Kohle	10,47
Cyan	3,27
Jodmagnesium . . .	0,24
Chlorkalium	0,16
Chlornatrium	6,15
Schwefelcalcium . . .	0,47
Schwefelsaurer Kalk .	8,88
Kohlensaurer Kalk . .	27,37
Phosphorsaurer Kalk .	1,88
Eisenoxydul	6,85
Kieselsaure Thonerde	29,18
Sand	4,01
	<hr/>
	99,62.

Ueber die Zersetzung des Spath-eisensteins in höherer Temperatur;

von *E. Glasson* aus St. Petersburg.

Döbereiner fand im Jahr 1820 *), daß reiner Spath-eisenstein in der Glühhitze bei völligem Luftabschluß ein Gas-gemenge liefert, welches auf 4 Maafs Kohlensäure 1 Maafs Kohlenoxyd enthält. Es ergibt sich hieraus, daß das rück-ständige Eisenoxydul auf 3 At. Oxydul 1 At. Oxyd enthalten müßte, wie dieß auch von L. Gmelin **) entwickelt worden ist. Fuchs ***) hat die Angabe von Döbereiner später

*) Schweigg. n. Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XXVIII S. 43.

**) Dessen Handb. der Chemie 3. Aufl. Bd. III S. 207.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII S. 168.

bestätigt, sofern er in dem nach dem Glühen des Eisenspaths bleibenden Rückstand mehr Oxydul und weniger Oxyd fand, als dem magnetischen Eisenoxyd entspricht.

Kürzlich publicirte jedoch H. Krämer *) eine Notiz über diesen Gegenstand, worin er behauptet, dafs der Spatheisenstein beim Glühen in einer Retorte oder in einem Medicinglase auf 2 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Kohlenoxyd liefere, auch soll dieses Verhältnifs der entwickelten Gase bei Anfang wie bei Ende des Versuchs sich ganz gleich bleiben. Er nimmt hiernach an, dafs das rückständige Oxydoxydul dem Magneteisenstein analog zusammengesetzt, also $= \text{FeO}, \text{Fe}_2 \text{O}_3$ sey, und dafs es demzufolge ein treffliches Material zur Gewinnung des pharmaceutischen *Aethiops martialis* abgebe.

Abgesehen davon, dafs Hr. Döbereiner dieser Angabe Krämers, die sich auf keineswegs genaue Versuche stützt, selbst schon widersprochen hat **), war die Frage, ob hierbei stets ein nach der Formel: $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{FeO}$ oder $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{FeO}$ zusammengesetztes Oxydoxydul entsteht von hinreichendem Interesse, weshalb ich gerne der Aufforderung des Hrn. Prof. Will entsprach und unter seiner Leitung diese Versuche wiederholte.

Der Spatheisenstein, der zu den nachstehenden Versuchen diente, stammte von Biber; er war, wie die nachstehende Analyse zeigt, allerdings nicht frei von Manganoxxydul, Kalk- und Talkerde, es war indessen fast weifs, schön krystallisirt, und der reinsten, den ich mir verschaffen konnte. Es lieferten nämlich:

1,4163 Grm. 1,670 Grm. Eisenoxxyd und an Kohlensäure 0,5400 Grm.

2,701 Grm. gaben 0,3655 Grm. Manganoxxydul und 0,013 Grm. in Säuren unlöslichen Rückstand.

*) Archiv der Pharm. Bd. XLI S. 29.

**) Ebendaselbst Bd. XLIII S. 5.

1,028 Grm. gaben 0,0205 Grm. kohlen-sauren Kalk und 0,0595 Grm. phosphorsaure Bittererde.

Dies entspricht :

Eisenoxydul . . .	53,06
Manganoxydul . . .	4,20
Talkerde	2,26
Kalk	1,12
Kohlensäure . . .	38,41
Unlöslicher Rückstand	0,48
	<hr/>
	99,53

oder :

Kohlensaures Eisenoxydul .	85,48
„ Manganoxydul	6,79
„ Bittererde . .	4,66
„ Kalk	2,00
Unlöslicher Rückstand . .	0,48
	<hr/>
	99,41.

