

serstoffsäure auf, doch giebt sie diese beim Glühen wieder von sich.

XLVI. Kohle.

Bestimmung der Kohle. — Die quantitative Bestimmung der Kohle kann auf mehrfache Weise geschehen; es richtet sich dies nach dem Zustande, in welchem sie sich in einer Substanz befindet. Wenn die Kohle nur mechanisch mit andern Substanzen verbunden, oder in einem leicht verbrennbaren Zustande darin enthalten ist, so hat man manchmal nur nöthig, die Substanz beim Zutritt der Luft zu glühen, wodurch die Kohle verbrennt. Die Menge derselben wird auf diese Weise durch den Verlust bestimmt; doch darf dies nur dann geschehen, wenn keine andere flüchtige Substanzen zugleich vorhanden sind. Wenn dies aber der Fall ist, so kann die Menge der Kohle nicht durch den Glühverlust bestimmt werden. Man hat versucht, solche Substanzen in einer kleinen Retorte beim Ausschluss der Luft zu erhitzen, um die flüchtigen Bestandtheile zu verjagen; es wurde dann die Menge derselben durch den Gewichtsverlust bestimmt. Hierauf glühte man die Substanz beim Zutritt der Luft, um auch die Kohle zu verbrennen, und durch den zweiten Gewichtsverlust die Menge derselben zu finden. Diese Methode giebt jedoch Resultate, die nicht genau sind, und sich in vielen Fällen nicht einmal der Wahrheit nähern, weil sehr oft die flüchtigen Bestandtheile mit der Kohle flüchtige Verbindungen bilden.

Um die Menge der Kohle in einer Substanz, zumal wenn noch flüchtige Stoffe zugegen sind, zu bestimmen, verfährt man gewöhnlich auf die Weise, dass man die Kohle zu Kohlensäure oxydirt, und diese entweder dem Volum nach bestimmt, oder sie auch durch eine Kalilösung, oder durch Kalkwasser oder Barytwasser leitet, um aus dem Gewichte der kohlen-sauren Erden die Menge

der Kohle zu berechnen. Um die Kohle in Kohlensäure zu verwandeln, muß man verschiedene Methoden anwenden, die sich nach der mehr oder weniger innigen Verbindung der Kohle mit anderen Substanzen, und auch nach deren verschiedener Natur richten.

Die beste Methode, um die Kohle in einem kohlehaltigen Körper zu oxydiren, ist die, welche Gay-Lussac zuerst angegeben hat: Man glüht eine abgewogene Quantität davon in einem passenden Apparate mit einem großen Ueberschuß von Kupferoxyd; die Kohle reducirt das Oxyd, während sie selbst, wenn ein hinreichender Ueberschuß des Oxyds vorhanden ist, in Kohlensäure verwandelt wird. Enthält die zur Untersuchung angewandte Substanz noch andere Bestandtheile, welche das Kupferoxyd reduciren, so bekommt man gewöhnlich neben der Kohlensäure noch andere flüchtige Substanzen. Da es fast immer der Fall ist, daß sich neben der Kohle in kohlehaltigen Körpern, wenn sie durch Kupferoxyd zerlegt werden, zugleich auch Wasserstoff befindet, weshalb bei der Verbrennung mit Kupferoxyd neben der Kohlensäure auch Wasser gebildet wird, so soll die Beschreibung des zu dieser Operation passenden Apparats, und die Vorsichtsmaafsregeln, die dabei beobachtet werden müssen, in dem 53sten Abschnitte dieser Abtheilung, welcher von der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs und dessen Verbindungen handeln wird, umständlich beschrieben werden.

Statt des Kupferoxyds kann man in manchen Fällen auch Sauerstoffgas, oder chlorsaures Kali, in einigen Fällen auch salpetersaures Kali anwenden; es wird dadurch die Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Bei dem Gebrauche des chlorsauren Kali's wendet man in den meisten Fällen einen ähnlichen Apparat an, wie bei dem Gebrauche des Kupferoxyds. Das salpetersaure Kali wird hingegen häufig angewandt, besonders dann, wenn man Mengungen von Kohle mit andern brennbaren Substanzen, die zu techni-

schen Zwecken bereitet werden, quantitativ analysiren will. Man bestimmt in diesem Falle gewöhnlich die Menge der Säuren, die durch Oxydation der andern Substanzen gebildet werden, und welche sich mit dem Kali des salpetersauren Kali's verbinden; die ganze Menge der Kohlensäure oder der Kohle findet man dann durch den Verlust. Man kann indessen auch die Menge der entstehenden Kohlensäure bestimmen; ein Theil derselben verbindet sich mit dem Kali zu kohlen saurem Kali, ein anderer Theil derselben verflüchtigt sich als Kohlensäure.

Ist Kohle mit Substanzen verbunden, welche sich durch nicht oxydirende Säuren, wie z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen lassen, so erhält man bei einer solchen Behandlung die Kohle als unlöslichen Rückstand. Man sammelt sie dann auf einem gewogenen Filtrum, süßt sie aus, und trocknet sie; nach dem vollständigen Trocknen bestimmt man dann das Gewicht derselben. Es ist indessen schwer, pulverförmige Kohle in grösseren Quantitäten mit grosser Genauigkeit zu wägen; bei kleineren kann es indessen geschehen. Man muß aber nach dem Wägen nie unterlassen, die Kohle beim Zutritt der Luft zu verbrennen, um zu sehen, ob sie nicht noch fremdartige Stoffe als Asche hinterläßt, deren Gewicht man dann noch zu bestimmen, und von dem der Kohle abzuziehen hat. — Werden indessen die mit der Kohle verbundenen Substanzen unter Zersetzung von Wasser und Entwicklung von Wasserstoffgas in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist diese Methode durchaus nicht anwendbar, weil das entweichende Wasserstoffgas mit der Kohle flüchtige Substanzen bildet.

Trennung der Kohle in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Vorkommen der Kohle in bedeutender Menge in kieselsäurehaltigen Substanzen ist selten. Berzelius hat bei der Analyse des Pyroriths (*Afhandlingar, T. V. pag. 52.*), der einzigen von den bisher untersuchten, in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen

rehaltigen Verbindungen, welche eine bedeutende Menge von Kohle enthält, die Menge derselben durch den Verlust gefunden, den eine gewogene Menge beim Glühen an der Luft erlitt. Da aber in dieser Verbindung zugleich noch Wasser enthalten ist, so mußte eine andere gewogene Menge derselben in einer Retorte beim Ausschluß der Luft geglüht werden, um durch den Verlust die Menge des Wassers und anderer flüchtiger Theile zu bestimmen.

Wenn sehr geringe Mengen von kohlehaltigen Substanzen in kieselsauren Verbindungen vorkommen, wie dies bei denen der Fall zu sein pflegt, die viel Talkerde enthalten, so sind dieselben schwer mit Sicherheit zu bestimmen.

Trennung der Kohle vom Phosphor. — Mit Phosphor bildet die Kohle keine Verbindungen, die genau untersucht sind. Enthält Phosphor Kohle, so könnte man beide durch Erhitzen beim Ausschluß der Luft von einander trennen.

