

Gegenstand angestellt und die Erscheinungen bestätigt gefunden, allein der angegebene Grund scheint mir nicht richtig. Ich liess Wasserstoff aus Platin, Glas, Messing und Eisen brennen und beobachtete stets die blaue Färbung, sobald ein fester Körper in die Flamme gehalten wurde. Allein da nicht nur alle Laboratoriumsgegenstände, sondern auch sehr gut gereinigtes Glas, geglüht und ungeglüht, und frisch angefeilte, Metallflächen, Blei, Zinn, Eisen, die Färbung zeigten, so kann ich nicht in oberflächlich anhaftendem Schwefel die Ursache erblicken. Ich glaubte dass vielleicht das Gas nicht rein sei und wiederholte die Versuche mit solchem, welches durch Electrolyse aus chemisch reiner Salzsäure gewonnen war, mit gleichem Erfolge. Dabei bemerkte ich, dass die blaue Färbung wohl nur durch Ausbreitung des inneren, blauen Flammenkegels in Folge der Abkühlung entstehen dürfte. Die von Barrett beobachteten brillanten scharlachrothen Flecken auf Zinn, konnte ich nicht erhalten. — Ich habe diese Versuche in einer Sitzung der naturhistorischen Gesellschaft in Nürnberg, in welcher mehrere Chemiker zugegen waren, wiederholt und dabei die Färbung auch mit frischgeputzten Zinndeckeln der Biergläser erhalten. All und jeder Körper, selbst Papier zeigt sie.

Demnach scheint Barrett's Erklärung wohl nicht die richtige zu sein.

Ueber die Bestimmung des Kalks und seine Trennung von der Magnesia bei der Analyse der Dolomite.

Von

Prof. Dr. Alfonso Cossa,

Director des königl. technischen Instituts zu Udine (Italien). *)

Ehe ich die Analyse verschiedener Dolomite und Kalksteine von Traversella und von der Insel Elba unternahm, wollte ich mich durch directe Versuche vergewissern, ob man, ohne die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen, den nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltenen oxalsauren Kalk in Aetzkalk umwandeln kann, anstatt den Kalk wie man meistens thut, als Carbonat quantitativ zu bestimmen.

*) Aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction.

Auch für die in analytischen Untersuchungen geübtesten Chemiker ist es äusserst schwierig, die Zersetzung des oxalsauren Kalkes so zu regeln, dass sich in dem Rückstande keine Spur Oxyd findet; es ist fast immer nöthig, das Glühen zu wiederholen, indem man der Substanz kohlsaures Ammoniak zusetzt, um den entstandenen Aetzkalk in kohlsauren Kalk zurückzuführen.

Rivot *) räth, den Kalk als Aetzkalk zu bestimmen, so oft die analysirte Substanz nicht weniger als zwei oder drei Decigramme wiegt. Fresenius dagegen weist auf diese Bestimmungsweise kurz hin und billigt sie nur in Fällen, wo die zu analysirende Substanz nur in ganz kleiner Menge vorhanden ist. **) Es scheint jedoch, dass keiner der beiden Chemiker Untersuchungen angestellt hat, um festzustellen, wie gross annäherungsweise der Fehler ist, den man macht, wenn man den Kalk als Oxyd quantitativ bestimmt. Fresenius lehrt nur die Fehlergrenzen, in denen sich die Bestimmungen des Kalks bewegen, wenn man ihn als Oxalat wägt, wenn man ihn als oxalsauren Kalk fällt und in kohlsauren Kalk überführt, wenn man ihn mit kohlsaurem Ammon fällt und als kohlsauren Kalk wägt und wenn man ihn als schwefelsauren Kalk fällt und wägt. Anstatt 100 Th. wurden nach diesen Methoden erhalten: 100,45—99,99—99,17—99,64. Diese Zahlen drücken jedoch nur die Resultate je einer Bestimmung aus.

Neuerdings hat Fritzsche***) eine wichtige Arbeit über diesen Gegenstand veröffentlicht. Wenn man die Resultate von drei angestellten Versuchen berechnet, bei denen der oxalsaurer Kalk direct in Aetzkalk übergeführt wurde, so ergibt sich, dass man im Mittel statt hundert 99,89 erhält. — Von sieben Bestimmungen, die gemacht wurden, indem gefällter kohlsaurer Kalk in Aetzkalk übergeführt wurde, erhielt er im Mittel 99,65 Procent des in der analysirten Substanz wirklich enthaltenen Kalkes.

Bei meinen Untersuchungen habe ich den Kalk als Aetzkalk bestimmt:

A. In dem bei 100° getrockneten oxalsauren Kalk, der eine Zusammensetzung hatte, die durch die Formel $\text{CaC}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$. †) ausgedrückt wird.

*) *Traité d'Analyse des Substances minérales.*

**) *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse* 5. Ausg. S. 200.

***) *Diese Zeitschrift* 3. S. 177.

†) $\text{C}=12, \text{O}=16$.

