VII. *Ueber die Anwendung des Boraxglases zur quantitativen Analyse;*
vom Grafen F. Schaffgotsch.

Bei den durch Erhitzen leicht zerlegbaren Verbindungen der Kohlensäure pflegt die Menge der letzteren als Glühverlust gefunden zu werden, während man solche Verbindungen der Kohlensäure, die sich in der Glühhitze schwierig oder gar nicht zersetzen, durch Uebergießen mit einer gewogenen Quantität wässriger Säure analysirt. Hiebei muß aber dem gleichzeitigen Entweichen von Wassergas durch ein Chlorcalciumrohr vorgebeugt werden. Es schien mir weit einfacher, statt der wässrigen Säure eine nicht flüchtige, flüssige anzuwenden, z. B. Borsäure, welche bekanntlich im Schmelzen die Kohlensäure aus ihren Salzen austreibt. Ich fand jedoch bald, und habe es seitdem durch zahlreiche Versuche bestätigt, daß die geschmolzene Borsäure zur Gewinnung genauer Resultate untauglich ist, da sie bei fortgesetztem Schmelzen über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge unaufhörlich an Gewicht abnimmt. So verringerte z. B. ein viermaliges, je 20' dauerndes Umschmelzen 1,8 Grm. wasserfreie Borsäure successive um 4, um $2\frac{1}{2}$, um 3 und 5, im Ganzen also um $14\frac{1}{2}$ Milligrammen. Woher auch dieser Gewichtsverlust rühren mag, so ist klar, daß dadurch die zu ermittelnde Menge der Kohlensäure scheinbar vergrößert werden würde. Auch saures phosphorsaures Natron und zweifach chromsaures Kali, welche ich an der Stelle der Borsäure zu benutzen dachte, lassen sich, bei starker Glühhitze im Platintiegel geschmolzen, nicht auf ein constantes Gewicht bringen. Dahingegen entspricht das wasserfreie zweifach borsäure Natron oder Boraxglas allen Anforderungen auf

das Vollständigste. Es ist absolut feuerbeständig, und läßt sich, da es wenig hygroskopisch ist, mit Genauigkeit wägen; außerdem zerlegt es im Schmelzen die kohlen-sauren Salze leicht, und verursacht dabei, wegen seiner Zähflüssigkeit, kein Umherspritzen.

Zwar folgt aus dem Gesagten theoretisch die Anwendbarkeit des Boraxglases zu dem in Rede stehenden Zwecke; doch schien es mir nicht überflüssig dieselbe practisch an kohlen-sauren Salzen von bekannter Zusammensetzung zu bewähren. Das Verfahren war folgendes: Reines, wasserhelles Boraxglas, in der Menge von 2 bis 7 Grm. wurde in einem 18½ Grm. Wasser fassenden Platintiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge umgeschmolzen und nach dem Erkalten genau tarirt. Dann schüttete ich eine gewogene Menge des kohlen-sauren Salzes, bald in Pulverform, bald in Stücken, auf die Oberfläche des Boraxglases, und schmolz letzteres, unter vorsichtiger Steigerung der Hitze, bis es ungefähr nach einer Viertelstunde als klares Glas ruhig floss. Die Wägung des erkalteten Tiegels gab die Menge der Kohlensäure als Verlust. Wiederholtes Schmelzen liefs in allen Fällen das frühere Gewicht unverändert. Die nachstehende Uebersicht zeigt die Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate mit der Rechnung, wobei ich bemerke, dafs letztere sich auf $C=75,85$ gründet.

Carbonate.	• Gewicht in Grammen.	Verlust in Grammen.	Verlust in Proc.	Rechnung.
Kohlens. Kalk (Isländ. Spath)	0,5095	0,225	44,16	43,66
Derselbe	0,8500	0,375	44,12	—
Künstl. kohlen-saurer Strontian	0,61375	0,18575	30,27	29,88
Künstl. kohlen-s. Baryt	0,4845	0,1085	22,37	22,38
Halbgeschmolz. kohlen-saures Lithon	0,3000	0,1805	60,17	60,46
Geschmolz. kohlen-saures Natron	0,5925	0,2450	41,35	41,37
Kryst. Kalibicarbonat	0,3000	0,1605	53,50	52,96.

Da bei dem letzten dieser Versuche der Verlust aus 2 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser besteht, so giebt er eigentlich keine Bestimmung der Kohlensäure, sondern eine Bestimmung des Kalis.

Es lag sehr nahe, auf ähnliche Weise die Menge alkalischer Basen in organischsauren Salzen zu ermitteln, da diese durch Glühen zu kohlensauren werden; doch läßt sich das Boraxglas nur bei Oxalaten unmittelbar anwenden, da andere organischsaure Salze in der Glühhitze viel Kohle absetzen, welche mit dem Boraxglase zusammenschmilzt und dann nicht mehr fortgebrannt werden kann. Man muß daher die letztgedachten Salze erst für sich vollständig einäschern und das zurückbleibende Carbonat durch Boraxglas quantitativ zerlegen.