Trennung der Kohle vom Schwefel. — Die Verbindung des Schwefels mit Kohle haben Berzelius und Marcet (Schweigger's Jahrb., Bd. IX. S. 293.) auf die Weise untersucht, daß sie Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Eisenoxyd leiteten, das zum Glühen gebracht worden war. Es bildete sich Schwefeleisen und Kohlensäuregas, das über Quecksilber aufgefangen wurde; zugleich aber erzeugte sich auch etwas schweflichtsaures Gas, welches mit dem Kohlensäuregas zusammen erhalten wurde. Das Eisenoxyd wurde in eine Glasröhre gelegt, die während der Operation glühend erhalten wurde; die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs wurden höchst langsam und gleichförmig darüber geleitet. Dieses wurde auf folgende Art bewerkstelligt: Der Schwefelkohlenstoff wurde in eine kleine Retorte gethan und darin gewogen; hierauf verband man die Retorte luftdicht mit dem Theile der Glasröhre, welcher nicht glühte. Die Retorte erhitzte

man nun durch eine Lampe, welche man neben, nicht unter dieselbe setzte; durch die strahlende Wärme der Lampenflamme wurde eine hinlängliche Hitze erzeugt, so dafs ungefähr in jeder Minute nur eine Gasblase in die Glasglocke über Quecksilber aufstieg. Die strahlende Wärme des Ofens, in welchem die Glasröhre mit dem Eisenoxyd geglüht wurde, hielt man durch Eisenblech ab. — Nach Beendigung dieser Operation wurde das größtentheils in Schwefeleisen verwandelte Eisenoxyd sorgfältig mit Königswasser behandelt, und die Menge der entstandenen Schwefelsäure und des abgeschiedenen Schwefels bestimmt. — Um nun die Gasarten, welche in der Glocke über Quecksilber aufgefangen waren, von einander zu trennen, verfuhr man auf folgende Weise: Man füllte ein kleines Gläschen mit einer gewogenen Menge braunen Bleioxyds, und verband es mit Handschuhleder; darauf befestigte man es an einem geglühten feinen Eisendraht, und führte es in die Glocke durch das Quecksilber. Die schweflichte Säure oxydirte sich durch das braune Bleioxyd und bildete schwefelsaures Bleioxyd. Nach 12 Stunden wurde ein zweites Glas, mit Kalihydrat gefüllt, auf dieselbe Weise hineingebracht, um das Kohlensäuregas absorbiren zu lassen. Als nun nichts mehr absorbirt wurde, und nur noch die atmosphärische Luft, die vor dem Versuche sich in dem Apparate befand, in der Glasglocke enthalten war, wurden die Gläser gewogen, und aus der Zunahme des Gewichtes die Mengen der Schwefelsäure und der Kohlensäure gefunden; hierauf liefs sich nun leicht die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs bestimmen.

Hat man hingegen nur ein mechanisches Gemenge von Schwefel und Kohle quantitativ zu untersuchen, so geschieht dies am besten auf die Weise, dafs man eine gewogene Quantität beim Ausschluß der Luft langsam erhitzt; hierdurch wird der Schwefel verflüchtigt, während die Kohle zurückbleibt und dem Gewichte nach bestimmt

wird. Um den Zutritt der atmosphärischen Luft vollständig zu vermeiden, erhitzt man das Gemenge in einer Gasart, durch welche die Kohle nicht verändert wird. Am besten bedient man sich hierzu des Wasserstoffgases. Die Operation geschieht in einem solchen Apparat, wie S. 103. abgebildet ist. Man legt das Gemenge in die Glaskugel *g*, die darauf gewogen wird, und treibt den sich verflüchtigen Schwefel durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe völlig aus der Glasröhre. Nach vollständigem Erkalten wird die Glaskugel *g* wieder gewogen, wodurch sich die Menge der Kohle ergibt.

Will man die Menge des Schwefels nicht durch den Verlust, sondern unmittelbar finden, so oxydirt man ihn zu Schwefelsäure; diese wird dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt. Das Oxydiren des Schwefels bei einem Gemenge von Kohle und Schwefel geschieht am leichtesten, nach Gay-Lussac's Vorschlag (*Annales de Chimie, T. XVI. pag. 435.*), auf die Weise, daß man eine gewogene Quantität des Gemenges genau mit kohlen-saurem Kali, und darauf mit salpetersaurem Kali und Chlornatrium mengt, und dies Gemenge dem Feuer aussetzt. Man kann sich hierzu eines Platintiegels bedienen, da dieser hierdurch nicht angegriffen wird. Das Gemenge verbrennt ganz ruhig und wird weiß. Man löst den erkalteten Rückstand in Wasser auf, macht die Auflösung vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der entstehenden schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des Schwefels. — Die Zumischung von kohlen-saurem Kali ist nothwendig, damit sich kein Schwefel verflüchtigen kann; das Chlornatrium wird zugesetzt, um die Verbrennung minder heftig zu machen. Die Mengung geschieht so, daß auf einen Theil des Gemenges aus Schwefel und Kohle 4 Theile kohlen-saures Kali, 7 bis 8 Theile salpetersaures Kali und 16 Theile Chlornatrium kommen.

Auf diese Weise bestimmt man sehr leicht die quantitative Zusammensetzung des Schießpulvers. Die Menge des Salpeters findet man, wenn man eine gewogene Quantität davon mit Wasser behandelt; es wird dann die von dem Gemenge der Kohle und des Schwefels abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft. Um nun die Menge der Kohle zu bestimmen, trocknet man sorgfältig das Gemenge aus Kohle und Schwefel, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückgeblieben ist, und wägt es auf einem gewogenen Filtrum; hierauf nimmt man eine genau bestimmte Menge davon, und verfährt damit ganz auf die Weise, wie es vorhin angegeben ist. Einen andern Theil des Schießpulvers mengt man mit einer gleichen Menge von kohlsaurem Kali, mit einer gleichen Menge von salpetersaurem Kali, und mit einer vierfachen Menge von Chlornatrium zusammen, und verfährt auf die beschriebene Weise.

Trennung der Kohle von den Metallen und besonders vom Eisen. — Die Untersuchung der Verbindungen von Kohle mit Metallen ist oft mit den größten Schwierigkeiten verknüpft. Wir kennen nur sehr wenige solcher Verbindungen; die wichtigsten derselben sind unstreitig die Verbindungen der Kohle mit dem Eisen, wovon die Kenntnifs in technischer Hinsicht oft sehr wichtig werden kann. Durch Behandlung der kohlehaltigen Eisenarten mit verdünnten, nicht oxydirenden Säuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, erhält man dem Volum nach weniger Wasserstoffgas, als wenn man eine gleiche Menge von reinem Eisen mit Säuren behandelt; es verbindet sich im ersteren Fall ein Theil der Kohle mit Wasserstoff zu einem flüchtigen Oele, und es bleibt nach der Auflösung des Eisens lange nicht die ganze Menge der Kohle ungelöst zurück. Man könnte zwar die Menge der Kohle durch den Verlust finden, wenn man die Auflösung des kohlehaltigen Eisens in Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure behandelte, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd

zu verwandeln, und aus der erhaltenen Menge des Eisenoxyds die des Eisens berechnete. Sollten in diesem Fall in der Auflösung des Eisenoxyds, oder in dem durch die Säure nicht gelösten Rückstande noch kleine Mengen von Manganoxydul, Talkerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kieselsäure enthalten sein, so könnten diese in der Auflösung, oder bei der Analyse des an der Luft geglühten Rückstandes, nach Methoden quantitativ bestimmt werden, die im Vorhergehenden angegeben sind. Diese Stoffe sind als Mangan, Magnium, Schwefel, Phosphor und Kiesel im kohlehaltigen Eisen enthalten.