Er enthielt darnach nur 85,48 pC. kohlen-saures Eisenoxydul, indessen ist das Verhalten der beigemengten kohlen-sauren Oxyde in der Glühhitze der Art, daß daraus keine wesentlichen Aenderungen in dem Resultate des Versuchs sich ergeben können. Der Manganspath soll beim Glühen grüngraues Oxydul zurück-lassen *), wahrscheinlich zeigt er indessen ein analoges Verhalten mit dem kohlen-sauren Eisenoxydul, in keinem Fall entsteht Manganoxydoxydul : $Mn_3 O_4$. Die kohlen-saure Bitter-erde verliert ihre Kohlensäure als solche gänzlich, ebenso der kohlen-saure Kalk, da der Glührückstand mit Säuren kaum ein Brausen zeigt. Diese Beimengungen können also nur dazu bei-tragen, das Verhältniß der Kohlensäure zum Kohlenoxyd um ein geringes zu vermehren.

*) Gmelin's Handb. Bd. II S. 642.

Erhitzt man den Eisenspath in einer Probirröhre, so verknistert er lebhaft und zerfällt, indem seine Farbe sich in schwarz umändert, in lauter kleine Rhomboëder; dieses Verknistern ist häufig von einer Feuererscheinung begleitet; fast gleichzeitig beginnt die Gasentwicklung. Nimmt man den Versuch in einer schwerschmelzbaren, mit Quecksilber abgesperrten Glasröhre, also bei völligem Luftabschlufs vor, so zeigt der Glührückstand stets dasselbe Gewicht, man mag sehr starke oder schwache Glühhitze anwenden. Diefs ergibt sich aus folgenden drei Versuchen :

- I. 1,209 Grm. Eisenspath verloren beim Glühen mit der Spiritusflamme 0,4395.
- II. 1,7435 Grm. verloren ebenso 0,6314.
- III. 16,6735 Grm. verloren, in einer Verbrennungsröhre zwischen Kohlenfeuer stark geglüht, 6,0345.

Diefs entspricht für 100 Theile Eisenspath :

	I.	II.	III.
Glühverlust	36,27	36,22	36,20
Glührückstand	63,73	63,78	63,80.

Nimmt man das Glühen in einem lose bedeckten oder offenen Tiegel vor, so tritt, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, unter Gewichtsvermehrung des Rückstands völlige Umwandlung in Oxyd ein.

Zur Ausmittlung des Verhältnisses, in welchem die entwickelten Gase zu einander stehen, wurde ähnlich wie bei der sogenannten qualitativen Stickstoffbestimmung verfahren, indem man einige Gramme des Eisenspathes in einem damit fast völlig gefüllten und mit Gasleitungsröhre versehenen, schwerschmelzbaren Röhr erhitzte; das Gas wurde erst nach Austreibung der Luft in genau calibrirten Röhren über Quecksilber aufgefangen und in jeder einzelnen Röhre das Verhältnifs der Kohlensäure zum Kohlenoxyd bestimmt.

In dem Folgenden ist das Ergebniss in der Reihenfolge zusammengestellt, wie sie aus dem Versuch hervorging :

	Gesamtvolum des Gases	Volum des Kohlenoxyds	Raumverhältniss von CO ₂ : CO
1.	293	23	11,7 : 1
2.	248	20	11,4 : 1
3.	338	25	12,5 : 1
4.	362	25	13,5 : 1
5.	334	46	6,2 : 1
6.	258	35	6,3 : 1
7.	282	44	5,4 : 1
8.	342	60	4,7 : 1
9.	340	60	4,7 : 1
10.	380	56	5,8 : 1
11.	302	44	5,8 : 1
12.	324	64	4,1 : 1
13.	302	60	4,0 : 1
14.	324	60	4,4 : 1
15.	340	52	5,5 : 1
16.	324	74	3,4 : 1
17.	100	26	3,0 : 1
18.	334	66	4,0 : 1
Gesamtverhältniss 5527			840
			5,5 : 1.

Lässt man die ersten vier Röhren außer Rechnung, in der Voraussetzung, dass das gröfsere Kohlensäurevolum in denselben Folge der Beimengungen des Eisenspathis ist, so erhält man das Verhältniss von Kohlensäure zu Kohlenoxyd = 4,7 : 1. — So viel ersieht man deutlich, dass das Verhältniss beider Gase nicht in allen Stadien der Zersetzung dasselbe ist, sondern dass das Volum des Kohlenoxyds mit der fortschreitenden Zersetzung und der steigenden Temperatur zunimmt.

