2 \cdot \text{NaO}}{\text{NaO} \cdot \text{KO}}.
 \end{aligned}$$

Folglich ist auch

$$\begin{aligned}
 c \cdot \text{KO} \cdot \text{NaO} &= x \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{KO} + a \text{ CO}^2 \cdot \text{NaO} - x \text{ CO}^2 \cdot \text{NaO} \text{ oder} \\
 c \cdot \text{KO} \cdot \text{NaO} &= x (\text{CO}^2 \cdot \text{KO} - \text{CO}^2 \cdot \text{NaO}) + a \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{NaO} \text{ oder} \\
 x &= \frac{c \cdot \text{KO} \cdot \text{NaO} - a \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{NaO}}{\text{CO}^2 \cdot \text{KO} - \text{CO}^2 \cdot \text{NaO}} = \frac{c \cdot \text{KO} \cdot \text{NaO} - a \text{ CO}^2 \cdot \text{NaO}}{\text{CO}^2 (\text{KO} - \text{NaO})} \\
 &= \frac{(c \text{ KO} - a \text{ CO}^2) \text{ NaO}}{\text{CO}^2 (\text{KO} - \text{NaO})}
 \end{aligned}$$

Oder wenn man statt der chemischen Formeln die entsprechenden Mischungsgewichte, das des Wasserstoffs = 1 anwendet, so ist

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{30,97 (47,41 \cdot c - 22 a)}{22 (47,41 - 30,97)} = \frac{30,97 (47,41 \cdot c - 22 a)}{22,46,44} \\
 &= \frac{30,97 (47,41 \cdot c - 22 a)}{355,08} = 0,08722 (47,41 c - 22 a).
 \end{aligned}$$

Oder mit Worten: Sind in einem Gemenge aus wasserfreiem kohlensaurem Kali und Natron das Gesamtgewicht g und die Kohlensäuremenge c bekannt, so folgt daraus das Gewicht $(g - c) = a$ der Alkalien, Natron und Kali, und die Menge x des Natrons = $0,08722 (47,41 \cdot c - 22 a)$. Die Menge des Kalis aber ist = $(a - x)$.

Beispiel. 4,368 Grm. wasserfreies einfach kohlen-saures Natron und 4,355 Grm. wasserfreies einfach kohlen-saures Kali, zusammen 2,723 Grm. kohlen-saure Alkalien (= g) gaben 0,9945 Grm. Kohlensäure (= c); folglich ist $(g - c) = a = (2,7230 - 0,9945) = 1,7285$ Grm. Kali und Natron und x oder das Natron = $0,08722 (47,41 \cdot 0,9945 - 22 \cdot 1,7285) = 0,08722 (46,850 - 38,027) = (0,08722 \cdot 8,823) = 0,7695$ Grm. Natron; und $(a - x)$ oder das Kali = $(1,7285 - 0,7695) = 0,959$ Grm. Kali.

Das Gemisch enthielt sonach:

0,7695 Grm. Natron; diese verlangen	0,5466 Grm. Kohlensäure
0,9590 " Kali; " "	0,4479 " "
0,9945 " Kohlensäure	0,9945 Grm. Kohlensäure.
<hr/>	
2,7230 Grm. Gemenge.	
Zur Analyse angewandt:	Gefunden:
1,368 Grm. NaO, CO ²	1,3161 Grm. NaO, CO ²
1,355 " KO, CO ²	1,4069 " KO, CO ²
<hr/> 2,723	<hr/> 1,7230.

Oder in Procenten:

Zur Analyse angewandt:	Gefunden:	Differenz:
50,24 Proc. NaO, CO ²	48,33 Proc. NaO, CO ²	— 1,91 Proc.
49,76 " KO, CO ²	51,67 " KO, CO ²	+ 1,91 "
<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Die so eben begründete Bestimmungsmethode der Kohlensäure kann recht gut zur Prüfung solcher Pottaschen des Handels benutzt werden, welche kieselerdearm, aber chlor- und schwefelsäurehaltig sind. Denn durch Essigsäure wird wohl die Kohlensäure ausgeschieden, aber nicht die Salzsäure und Schwefelsäure; jede Gewichtszunahme wird nur daher rühren, dass C⁴H³O³ genau CO² verdrängt.

Es ist klar, dass auch Gemenge von kohlen saurem Kali und kohlen saurem Kalk, z. B. viele Holzaschen, auf ihren Kohlensäuregehalt nach der angegebenen Methode geprüft werden können. Ebenso lässt sich eine Formel zur Berechnung der Kalk- und Kalimengen finden, welche in einem Gemische vorkommen, dessen Gesamtgewicht und Kohlensäuregehalt bekannt ist. Ferner wird auf diese Weise die Kohlensäure bestimmt werden können in Gemengen aus Thon von bekanntem Wassergehalt und kohlen saurem Kalk, d. h. in Mergeln; in Gemengen aus phosphorsaurem Kalk und kohlen saurem Kalk oder in der Knochenasche. Weitere Versuche werden zeigen, ob bei den genannten Gemengen die erhaltenen Resultate den theoretischen Voraussetzungen entsprechen.