Da aber die Menge der Kohle im Eisen gewöhnlich sehr gering ist, so wird die quantitative Bestimmung derselben auf diese Weise höchst unsicher. Man hat daher, um die Menge der Kohle unmittelbar zu finden, mehrere Methoden vorgeschlagen; die zweckmäßigste ist die von Berzelius (dessen Lehrbuch, Uebersetzung von Wöhler, Bd. II. S. 383.), nach welcher man auf folgende Weise verfährt: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen, und legt diesen in ein Gefäß mit Wasser, welches durch eine Glasplatte gegen den Zutritt der Luft geschützt werden kann. Hierauf legt man das zur Untersuchung bestimmte gewogene Stück des kohlehaltigen Eisens auf das Chlorsilber. Das Chlorsilber wird durch das Eisen reducirt, welches sich dadurch in Eisenchlorür verwandelt und auflöst. Die Kohle bleibt auf dem zum Theil reducirten Silberkuchen liegen; sie kann leicht abgeschieden und auf einem gewogenen Filtrum gesammelt werden. Die Operation dauert lange Zeit, wenn das Stück Eisen dick ist. Man muß einen Ueberschuß von Chlorsilber, mehr als $5\frac{1}{3}$ Theile auf einen Theil Eisen, anwenden. Es ist hierbei nothwendig, den Zutritt der Luft abzuhalten, da durch Einwirkung derselben aus der Auflösung des Eisenchlorürs Eisenoxydhydrat abgeschieden und mit der Kohle gemengt werden kann. Wenn man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasser setzt, so ist dies

nicht zu befürchten, auch wird in diesem Falle die Operation beschleunigt; doch muß der Zusatz der Chlorwasserstoffsäure immer nur so gering sein, daß diese nicht auflösend auf das Eisen wirken kann. — Auf diese Weise können auch andere Metalle, außer Eisen, wenn dieselben nur das Silber aus dem Chlorsilber reduciren können, auf fremde Beimengungen untersucht werden, wobei diese leicht quantitativ bestimmt werden können.

Nach einer zweiten Methode von Berzelius behandelt man eine gewogene Menge des kohlehaltigen Eisens in einem solchen Apparate, wie S. 97. abgebildet worden ist, mit trockenem Chlorgas. Man bringt das Eisen zum Glühen, und sucht das entstehende Eisenchlorid aus der Kugel zu sublimiren; es bleibt die Kohle zurück und kann dem Gewichte nach bestimmt werden. Hierbei muß man vermeiden, daß neben dem Chlorgas etwas Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über das glühende Eisen streicht, weil dadurch Kohle als Kohlenoxydgas oder Kohlensäuregas leicht verflüchtigt werden kann.

Da es indessen oft schwer ist, das Chlorgas ganz frei davon zu erhalten, so kann man sich vielleicht mit größerem Vortheile des Broms bedienen; man müßte dann eine gewogene Menge des zu untersuchenden kohlehaltigen Eisens in ein Gefäß legen, mit Wasser übergießen und Brom hinzufügen. Es bildet sich hierdurch Eisenbromid, und die Kohle bleibt zurück; sie kann von der Auflösung abfiltrirt und auf einem gewogenen Filtrum getrocknet werden. Es ist dann aber nothwendig, das Eisen zu pulvern oder wenigstens in kleinere Stücke zu zerschlagen. — Statt des Chlors oder des Broms kann man auch das Jod auf dieselbe Weise wie das Brom anwenden.

Eine andere Methode, die Berzelius vorschlägt, ist die, das kohlehaltige Eisen bis zum Glühen zu erhitzen, während man einen Strom von Sauerstoffgas langsam darüber leitet. Das Eisen verwandelt sich in Oxyd-Oxydul, und die Kohle in Kohlensäuregas, welches man vorsich-

tig durch Kalkwasser oder Barytwasser so lange strömen läßt, bis dies nicht mehr dadurch getrübt wird. Aus der Menge der erhaltenen kohle-sauren Erden berechnet man dann die Menge der Kohle.

Berzelius hat noch eine vierte Methode vorgeschlagen, um die Kohle in einem kohlehaltigen Eisen zu bestimmen (Poggendorff's Annal., Bd. XXVII. S. 121.). Das Eisen wird, nachdem es, wenn es möglich ist, in Feilspähne verwandelt worden ist, mit Wasser übergossen, und dieses in kleinen Portionen mit Salpetersäure vermischt, welche rein von Chlorwasserstoffsäure und salpêtrichter Säure sein muß. Die Verhältnisse zwischen Wasser und Salpetersäure sind gleichgültig; die Operation geht leichter, wenn die Menge des Wassers nicht zu groß ist. Das Gemenge erwärmt sich und kann ohne Schaden bis auf $+50^{\circ}$ steigen; die Lösung geht dabei desto rascher vor sich. Sobald die Säure gesättigt ist, beginnt die Lösung, wenn man auch das Umschütteln fortsetzt, bei fernerm Zusatz von Säure zu erkalten. Wenn die Lösung ziemlich concentrirt ist, gießt man sie ab, und behandelt den Rückstand aufs Neue mit einem Gemenge von Salpetersäure und Wasser. Man muß indessen die Eisenfeilspähne nicht zu lange, z. B. nicht 5 bis 6 Stunden, mit der gesättigten Lösung stehen lassen, denn sonst erhält man eine blaue zusammengebackene Masse, auf die ein neuer Zusatz von Säure nur langsam einwirkt. Die Säure färbt sich während der Operation trübe gelblich, und die Flüssigkeit, in welcher fein zertheilte Kohle schwebt, wird, wenn diese sich abgesetzt hat, blafsgrau. Während der Operation entwickelt sich kein Gas. Es wird salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Eisenoxydul gebildet, und die Kohle nebst fremden Legirungen, welche im Eisen enthalten sein könnten, so wie Kieselsäure, wenn das Eisen Kiesel enthält, bleiben zurück. Die Auflösung geht sehr schnell vor sich, wenn die Eisenfeilspähne stets umgerührt werden. Nachdem die Auflösung einmal bewerk-

stellt ist, kann sie recht stark erhitzt werden, fast bis zur Siedhitze, ohne daß sich Eisenoxyd bildet und Stickstoffoxydgas entwickelt wird. — Die Auflösung, nachdem die ungelösten Stoffe von ihr getrennt worden sind, wird darauf mit Salpetersäure gekocht, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln.

Berthier (*Annales des Mines, 3me série, T. III, pag. 209.*) hat außer diesen Methoden noch eine andere angegeben, welche den Vortheil hat, daß man durch sie den Kohlengehalt im Eisen auch dann noch mit Sicherheit bestimmen kann, wenn dasselbe Kiesel enthält; in welchem Falle man, nach Berthier, den Kohlengehalt zu gering erhält, wenn man sich der Analyse vermittelst Chlor, Brom oder Jod bedient. Diese Methode besteht darin, daß das Eisen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird, indem man es beständig befeuchtet erhält, und daß das gebildete Oxyd durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, wobei die Kohle und die gebildete Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Wenn man mit nicht sehr großen Mengen in ziemlich großen Gefäßen arbeitet, so findet keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung statt, und es ist keine Entwicklung von Wasserstoffgas zu bemerken, so daß das Eisen und der Kiesel sich nur auf Kosten der atmosphärischen Luft, und nicht auf Kosten des Wassers oxydiren. Die Erfahrung hat auch bewiesen, daß man nach dieser Methode die größte Menge von Kohle aus dem Eisen erhält.