Ich bestimmte nun die Menge des in dem Glührückstande enthaltenen Eisenoxyds, indem ich denselben bei Luftabschluss

in Salzsäure löste und das Eisenoxyd durch kohlensauren Baryt ausfällte.

0,7652 Grm. desselben lieferten so 0,2609 Grm. Eisenoxyd
= 34,09 pC.

100 Theile Eisenspath enthalten nach obiger Analyse :
und liefern

Kohlensaures Eisenoxydul	Eisenoxydul	Glührückstand
85,4	= 53,06	63,8.

100 Theile Glührückstand enthalten hiernach :

	Eisenoxydul	Eisenoxyd	Eisenoxydul
als Fe O	52,48	"	52,48
im Fe ₂ O ₃	30,68	34,09	"
im Ganzen	83,16.		

Auf 80 Eisenoxyd (1 Aeq.) enthielt der Glührückstand demnach 123 Eisenoxydul (= 3,4 Aeq.) oder nahezu auf 2 Aeq. Oxyd 7 Aeq. Oxydul; bringt man jedoch das in dem Eisenspath vorhandene Manganoxydul mit in Rechnung, in der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dafs es sich dem Eisenoxydul bei der Zersetzung gleich verhält, so sind in dem Glührückstand auf 80 Eisenoxyd 123 Eisenoxydul und 17 Manganoxydul, zusammen also 140 Oxydul von gleichem Atomgewicht vorhanden.

Diefs entspricht so nahe als möglich dem Verhältnifs :

welches verlangt in 100 Theilen :

		berechnet	gefunden	
			aus 100 Glührückstand	Nach Abzug der MgO, CaO etc.
4 Eisenoxydul	144	64,28	"	"
1 Eisenoxyd	80	35,72	34,05	36,3
<hr/> 4 FeO + Fe ₂ O ₃ = 224		100,00.		

Das Verhältnifs von 3 FeO zu Fe₂ O₃ verlangt 42,5 pC. Eisenoxyd, die befolgte Methode liefert eher etwas mehr als zu

wenig, weshalb das Oxydoxydul : $3 \text{ FeO} + \text{Fe}_2 \text{ O}_3$ in dem Glührückstand nicht angenommen werden kann.

Die Zersetzung des Spatheisensteins in höherer Temperatur läßt sich demnach, wenn man nur das Endresultat im Auge hat, durch die Gleichung :

$6 (\text{FeO}, \text{CO}_2) = 4 \text{ FeO}, \text{Fe}_2 \text{ O}_3 + 5 \text{ CO}_2 + \text{CO}$
ausdrücken; man sollte darnach genau 5 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Kohlenoxyd erhalten, was auch mit dem Resultat meiner Versuche so nahe als möglich übereinstimmt.

Das Oxydoxydul $4 \text{ FeO} + \text{Fe}_2 \text{ O}_3$ ist hiernach dasselbe, wie es von Berthier*) im Hammerschlag angenommen worden ist, und wir hätten nun folgende Reihe der Oxydoxydule des Eisens :

$\text{Fe}_2 \text{ O}_3 + \text{FeO}$	Magneteisen
$\text{Fe}_2 \text{ O}_3 + 4 \text{ FeO}$	{ Hammerschlag nach Berthier, Glührückstand des Eisenspaths
$\text{Fe}_2 \text{ O}_3 + 6 \text{ FeO}$	
	Hammerschlag nach Mosander.

Ueber die Zusammensetzung der Alkaloïde und einiger stickstoffhaltigen Körper; von A. Laurent **).

Die Elementaranalyse der Alkaloïde bietet grofse Schwierigkeiten dar, indem eine Differenz von 0,2 — 0,3 pC. im Wasserstoffgehalt hinreicht, ihre Formel zu ändern. Die Mehrzahl der Analysen zeigt aber gewöhnlich einen solchen Ueberschuß, der in der Regel 1 Aeq. Wasserstoff entspricht. Ich

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XXVII S. 19.

**) Annal. de Phys. et de Chim. 3. sér. T. XIX p. 359.