B. In dem durch Fällung mittelst kohlensauren Natrons aus neutraler Chlorcalciumlösung erhaltenem kohlensaurem Kalk.

C. In natürlichem kohlensaurem Kalk (von kohlensaurem Eisenoxydul und anderen fremden Substanzen ganz freiem isländischem Kalkspath).

Um die Reduction auszuführen brachte ich die Substanz in einen kleinen Platintiegel, den ich mittelst dreier Bunsen'scher Brenner in einem Erdmann'schen Ofen zum Weissglühen erhitze. — Nach halbstündigem Erhitzen nahm gewöhnlich der Tiegel an Gewicht nicht mehr ab, und der Rückstand zeigte, mit Salzsäure behandelt, kein Aufbrausen mehr.

A.

1) 1,553 Gramm Substanz hinterliessen einen Rückstand von 0,595 Gramm, und folglich 38,31 Procent statt 38,356, wie es die Formel erfordert, welche die Zusammensetzung der analysirten Substanz ausdrückt. Statt 100 wurden demnach erhalten 99,898.

2) 1,343 Gramm lieferten 0,515 Gramm Aetzkalk oder 38,347 Procent statt 38,356. Die Menge des erhaltenen Kalkes entspricht 99,976 Procent des wirklich in der analysirten Substanz enthaltenen Kalkes.

3) 1,289 Gramm hinterliessen einen Rückstand von 0,494 oder 38,324 Procent. Statt 100 wurden somit 99,917 erhalten.

Fehler im Mittel der drei Untersuchungen = — 0,07 Procent.

B.

1) 0,864 Gramm hinterliessen einen Rückstand von 0,481 Gramm, was 55,671 Procent entspricht, während die Formel des kohlensauren Kalks 56 verlangt. Es wurden also 99,412 statt 100 erhalten.

2) 1,122 Gramm lieferten nach dem Glühen einen Rückstand von 0,626 Gramm. Statt 100 wurden demnach 99,630 erhalten.

3) Der von 1,246 Gramm hinterlassene Rückstand wog 0,697 Gramm, was 99,891 Procent des in der untersuchten Substanz wirklich enthaltenen Kalkes entspricht.

Fehler im Mittel der drei Untersuchungen = — 0,35 Procent.

C.

1) 0,924 Gramm hinterliessen nach halbstündigem Erhitzen einen Rückstand von 0,519 Gramm, was 56,168 Procent der angewandten Substanz entspricht, statt 56, welche die Formel verlangt. Es wurden demnach 100,30 statt 100 erhalten.

2) 0,831 Gramm hinterliessen einen Rückstand von 0,466 Gramm. Es wurden somit 100,137 statt 100 erhalten.

3) 1,234 Gramm lieferten 0,693 Gramm Aetzkalk, d. h. 56,158 Procent, was 100,137 des in dem analysirten Mineral wirklich enthaltenen Kalkes entspricht.

Fehler der drei Untersuchungen im Mittel = +0,27 Procent.

Die Ergebnisse der drei ersten Untersuchungen, welche mit den von Fritzsche erhaltenen übereinstimmen, berechtigen uns auch bei den mineralogischen Analysen der Dolomite den Kalk direct als Oxyd zu bestimmen. Der Grund der verschiedenen Richtung des Fehlers, welchen man begeht, je nachdem man den oxalsauren Kalk oder krystallisirten kohlensauren Kalk in Aetzkalk verwandelt, ist so handgreiflich, dass er nicht erklärt zu werden braucht.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung der Dolomite habe ich constatiren können, dass es, um die Genauigkeit zu erreichen, welche bei Mineralanalysen erfordert wird, durchaus nothwendig ist, den bei der ersten Fällung erhaltenen oxalsauren Kalk nochmals zu lösen und den Kalk auf's Neue abzuscheiden, indem man der Lösung Ammoniak und oxalsaures Ammoniak zusetzt. Fresenius hat durch neuerdings angestellte Versuche evident nachgewiesen, dass bei der Trennung des Kalks von der Magnesia zugleich mit dem oxalsauren Kalk sich immer Magnesia als oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammon-Magnesia abscheidet. *)

Bei der Analyse zweier Dolomite von Traversella ist es mir vorgekommen, dass der Unterschied zwischen der genauen Bestimmung der kohlensauren Magnesia und des kohlensauren Kalks und der ungenauen, d. h. der auf eine einzige Fällung begründeten, sich für den kohlensauren Kalk auf +0,62 Procent; für die kohlensaure Magnesia auf —0,78 Procent belaufen kann.

Diese Differenz kann sicherlich bei keiner Mineralanalyse ausser Acht gelassen werden, und noch weit weniger bei denen, die dazu dienen sollen, den Einfluss zu studiren, welchen wechselnde Gehalte an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia auf die Grösse der Krystallwinkel ausüben.

*) Zur Trennung des Kalks von der Magnesia. Diese Zeitschrift. 7. Jahrg. S. 311. — Ich fühle mich verpflichtet Hrn. Prof. Fresenius meinen Dank dafür auszusprechen, dass er die Freundlichkeit gehabt hat, mir diese seine Arbeit mitzutheilen, ehe sie veröffentlicht wurde.