Zu der Operation sind acht Tage nöthig, wenn man mit ungefähr 10 Gramm des kohlehaltigen Eisens arbeitet; sie ist indessen desto schneller beendet, je feiner das Eisen gepulvert worden ist. Wenn das Eisen sehr spröde ist, wie das weiße Gußeisen und der gehärtete Stahl, so stößt man es in einem Mörser von Gußeisen; man sibt es, und reibt es in einem Agatmörser. Ist hingegen das Eisen mehr oder weniger geschmeidig, wie das graue Roheisen,

so verwandelt man es in Feilspähne, wozu man sich indessen einer sehr harten und feinen Feile bedienen muß. Man legt dann ungefähr 10 Gramm der Eisenfeile in eine weite Abdampfschale von Porcellan, befeuchtet sie mit Wasser, und läßt das Ganze ruhig stehen. Am andern Morgen findet man das Eisen mit einer großen Menge von Rost bedeckt; man befeuchtet es von neuem, zerreibt es, gießt Wasser hinzu, schlämmt das gebildete Eisenoxyd ab, und läßt das nicht oxydirte Eisen sich oxydiren, indem man Sorge trägt, es immer feucht zu erhalten. Wenn die Oxydation vollendet ist, so setzt man zu allen Flüssigkeiten und den Eisenoxydabsätzen Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafs, dampft Alles beinahe bis zur Trockniß ab, behandelt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht ihn aus. Es ist gut, denselben nach dem Trocknen beim Ausschluss der Luft zu erhitzen und dann zu wägen. Man glüht ihn darauf in einem kleinen Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange, bis alle Kohle verbrannt ist, und wägt den Rückstand; man findet dann die Menge der Kohle durch den Verlust. Der Rückstand ist Kieselsäure. Enthält diese Schuppen von Graphit, so kocht man sie mit einer Kalialösung, welche die Kieselsäure auflöst und den Graphit ungelöst zurückläßt.

Eine sehr kleine Menge einer Säure beschleunigt die Oxydation des Eisens durch die Luft sehr; da indessen dadurch etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, so entsteht ein kleiner Verlust an Kohle, und man muß sie daher nicht anwenden. Aber man kann zu dem Wasser, welches zum Anfeuchten des Eisens gebraucht wird, etwas Chlornatrium setzen, wodurch die Oxydation ohne die geringste Wasserstoffgasentwicklung beschleunigt wird.

Bei der Bestimmung des Kohlengehalts des Eisens muß durchaus berücksichtigt werden, in welchem Zustande sich die Kohle im Eisen befindet. In den grauen Arten des Roheisens ist, nach Karsten, ein Theil der Kohle chemisch mit dem Eisen zu Kohleneisen verbunden, ein

anderer Theil der Kohle aber als reine krystallinische Kohle, Graphit, mit dem Eisen nur mechanisch vereinigt. Man glaubte früher, daß der Graphit eine chemische Verbindung von wenigem Eisen mit vieler Kohle sei, doch ist jetzt durch Karsten ausgemacht, daß er aus reiner Kohle besteht. Um nun die Menge des Graphits in einem Roheisen auszumitteln, löst man, nach Karsten (dessen Handbuch der Eisenhüttenkunde, Th. I. S. 370.), eine gewogene Menge von diesem in Salpetersäure, zu welcher etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, auf. Der Rückstand enthält dann die krystallinische Kohle (Graphit) und eine extractivstoffartige Kohlenverbindung, die von der Kohle des Kohleneisens herrührt; auch findet man darin noch Kieselsäure und einige Oxyde, deren Metalle mit dem Eisen verbunden waren. Man übergießt den Rückstand mit einer Auflösung von reinem Kali, wodurch die extractivstoffartige Kohlenverbindung, und auch die Kieselsäure, wenn diese vorhanden ist, aufgelöst wird; der Graphit wird hingegen nicht davon angegriffen. Nach dem Aussüßen kann man den Rückstand noch mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um ihn vollkommen zu reinigen; er wird darauf ausgewaschen, getrocknet und gewogen. — Hat man nun durch Chlorsilber den ganzen Gehalt an Kohle in einem andern Theile des Eisens bestimmt, so braucht man nur die Menge des Graphits hiervon abzuziehen, um die Menge der Kohle zu erfahren, welche mit dem Eisen zu Kohleneisen chemisch verbunden war. Es ist hier indessen zu berücksichtigen, daß die durch Chlorsilber ausgeschiedene Kohle noch Kieselsäure und andere Substanzen enthalten kann, die quantitativ bestimmt, und vom Gewichte der Kohle abgezogen werden müssen.

Da in den kohlehaltigen Eisenarten die andern Bestandtheile in noch kleinerer Menge, als die Kohle, enthalten sind, und da es auch oft von Wichtigkeit sein kann, die Menge derselben genau zu wissen, so ist es

gut, zur Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile eine eigne Untersuchung zu unternehmen.

Der Gehalt an Schwefel ist, nach Karsten (dessen Eisenhüttenkunde, Th. I. S. 408.), auch bei dem rothbrüchigsten Eisen so unbedeutend, daß er, nach Oxydation des Eisens durch Königswasser, durch Auflösungen von Baryterdesalzen nicht mit Zuverlässigkeit ausgemittelt werden kann. Um daher den Gehalt an Schwefel zu bestimmen, ist es besser, das Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die ganze Schwefelmenge desselben als Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen. Zu dieser Untersuchung kann man eine Quantität von 5 Gramm Eisen anwenden, welche bis zur Größe eines Hirsekorns zerstückt wird. Man löst sie in einem solchen Apparate, wie S. 306. abgebildet ist, ohne Wärme dabei anzuwenden, langsam auf. In den Flaschen befindet sich eine metallische Auflösung, am besten Kupferchloridauflösung. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt bei sehr langsamer Entwicklung desselben schon in der ersten Flasche vollständig; es ist daher nicht nöthig, mehr als zwei Flaschen mit dem Apparate in Verbindung zu bringen. Es erfordern die Roheisenarten 10 bis 14 Tage, die Stahlarten 8 bis 10 Tage, und die Stabeisenarten 3 bis 4 Tage zur vollständigen Auflösung. Um das Schwefelwasserstoffgas, welches nach vollendeter Auflösung noch in der Entbindungsflasche enthalten sein könnte, vollständig von der metallischen Auflösung absorbiren zu lassen, vertreibt man es durch Kohlensäuregas auf die Weise, wie es S. 307. gezeigt worden ist, aus der Entbindungsflasche.

Um den Phosphorgehalt des kohlehaltigen Eisens zu bestimmen, löst man eine neue Menge desselben in Salpetersäure, und zwar in der Wärme, auf; es wird dadurch der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt. Man kann zwar, statt in Salpetersäure, das Eisen in Königswasser auflösen, doch ist dies weniger gut. Eine Quantität von

3 Gramm Eisen ist zu dieser Untersuchung hinreichend. Die Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und in derselben so stark wie möglich erhitzt. Die trockne Masse mengt man in einem Platintiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an kohlen-saurem Kali, und glüht sie hiermit. Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; hierin löst sich phosphorsaures Kali und das überschüssig zuge-setzte kohlen-saure Kali auf, während das Eisenoxyd un-gelöst zurückbleibt und abfiltrirt wird. Enthält nun die zur Untersuchung angewandte Eisenart Schwefel, so be-findet sich in der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit auch schwefelsaures Alkali. Bei Gegenwart von Mangan enthält die Auflösung auch mangansaures Kali; dies wird indessen durch längere Digestion zersetzt, und es scheiden sich braune Flocken von Manganoxyd ab. Die filtrirte Auflösung wird mit Salpetersäure vorsichtig übersättigt, und kann zur Abscheidung von aufgelöster Kieselsäure, wenn Kiesel in dem Eisen enthalten war, bis zur Trock-nifs abgedampft werden. Die trockne Masse wird mit Salpetersäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen, wovon die Kieselsäure ungelöst bleibt. Die Auflösung versetzt man mit Ammoniak, wodurch, bei Ge-genwart von Aluminium im Eisen, basisch phosphorsaure Thonerde gefällt wird. Die alkalische Flüssigkeit macht man hierauf durch Essigsäure sehr schwach sauer, und fällt die Phosphorsäure durch eine Auflösung von essig-saurem Bleioxyd. Das entstandene phosphorsaure Blei-oxyd wird auf die Weise behandelt, wie es S. 346. ge-zeigt worden ist. Man muß hierbei darauf Rücksicht nehmen, dafs bei Gegenwart von Schwefel in dem zur Untersuchung angewandten Eisen, neben dem phosphor-sauren Bleioxyd, auch schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden kann. Da man aber in diesem Fall schon durch einen andern Versuch die Menge des Schwefels bestimmt hat, so kann man leicht berechnen, wie viel schwefelsau-

res Bleioxyd hierbei gefällt wird, und diese Menge von der des erhaltenen phosphorsauren Bleioxyds abziehen. Bestimmt man daher die Menge des Bleioxyds, so weiß man, wie viel davon mit Schwefelsäure, und wie viel mit Phosphorsäure verbunden war.