Die vollständige Einäscherung eines organischsauren Alkalis geschieht mit großer Leichtigkeit, wenn man einige Decigramme davon in einem dünnen Platintiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge röstet, und nach dem Entweichen der brennbaren Gase den *wohlbedeckten* Tiegel der stärkstmöglichen Hitze der Lampe aussetzt. Nach kurzer Zeit findet man das Carbonat als rein weißen, von jeder Spur von Kohle befreiten Rückstand, und könnte aus seinem Gewichte unmittelbar die Menge der Base berechnen, wenn nicht die Bildung von Kohlenoxyd durch Verbrennen der Kohle auf Kosten des mit ihr gemengten Carbonats eine Unsicherheit herbeiführte, welche durch Anwendung des Boraxglases beseitigt wird. Letzteres dient hiezu am besten in Form von 2 bis 3 Grm. schweren Pastillen, die man durch Ausgießen des feuerflüssigen Glases auf eine glasurte Porcellanplatte erhält, und nach genauer Wägung zum Gebrauch aufbewahren kann.

Es folgen hier zunächst drei mit Boraxglas angestellte Analysen des wasserfreien und des über Schwefelsäure getrockneten gewässerten kleesauren Kalis. Letzteres enthält 1 At. Wasser.

V e r s u c h e.

Rechnung.

I.	0,615 Grm. wasserfr. neutr. kleesaur. Kali lie-	
	fsen 0,348 Grm. oder 56,59 Proc. Kali	56,64
II.	0,630 Grm. wasserfr. neutr. kleesaur. Kali lie-	
	fsen 0,358 Grm. oder 56,83 Proc. Kali	—
III.	0,723 Grm. wasserh. neutr. kleesaur. Kali lie-	
	fsen 0,371 Grm. oder 51,32 Proc. Kali	51,11

So genügend hier die Uebereinstimmung der Versuche mit der Rechnung ist, so verhehle ich mir doch nicht, daß bloßes Glühen des Salzes ohne Zusatz von Boraxglas eben so richtige Resultate gegeben haben würde; denn ich habe mich häufig davon überzeugt, daß eine kleine Quantität *geschmolzenen* kohlensauren Kalis im wohlverwahrten Tiegel mit Sicherheit gewogen werden kann.

Weitere Versuche mit and. org. Salzen.	Gefunden.		Berechnet.	
	Grm.	Grm.	Proc.	Proc.
I. 0,7035 essigs. Barytgab. durch Boraxgl.	0,4245	od. 60,34	59,89	Baryt
II. 0,428 saures traubenförmiges Kali	0,1075	- 25,12	26,01	Kali
III. 0,8055 neutr. weins. Kali (im VVas-				
serbade getrocknet)	0,324	- 40,22	40,01	-
IV. 0,6565 dasselbe, ebenso getr.	0,2695	- 39,68	—	-
V. 0,779 Seignettesalz, ebenso getrocknet	0,2665	- 34,15	—	Alkalien

Die beiden letzten Salze sind nach den Formeln $K^2\bar{T} + H$ und $K, Na\bar{T} + 2H$ berechnet.

Eben so gut als die Kohlensäure läßt sich die Salpetersäure von den Alkalien durch das in Rede stehende Mittel quantitativ trennen, doch ist es hiebei unumgänglich nöthig, das salpetersaure Salz und das Boraxglas im feingepulverten Zustande mit einander zu mengen, weil sonst bei der Zersetzung des ersteren durch die Hitze ein unmäßiges Aufschäumen und Umherspritzen stattfindet, welches bei aller Aufmerksamkeit Verluste von 1½ bis 3 Proc. herbeiführt.

Ich habe die Nitrate von Baryt, Natron und Kali analysirt, und dabei die Vorsicht gebraucht, die gemeng-

ten Pulver vor dem Wägen gelinde, aber anhaltend zu erwärmen, um das hygroskopische Wasser zu entfernen, welches das Boraxglas während des Pulverns aufgenommen haben konnte. Die Menge des Boraxglases betrug in allen Versuchen nahe an 2 Grm.

Versuche.

Rechnung.

I.	0,566 Grm. salpeters. Baryt	verl. 0,233 Grm. od	41,17 Proc.	41,44
II.	0,642 - - - Natron	- 0,4085 - -	63,63 -	63,40
III.	0,565 - - - Kali	- 0,3025 - -	53,54 -	53,44

Ohne Zweifel läßt sich dieselbe Methode auf salpetrichtersaure Salze, vielleicht auch auf arsenichtsaurer und arsen-saurer anwenden.

Es gelang mir nicht Phosphorsäure, Schwefelsäure und Fluor auf diese Weise zu bestimmen; ich fand nämlich, daß phosphorsaures Natron und schwefelsaurer Baryt durch Zusammenschmelzen mit Boraxglas gar nicht, schwefelsaures Kali und Fluorcalcium nur höchst ungenügend zerlegt wurden.

VIII. Ueber die Brechungsverhältnisse; von Hrn. H. Deville.

(*Annal. de chim. et de phys. S. III T. V. p. 129.*)

Das Brechungsverhältniß eines homogenen, nicht krystallisirten Körpers ist das Verhältniß der Geschwindigkeit des Lichts im Vacuo zu der in diesem Körper. Diefes Verhältniß ist für jeden Einfallswinkel der Lichtstrahlen constant, oder, anders gesagt, die Geschwindigkeit des Lichts hängt bloß von der Natur des durchlaufenen Körpers ab, und nicht von dem Winkel, welchen seine Richtung mit dessen Oberfläche macht. Und in der That, da das Verhältniß der Geschwindigkeiten ausgedrückt wird durch das Verhältniß des Sinus vom Einfalls- und vom Brechungswinkel, gemessen in der auf der Oberflä-