

1 Grm. feingeriebene lichtblaue Garschlacke von Sayn, mit Salzsäure zersetzt und mit Zink behandelt, forderte 0,5 CC. Chamäleon = 0,116 CC. Normalkleesäure = 0,00835 Grm. = 0,835 Proc. Eisenoxydul.

Dies ist ein gesunder Hochofenabgang.

Die Eisenanalyse lässt sich sehr zweckmässig auf das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak zurückführen.

392 dieses Salzse enthalten 56 Eisen, welches genau der siebente Theil vom Ganzen ist.

Man wägt das Eisenerz ab, löst, reducirt mit Zink und bestimmt mit Chamäleon = A CC. Den Titre nimmt man mit 1 Grm. Salz = MCC . So oft M in A enthalten ist, so viel Grammen des Eisensalzes werden durch die verbrauchten Cubikcentimeter A angezeigt. Davon der siebente Theil ist Eisen.

Das Eisen mit $\frac{10}{7}$ multiplicirt giebt Eisenoxyd.

Hat man 1 Gramm Eisenerz abgewogen, so giebt $\frac{A}{7M}$ das Eisen in Grammen, $\frac{100 A}{7 M}$ das Eisen in Procenten.

Sechstes Capitel.

Braunsteinanalyse.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1Pr. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
59) Manganhyperoxyd	$Mn O_2$	43,57	4,357 Grm.	0,04357 Grm.
60) Freier Sauerstoff	O	8	0,8 "	0,008 "

2) Eisentitre.

2 Atom Eisenoxydul zersetzen 1 Atom $Mn O_2$, also 56 Eisen = 43,57 Manganhyperoxyd.

Metallisches Eisen $\times 0,778$ = Manganhyperoxyd.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\frac{9}{9}$ = Manganhyperoxyd.

Die Analyse des Braunsteins ist in neuerer Zeit ein Gegenstand

von grosser Bedeutung geworden. Aus hiesiger Gegend, besonders von der Lahn, werden jedes Jahr Hunderttausende von Zentnern theils nach England exportirt, theils jetzt in die zollvereinlichen chemischen Fabriken abgesetzt. Da Coblenz ein natürlicher Stapelplatz des nassanischen Braunsteins ist, und alle Braunsteine nach Analyse verkauft werden, so laufen hier jedes Jahr mehrre hundert Muster zur quantitativen Bestimmung ein. Da dieser Gegenstand ein rein technisches Interesse hat, so sei es mir gestattet, die dabei vorkommenden Arbeiten genauer zu beschreiben. Das nächste, was zu einer Braunsteinanalyse gehört, ist das richtige Ziehen der Probe. Es ist nicht damit gethan, dass man von einem grossen Haufen hier und dort einige Stücke herausnimmt und dem Chemiker einen Sack voll solcher Stücke zuschickt. Nähme der Analytiker aus diesem Sacke ein Stück heraus, so würde er den Gehalt dieses Stückes, aber nicht den durchschnittlichen Gehalt des ganzen Haufens finden. Um dies zu erreichen wird der Haufen nach zwei sich rechtwinklig kreuzenden Richtungen mit einem Spaten durchstochen, und alle 5 oder 10 Spaten ein Spaten voll zur Seite auf einen festen Boden hingeschüttet. Diese Menge, welche selbst einen kleinen Haufen ausmacht, wird mit einem Hammer zu gleich grossen Stücken von dem Umfange einer Wallnuss zerschlagen, und diese untereinander geschaufelt. Daraus werden einige Spaten voll herausgenommen und in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, nach inniger Mischung etwa eine Handvoll davon herausgenommen und in dem gereinigten Mörser zu feinen Körnern, etwa wie Schiesspulver, zerstoßen. Gesiebt wird niemals, weil alsdann der Mulm vorzugsweise durchfallen würde. Von diesem groben Pulver erhält der Chemiker 1 oder 2 Unzen. Er hat nun zuerst eine zu wenigstens zwei Analysen mehr als genügende Menge herauszunehmen und im Achat- oder Porcellanmörser sehr fein reiben zu lassen. Hierauf kommt Alles an, denn ein Braunsteinmuster, welches gröbliche Stücke enthält, lässt sich nicht ganz aufschliessen. Es bleiben immer schwarze Körner am Boden des Glases liegen, und die Gasentwicklung mit Kleesäure hört nach langer Zeit nicht auf, oder kann durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden. Von der ungenügenden Vertheilung des Pulvers kommen sehr viele Differenzen bei wiederholten Analysen her.