Diese Methode, den geringen Gehalt an Phosphor im Eisen, oder vielmehr von Phosphorsäure in der salpetersauren Auflösung aufzufinden, ist der vorzuziehen, nach welcher die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt wird; hierbei kann man einen sehr geringen Gehalt an Phosphorsäure sehr leicht übersehen, wenn man das Ganze nicht hinlängliche Zeit mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hat digeriren lassen.

Sollte Chrom in dem zur Untersuchung angewandten kohlehaltigen Eisen enthalten sein, so kann die Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie die des Phosphors, bestimmt werden. Durch Glühen mit kohlensaurem Kali wird chromsaures Kali gebildet, das sich, wie das phosphorsaure Kali, im Wasser auflöst. Die fernere Behandlung ist die nämliche; man erhält chromsaures Bleioxyd, und wenn Phosphor zugleich zugegen ist, phosphorsaures Bleioxyd, das durch chromsaures Bleioxyd gelblich gefärbt ist. Nach dem Wägen behandelt man den Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch phosphorsaures Bleioxyd und Chlorblei ungelöst bleiben, während Chromoxyd aber aufgelöst wird; es wird dies aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak, gefällt.

Sollte das Eisen Vanadin enthalten, so schmilzt man es, nach Sefström (Poggendorff's Annalen, Bd. XXI. S. 47.), im zertheilten Zustande mit Salpeter, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches vanadinsaures Kali auflöst. Man fällt, nachdem die Flüssigkeit neutralisirt worden ist, die Vanadinsäure durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, bringt den Nieder-

schlag auf ein Filtrum und süßt ihn aus. Er enthält gewöhnlich noch Phosphorsäure, auch Thonerde und Zirconerde. Man übergießt ihn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, setzt etwas Alkohol hinzu, und stellt das Gemenge auf einige Stunden in eine Temperatur, die fast bis zum Sieden geht. Die blaue Lösung von chlorwasserstoffsauerm Vanadinoxyd und den übrigen Substanzen wird abgedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, um das Vanadinoxyd in Vanadinsäure zu verwandeln, die man mit kohlen-sauerm Kali sättigt; man dampft die Auflösung ab, und glüht die Salzmasse in einem Platintiegel, bis sie geschmolzen ist. Darauf löst man sie in möglichst wenigem Wasser, und legt ein Stück Chlorwasserstoff-Ammoniak in die Auflösung. Während dies sich löst, bildet sich vanadinsaures Ammoniak, welches niederfällt. Man bringt es auf ein Filtrum, wäscht es, zur Entfernung der Phosphorsäure, mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und nimmt dasselbe durch Weingeist fort. Das vanadinsaure Ammoniak wird durch Glühen in Vanadinsäure verwandelt, deren Gewicht bestimmt wird.

Der Gehalt an Kiesel im Eisen muß theils als Kieselsäure in dem Rückstande bei der Auflösung, theils in der sauren Auflösung selbst aufgesucht werden.

Ein Gehalt von Titan, der, wenn er vorkommen sollte, nur höchst gering sein wird, da sich das Titan nicht mit dem Eisen zu legiren scheint, kann auf keine andere Weise abgeschieden werden, als wenn man die salpetersaure Auflösung so behandelt, wie es S. 219. angegeben ist.

Um den Mangangehalt in den Eisenarten zu bestimmen, verfährt man mit der Auflösung des Eisens auf die Weise, wie es S. 68. gezeigt worden ist. Es ist bei der so sehr überwiegenden Menge des Eisenoxyds in der Auflösung nicht schwierig, selbst einen kleinen Mangangehalt genau zu bestimmen.

Bestimmung des Kohlenoxyds. — Von den Oxyden der Kohle hat man das Kohlenoxyd nur selten zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung desselben geschieht auf die Weise, daß man es durch Detonation mit Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandelt, und aus dem Volum, oder aus dem Gewichte dieses Gases, die Menge des Kohlenoxydgases berechnet. Hat man das Volum einer hinreichenden Quantität des zur Untersuchung angewandten Kohlenoxydgases über Quecksilber in einer graduirten Röhre, in welcher eine Verpuffung durch den elektrischen Funken geschehen kann, genau bestimmt, so bringt man, dem Volum nach, etwas mehr als halb so viel Sauerstoffgas hinzu, und leitet durch das Gasgemenge einen elektrischen Funken. War das Kohlenoxydgas sehr rein, so giebt ein Volum Kohlenoxydgas ein Volum Kohlensäuregas. War daher genau zu einem Volum Kohlenoxydgas ein halbes Volum Sauerstoffgas gesetzt worden, so beträgt das Volum des Gases nach der Detonation ein Volum. Um aber mit größerer Genauigkeit die Menge des entstandenen Kohlensäuregases zu erfahren, bestimmt man nach der Detonation zuerst das Volum des Gases; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, das sehr schwach benetzt worden ist, an einem dünnen eisernen Draht, wozu man gewöhnlich feinen geglühten eisernen Klaviersaitendraht nimmt, und bringt sie durch das Quecksilber in das Gas. Das Kohlensäuregas wird vom Kali absorbirt; in dem Maafse, daß hierdurch das Quecksilber höher in die Röhre steigt, schiebt man auch den Draht mit dem Kali höher in die Röhre, so daß dies sich immer über der Quecksilberfläche befindet. Wenn keine Absorption mehr statt findet, zieht man das Kali durch den Draht heraus, und bestimmt genau das Volum des übriggebliebenen Gases. Auf diese Weise findet man genau das Volum des Kohlensäuregases, wodurch man leicht die Menge des Kohlenoxydgases bestimmen kann. Das übriggebliebene Gas besteht, wenn das untersuchte

Kohlenoxydgas rein war, aus Sauerstoffgas, das immer in einem Ueberschufs hinzugesetzt werden muß. Was übrigens die Vorsichtsmaafsregeln betrifft, die bei diesem Versuche nicht vernachlässigt werden müssen, so sind es die, welche überhaupt bei der quantitativen Bestimmung der Gasarten beobachtet werden müssen, und welche in dem 53sten Abschnitt dieser Abtheilung, wo von der Analyse der meisten Gasarten die Rede sein wird, umständlich werden angegeben werden.

Bestimmung der Oxalsäure. — Die quantitative Bestimmung der zweiten Oxydationsstufe der Kohle, der Oxalsäure, geschieht am besten auf die Weise, dafs man sie durch eine Kalkerdeauflösung als oxalsäure Kalkerde fällt. Ist daher die Oxalsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so sättigt man die Auflösung so genau wie möglich durch Ammoniak und verdünnt sie mit Wasser. Hierauf setzt man zu derselben die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes, wozu sich in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorcalcium am besten eignet; die entstandene oxalsäure Kalkerde wird ausgestüfst. Man könnte wohl aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure berechnen; da es aber schwer hält, durch Trocknen das Wasser der oxalsauren Kalkerde vollständig zu vertreiben, und da es sehr unsicher ist, sie mit ihrem Wassergehalt zu bestimmen, so ist es am besten, die oxalsäure Kalkerde durch Glühen in kohlensaure Kalkerde zu verwandeln, und aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure zu bestimmen. Die Verwandlung der oxalsauren Kalkerde in kohlensaure geschieht auf die Weise, wie es S. 17. angegeben worden ist. — Man muß bei der Fällung der oxalsauren Kalkerde darauf sehen, dafs die Flüssigkeit nicht freies Ammoniak enthält, weil dann nach einiger Zeit beim Zutritt der Luft, aufser der oxalsauren Kalkerde, auch noch kohlensaure Kalkerde gefällt wird.

Die Bestimmung der Oxalsäure in den im Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen geschieht auf dieselbe Weise.

Hat

Hat man ein neutrales oxalsaures Salz zu untersuchen, so wird es blofs in Wasser aufgelöst und durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdosalzes gefällt. Hat man ein saures Salz, so wird die Auflösung desselben vorher mit Ammoniak genau gesättigt.

Da die neutralen oxalsauren Salze des Kali's und Natrons durch Glühen in neutrale kohlen saure Alkalien verwandelt werden, so kann man die Menge der Oxalsäure darin sehr leicht erfahren; man braucht nur eine gewogene Quantität davon zu glühen, und die Menge des entstandenen kohlen sauren Alkali's zu bestimmen, woraus sich dann die Menge der Oxalsäure und die des Krystallisationswassers leicht berechnen läfst.

In den in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen muß die Oxalsäure auf eine andere Weise bestimmt werden. Enthalten sie kein Wasser, so glüht man eine gewogene Menge davon beim Zutritt der Luft; es bleibt dann in einigen Fällen die Base allein zurück und wird ihrem Gewichte nach bestimmt. Der Verlust giebt die Menge der Oxalsäure an. Viele oxalsaure Metalloxyde werden indessen vollständig reducirt, wenn sie beim Ausschlufs der Luft geglüht werden.

Enthält indessen die oxalsaure Verbindung Wasser, und will man die Menge der Oxalsäure unmittelbar bestimmen, so kann man in den meisten Fällen das oxalsaure Salz dadurch zerlegen, dafs man es hinlängliche Zeit mit einer Auflösung von kohlen saurem Kali kocht. Wenn die Base mit der Kohlensäure eine unlösliche Verbindung bildet, so bleibt diese ungelöst zurück, während die Oxalsäure sich mit Kali verbindet und auflöst. Die Auflösung wird genau durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt, und die Oxalsäure durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdosalzes gefällt.

Bestimmung der Kohlensäure. — Die Bestimmung der dritten Oxydationsstufe der Kohle, der Kohlensäure, kommt sehr häufig vor; sie geschieht auf verschie-

dene Weise. Hat man Kohlensäure im gasförmigen Zustande, und will man die Menge derselben bestimmen, so mißt man zuerst in einer graduirten Glasröhre das Volum derselben genau über Quecksilber; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, die schwach befeuchtet worden ist, an einen geglühten Klaviersaitendraht von Eisen, und bringt sie durch das Quecksilber in die Röhre. Die Kohlensäure wird nun von dem Kali absorbiert; wenn keine Absorption mehr statt findet, zieht man den Draht mit dem Kali aus der Röhre, und bestimmt genau das Volum des nicht absorbierten Gases, wodurch sich das des Kohlensäuregases ergibt.

Ist hingegen das Kohlensäuregas in einer großen, nicht graduirten Glasglocke über Quecksilber enthalten, so legt man etwas Kalihydrat in ein kleines Gläschen, überbindet dies mit Handschuhleder, und schiebt es, wenn es genau gewogen worden ist, an einem geglühten eisernen Klaviersaitendraht befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke. Es wird die Kohlensäure langsam absorbiert; wenn nach längerer Zeit die Absorption aufgehört hat, zieht man das Gläschen mit dem Drahte aus der Glocke, reinigt es von den anhängenden Quecksilberkügelchen, und wägt es. Die Gewichtszunahme zeigt die Menge der absorbierten Kohlensäure an. — Es versteht sich, daß bei Anwendung dieser Methoden das Kohlensäuregas nicht mit solchen Gasarten gemengt sein darf, welche von dem Kalihydrat auch absorbiert werden.

Wenn die Kohlensäure in festen Substanzen enthalten ist, so richtet sich die quantitative Bestimmung derselben gewöhnlich darnach, ob sie sich durch Glühen leicht von den mit ihr verbundenen Basen trennen läßt oder nicht. Die meisten Verbindungen der Kohlensäure sind von der Art, daß sie beim Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die Kohlensäure vollständig verlieren. Es läßt sich daher in solchen Verbindungen die Menge der Kohlensäure sehr genau durch den

Glühverlust bestimmen, wenn nicht außer der Kohlensäure zugleich noch andere flüchtige Bestandtheile zugegen sind. In den Verbindungen der Kohlensäure mit allen eigentlichen Metalloxyden, so wie auch in denen mit der Talkerde, kann auf diese Weise der Gehalt an Kohlensäure bestimmt werden; es bleibt dann das Metalloxyd oder die Talkerde rein zurück. Wenn das Metalloxyd sehr leicht reducirbar ist, wie z. B. Bleioxyd, Cadmiumoxyd u. s. w., so geschieht das Glühen in einem gewogenen kleinen Porcellantiegel; ist dies hingegen nicht der Fall, so nimmt man dazu einen Platintiegel.

Einige kohlen-saure Verbindungen, die zwar beim Glühen ihren Gehalt an Kohlensäure leicht verlieren, deren Metalloxyde aber während dessen durch den Zutritt der Luft höher oxydirt werden, wie z. B. kohlen-saures Eisenoxydul, kohlen-saures Manganoxydul und kohlen-saures Kobaltoxyd, müssen auf eine andere Weise untersucht werden. Man kann sie in der Atmosphäre einer Gasart glühen, in welcher die Metalloxyde sich nicht höher oxydiren können. Hierzu eignen sich von den Gasarten, die man sich leicht verschaffen kann, nur Stickstoffgas und Kohlensäuregas, da die andern auf die Metalloxyde einwirken, und sie entweder reduciren, oder andere Verbindungen mit ihnen bilden. Da es mit Umständen verknüpft ist, einen Strom von Stickstoffgas über die gewogene Verbindung, während sie geglüht wird, zu leiten, so bedient man sich des Kohlensäuregases dazu, obgleich in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas die Kohlensäure durch Glühen schwerer aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, als in der Atmosphäre einer jeden andern Gasart.

Es wird zu dieser Operation ein Apparat angewandt, wie er S. 103. abgebildet ist. Die zu untersuchende Verbindung wägt man in der Glaskugel *g*, und verbindet sie mit einer Entbindungsflasche. In dieser wird ein Strom von Kohlensäuregas, aus Kreide und verdünnter Salpetersäure, oder auch aus verdünnter Schwefelsäure, entwickelt;

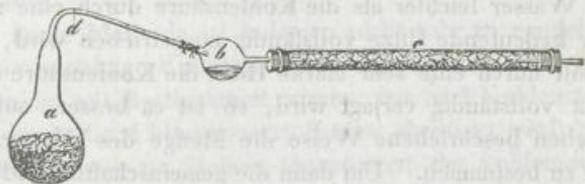
um dieses Gas zu trocknen, leitet man es durch eine Röhre, in welcher sich Chlorcalcium befindet. Wenn der ganze Apparat sich mit Kohlensäuregas angefüllt hat, bringt man nach und nach die Kugel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, und hält mit dem Glühen ziemlich lange an. Während des Erkaltens läßt man noch das Kohlensäuregas über die Verbindung streichen, und wägt sie dann in der Glaskugel. Der Gewichtsverlust, der durch das Glühen entstanden ist, zeigt den Gehalt an Kohlensäure in der zur Untersuchung angewandten Verbindung an. Es ist nothwendig, nach dem Wägen die Glaskugel noch einmal mit dem Apparate zu verbinden und von Neuem zu glühen, um zu sehen, ob die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, oder ob noch ein zweiter Gewichtsverlust entsteht. Endlich muß man die geglühte Verbindung mit etwas Wasser, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übergießen um zu sehen, ob auch hierdurch keine Entwicklung von Kohlensäuregas mehr entsteht. — Walmstedt (Schweigger's Jahrbuch, Band XXXV. S. 400.) hat sich zuerst dieser Methode bedient. — Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn neben den genannten Oxyden noch andere Basen mit Kohlensäure verbunden sind, was am häufigsten statt findet, da sie selten allein mit Kohlensäure verbunden vorkommen. Nur wenn kohlen-saure Kalkerde zugleich einen Bestandtheil der zu untersuchenden Verbindung ausmacht, darf diese Methode nicht angewandt werden, da durch Glühen mit der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die kohlen-saure Kalkerde lange nicht vollständig ihre Kohlensäure verliert.

Enthält eine kohlen-saure Verbindung, die ihren Gehalt an Kohlensäure durch's Glühen leicht verliert, zugleich noch Wasser, so muß nothwendig die Quantität desselben mit bestimmt werden. Man muß zu dem Ende die kohlen-saure Verbindung in einer kleinen Retorte, welche zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Ver-

bindung gewogen worden ist, glühen, das entweichende Wasser auffangen und wägen. Wenn man die Menge desselben von dem ganzen Gewichtsverlust, den die kohlen-saure Verbindung durch's Glühen erlitten hat, abzieht, so ergibt sich die Menge der Kohlensäure in der Verbindung.

Man verfährt hierbei am besten auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre, die von starkem Glase sein muß, eine Glaskugel, so daß daraus ein kleiner Kolben entsteht, der beistehende Figur *a* hat.

Wenn man das Gewicht desselben bestimmt hat, legt man so viel von der kohlen-sauren Verbindung in die Kugel, wie man zur Untersuchung anwenden will; hierauf wägt man das Ganze, und erfährt dadurch die Menge der Verbindung, die zum Versuche angewandt wird. Man zieht nun die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so daß dadurch die Form einer kleinen Retorte entsteht, wie die unten stehende Figur *a* zeigt. Diese wird darauf wieder gewogen, und



dann durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b* in Verbindung gesetzt; die Spitze der Vorlage *b* geht in eine kleine Glasröhre *c*, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Vorlage *b* und die Röhre *c* werden mit der Cautschuckröhre vor dem Versuche gewogen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel *a* längere Zeit hindurch durch eine Spirituslampe. Der

größte Theil des entweichenden Wassers sammelt sich in der Vorlage *b*; ein Theil davon wird als Dampf weiter geführt, und durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig absorbirt. Wenn die Glaskugel *a* von sehr starkem Glase ist, so kann man eine solche Hitze geben, daß die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze der Retorte bei *d* ab, weil ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze hängen bleibt, und wägt die Vorlage *b* mit der Röhre *c* und der Spitze, doch wartet man so lange damit, bis das schwerere Kohlensäuregas durch atmosphärische Luft verdrängt worden ist. Hierauf trocknet man die Spitze und wägt sie allein. Die Gewichtszunahme, welche die Vorlage *b* und die Röhre *c* erhalten haben, besteht, nach Abzug des Gewichts der getrockneten Spitze aus Wasser. Man wägt nun noch die Retorte *a*, und rechnet das Gewicht der Spitze hinzu. Durch den Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Wassers und der Kohlensäure gemeinschaftlich. Da nun die Menge des erhaltenen Wassers bekannt ist, so ergibt sich dadurch die Menge der Kohlensäure von selbst.

Da aus wasserhaltigen kohlen-sauren Verbindungen das Wasser leichter als die Kohlensäure durch eine nicht sehr bedeutende Hitze vollständig ausgetrieben wird, und da oft durch eine sehr starke Hitze die Kohlensäure doch nicht vollständig verjagt wird, so ist es besser, auf die so eben beschriebene Weise die Menge des Wassers allein zu bestimmen. Um dann die gemeinschaftliche Menge des Wassers und der Kohlensäure zu erfahren, glüht man eine gewogene Quantität der Verbindung im Platintiegel. Man kann auch die Menge der Kohlensäure für sich allein bestimmen; dies geschieht dann auf die Weise, wie es gleich weiter unten wird beschrieben werden.

In den Verbindungen der Kohlensäure mit den feuerbeständigen Alkalien, so wie mit der Baryterde, der Strontianerde, und selbst auch mit der Kalkerde, kann die Koh-

lensäure nicht durch Glühen verjagt werden; denn auch die kohlensaure Kalkerde verliert ihren Kohlensäuregehalt durch starkes Glühen im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht vollständig. Um in diesen Verbindungen den Gehalt an Kohlensäure zu bestimmen, verfährt man daher nach anderen Methoden, welche auch bei allen übrigen kohlensauren Verbindungen anwendbar sind.

Man kann die Menge der Kohlensäure in einer Verbindung auf die Weise finden, daß man das Volum des Kohlensäuregases bestimmt, welches aus einer gewogenen Menge derselben durch eine stärkere Säure ausgetrieben wird. Zu dem Ende bringt man in eine, mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasröhre, die über Quecksilber steht, etwas Chlorwasserstoffsäure, und läßt ein gewogenes kleines Stück der kohlensauren Verbindung durch das Quecksilber in die Röhre steigen, wo dann durch die Chlorwasserstoffsäure die Kohlensäure aus derselben ausgetrieben wird. Wenn das Volum der Kohlensäure sich nicht mehr vermehrt, bringt man die Oberfläche des Quecksilbers in der Glasröhre in die Ebene des Quecksilbers außerhalb der Glasröhre und mißt das Volum der Kohlensäure.

Diese Methode ist indessen nicht sehr zu empfehlen, da sie unrichtige Resultate geben kann. Man kann nämlich nicht mit Bestimmtheit wissen, wie viel Kohlensäuregas durch die Chlorwasserstoffsäure absorbiert wird; auch muß man mit zu kleinen Quantitäten der kohlensauren Verbindung arbeiten, so daß schon dadurch das Resultat unsicher werden kann.

Besser ist es daher eine grössere Menge der zu untersuchenden kohlensauren Verbindung in einer kleinen Entbindungsflasche durch eine stärkere Säure zu zersetzen. Man kann dazu eine Flasche wählen, wie sie z. B. S. 103. abgebildet ist. Nachdem man die Substanz in die Flasche gelegt hat, verbindet man letztere mit einer Röhre, welche

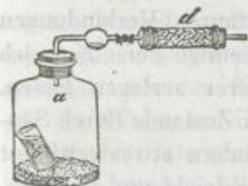
mit Chlorcalcium gefüllt ist, und diese durch eine gebogene Glasröhre mit einer Glocke oder einem großen Cylinder, der mit Quecksilber angefüllt, und damit gesperrt worden ist. Man zersetzt darauf die kohlen-saure Verbindung, indem man durch den Trichter, der einen sehr langen Hals haben muß, eine Säure gießt; das entweichende Kohlensäuregas sammelt sich in der Glocke oder dem Cylinder. Man hat darauf zu sehen, daß das Gas keinen zu starken Quecksilberdruck zu überwinden hat. Wenn die Zersetzung vollendet ist, so treibt man das Kohlensäuregas, welches in dem leeren Raume der Entbindungsflasche noch enthalten ist, auf die Weise in die Glocke oder den Cylinder, daß man dieselbe mit Wasser ganz anfüllt. Das erhaltene Kohlensäuregas wird nun, wenn der Cylinder graduirt ist, dem Volum nach, oder, wenn die Glocke nicht graduirt ist, dem Gewichte nach, nach den beiden Methoden bestimmt, die S. 450. angegeben worden sind.

Die Bestimmung der Kohlensäure in ihren Verbindungen geschieht gewöhnlich auch noch auf die Weise, daß man eine gewogene Menge derselben durch eine gewogene Menge einer Säure zersetzt, und nach vollständiger Zersetzung die entwichene Kohlensäure durch den Gewichtsverlust findet.

Um die quantitative Bestimmung der Kohlensäure auf diese Weise zu bewerkstelligen, braucht man nur auf einer Wage, welche bei einer etwas starken Belastung noch für kleine Gewichtsmengen empfindlich ist, in irgend einem Glase eine hinreichende Menge der Säure abzuwägen, die zur Zersetzung angewandt werden soll, und eine gewogene Menge der kohlen-sauren Verbindung hineinzubringen. Wenn man Sorge getragen hat, daß durch ein concaves Glas, welches über das Gefäß gelegt worden ist, Nichts durch's Versprützen hat verloren gehen können, so giebt nach vollständiger Zersetzung der Gewichtsunterschied die Menge der Kohlensäure an.

Es ist dies indessen keine Methode, die ein sehr genaues Resultat geben kann. Da es oft sehr lange dauert, bis die Zersetzung vollständig bewirkt worden ist, so kann sich leicht etwas von der zur Zersetzung angewandten Säure verflüchtigen; oder wenn diese schwer flüchtig, aber in einem verdünnten Zustande ist, so kann etwas vom Wasser derselben verdunsten. Einen noch größeren Verlust erhält man auf diese Weise, wenn man eine gelinde Wärme anwenden muß, um die Zersetzung zu bewirken, wie dies manchmal der Fall ist.

Um diesen Verlust ganz zu vermeiden, richtet man den Versuch auf folgende Weise ein: Man legt in eine Flasche *a*, die eine ziemlich weite Mündung hat, aber mit einem Korke verschlossen werden kann, eine abgewogene Menge der zur Untersuchung bestimmten kohlen-sauren Verbindung, und bringt dann zugleich durch die



Mündung ein kleines Gefäß *b* mit einer zur Zersetzung der Substanz hinreichenden Menge von Chlorwasserstoffsäure, oder einer andern Säure, welche aber noch nicht mit der kohlen-sauren Ver-

bindung in Berührung kommen darf. Dies geschieht am besten dadurch, daß man ein Stück einer Barometerröhre, die einen weiten Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, mit der Säure füllt, und das Ganze an die eine Wand der Flasche *a* lehnt. Die Flasche wird darauf mit einem Korke verschlossen, durch welchen eine Gasentbindungsröhre geht; die Gasentbindungsröhre ist durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Röhre *d*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, verbunden. Es wird nun das Ganze auf einer Wage, die bei einer ziemlich großen Belastung noch für sehr kleine Gewichte empfindlich ist, gewogen, oder vielmehr nur tarirt. Ist dies geschehen, so bewegt man die Flasche *a*, um das kleine Gefäß *b*, in welchem die Säure enthalten ist, umzuwer-

fen. Die Säure kommt dann mit der kohlensauren Verbindung in Berührung und bewirkt die Zersetzung derselben. Alles Wasser, das durch Verspritzung oder Verdampfung in anderen Apparaten verloren gehen könnte, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt. Wird die kohlensaure Verbindung schwer, und nur durch Mitwirkung von Wärme zersetzt, so kann man auch die Flasche *a* erwärmen, ohne einen Verlust befürchten zu dürfen. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so nimmt man vorsichtig auf kurze Zeit den Kork ab, damit das Kohlensäuregas, welches noch in der Flasche *a* enthalten ist, sich mit atmosphärischer Luft mengen, und durch diese ausgetrieben werden kann. Man verschließt dann wieder die Flasche und bestimmt, doch erst am andern Tage, das Gewicht derselben. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der entwichenen Kohlensäure an.

Bei der Zersetzung der kohlensauren Verbindungen durch Säuren ist zu bemerken, daß einige derselben sich leicht, andere hingegen weit schwerer zerlegen lassen. Manche werden erst im gepulverten Zustande durch Säuren, welche nicht zu concentrirt, sondern etwas verdünnt sein müssen, bei gelinder Erwärmung leicht und vollständig zersetzt. Zu diesen Verbindungen gehören besonders einige von denen, die in der Natur vorkommen, wie das kohlensaure Eisenoxydul (Spatheisenstein) und die Verbindung der kohlensauren Talkerde mit der kohlensauren Kalkerde (Bitterspath).

Will man eine Menge der Kohlensäure bestimmen, wenn dieselbe in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, so kann dies mittelst Fällung der Flüssigkeit durch die Auflösung eines Kalkerdosalzes als kohlensaure Kalkerde bewirkt werden. Es kann dies geschehen, sowohl wenn die Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst ist, als auch, wenn dieselbe an Alkalien gebunden ist, und mit diesen einfach, anderthalbfach oder zweifach kohlensaure Salze bildet. Man setzt zu der Auflösung eine Auflösung von

Chlorcalcium, und dann noch freies Ammoniak, wenn freie Kohlensäure, oder anderthalbfach, oder zweifach kohlensaure alkalische Salze darin enthalten sind; der Zusatz von Ammoniak ist unnöthig, wenn man bestimmt weiß, daß die Auflösung nur einfach kohlensaure Salze enthält. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, wird er filtrirt, und zwar, wenn Ammoniak hinzugesetzt worden war, gegen den Zutritt der Luft geschützt. Beim Auswaschen des Niederschlags der kohlensaure Kalkerde tritt der unangenehme Umstand ein, daß man nicht gehörig wissen kann, wann das Ausstüßen vollendet ist, da die kohlensaure Kalkerde nicht durchaus unlöslich im Wasser ist. Man thut daher am besten, so lange auszustüßen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit kein Chlorsilber mehr in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, zu welcher man etwas freie Salpetersäure hinzugefügt hat. — Die kohlensaure Kalkerde wird darauf, wenn das Gewicht derselben bestimmt werden soll, aus welchem das der Kohlensäure berechnet werden kann, auf die Weise behandelt, wie es S. 17. gezeigt wurde.

Enthält die Auflösung, in welcher die Kohlensäure bestimmt werden soll, Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder andere Säuren, welche mit der Kalkerde schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen bilden, so werden diese mit der kohlensauren Kalkerde gemeinschaftlich niedergeschlagen. Ist außer Kohlensäure nur Schwefelsäure in der Auflösung, so thut man wohl, zur Fällung, statt einer Auflösung von Chlorcalcium, sich des Chlorbaryums zu bedienen. Die kohlensaure Baryterde ist zwar auch nicht unlöslich im Wasser; man braucht indessen auch nur so lange auszustüßen, bis daß in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Chlor mehr zu entdecken ist. Nach Wägung des Niederschlags behandelt man ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei die schwefelsaure Baryterde ungelöst bleibt, deren Gewicht bestimmt wird. Aus dem Verluste findet sich das der kohlensauren Baryterde.