Das Pulver muss nun, da der Braunstein meist unter freiem Himmel aufbewahrt wird, getrocknet werden. Dies ist einer der streitigen Punkte zwischen dem Braunsteingrubenbesitzer und dem Chemiker. Da der Erste ein Interesse daran hat, den möglichst höchsten Procentgehalt herauszubringen, so verlangt er ein scharfes Austrocknen auf offenem Feuer, und man ist mit dieser Operation so weit gegangen, dass man den Braunstein bis fast zum Glühen erhitzt hat. Da aber der meiste Braunstein auch Manganoxydhydrat oder Manganit enthält, welcher die Formel $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ hat, worin das Wasser 10,11 Proc. ausmacht, so verliert auch dieses Oxyd sein Wasser, und der Braunstein erscheint

stärker als er ist. Verliert der Braunstein 10 Proc. Wasser durch Trocknen, so erhält der Käufer von dem Gehalte, als ihn die Analyse angiebt, nur 90 Pfund statt 100. Die hiesigen Braunsteine verlieren, wenn sie bereits das hygroskopische Wasser verloren haben, noch 7 bis 8 Proc. an Gewicht, wenn man sie in Porzellanschalen auf freiem Feuer trocknet. Es zeigt sich dabei ein eigentliches Aufwallen des Pulvers, wie beim Brennen der kohlensauren Magnesia. Offenbar ist es wider allen Fug und Recht, dem Braunstein vor der Analyse einen Wassergehalt zu entziehen, der ihm eigenthümlich ist, und der nicht von zufälligen Ereignissen wie Regen, Waschen herrührt, denn der Käufer bekommt dieses Wasser in jedem Falle zugewogen. Das sogenannte scharfe Austrocknen hat nun noch den Nachtheil, dass der so getrocknete Braunstein, in welchem durch den Verlust des Wassers alle Poren geöffnet sind, im höchsten Grade hygroskopisch ist, so dass ein sicheres Auswiegen gar nicht mehr möglich ist. Ein solcher rasch gewogener Braunstein zieht auf der Wage in wenigen Minuten so viel Wasser an, dass die Seite der Wage, wo der Braunstein liegt, zum Heruntersinken und Aufschlagen kommt, und man kann nicht wissen, wie viel er schon vor dem Einstehen der Wage angezogen hatte. Es kommt deshalb zunächst auf ein richtiges und gleichmässiges Austrocknen der Probe an.

Fresenius hat über diesen Gegenstand eine besondere Untersuchung angestellt, und die Resultate derselben in einem Circular an die Käufer und Verkäufer von Braunstein unter dem 18. November 1854 mitgetheilt.

100 Thle. lufttrockener Braunstein, welcher in diesem Zustande, nach der Methode des Verfassers selbst analysirt, 65,536 Proc. Mn O_2 zeigte, verloren

getrocknet bei	nach Stunden	Wasser	zeigte analysirt Proc. Mn O_2
100° C.	3	3,20	67,01
110° „	1 $\frac{1}{4}$	3,36	67,81
140° „	1 $\frac{1}{2}$	4,24	68,44
180° „	1 $\frac{1}{2}$	5,22	69,15
200° „	1	5,77	69,54
220° „	1 $\frac{1}{2}$	6,16	69,83
240—250°	Das Gewicht blieb constant.		

Durch Glühen gab der Braunstein, ausser dem entweichenden Sauerstoff, noch 1,08 Proc. Wasser ab. Aus diesen Thatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Temperatur, bei welcher der Braunstein getrocknet wird,

und ebenso die Dauer des Trocknens sind von Einfluss auf den Wassergehalt desselben, und es führt somit jedes Trocknen des Braunsteins zu einem festen Ziele, wenn es bei einer bestimmten Temperatur geschieht und so lange fortgesetzt wird, bis bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2) Der Unterschied im Hyperoxydgehalt, welchen ein bei 100° C. getrockneter Braunstein gegenüber einem bei 220 — 250° getrockneten zeigt, beträgt etwa 3 Proc. Dieser Ausspruch bedarf einer Erläuterung. Wenn die Braunsteine reines Hyperoxyd und Wasser enthalten, so würde durch den Verlust von 6 Proc. Wasser der Braunsteingehalt auch um 6 Proc. steigen. Nun enthalten aber die meisten rheinischen Braunsteine und viele andere neben dem reinen Hyperoxyd auch niedere Oxydationsstufen, z. B. Manganit von der Formel $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, dessen Atomgewicht 79,14 ist. Dieser Manganit kann ebenfalls, um auf Oxydul zurückzugehen, 1 Atom Sauerstoff abgeben, folglich ist 79,14 Theile Manganit = 43,57 Theilen Manganhyperoxyd, oder 100 Manganit sind = 55 Pyrolusit. Der Manganit enthält nun 10 Proc. Wasser; entzieht man dies durch Austrocknen, so bleiben 90 wasserleeres Mn_2O_3 = 55 Pyrolusit, also 100 wasserleeres Mn_2O_3 = 60,1 Pyrolusit. Man sieht also hier, dass wenn der Manganit 10 Proc. Wasser verliert, sein scheinbarer Pyrolusitgehalt nur um 5 Proc. steigt.

Ganz damit übereinstimmend sind die Resultate von Fresenius, wo das verlorene Wasser 6,16 Proc. ausmachte, die Zunahmen an Hyperoxyd aber nur 2,82 Proc. betrugen.

Der Braunstein muss nun in jedem Falle, um ihn von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden, und ich glaube, dass 120° C. eine richtige Temperatur sei, wobei alles hygroskopische Wasser entfernt ist und die etwa vorhandenen Hydrate nicht zersetzt werden. Das Erwärmen in flüssigen Bädern ist eine sehr unangenehme Arbeit, die nicht einmal die Sicherheit giebt, dass der Körper wirklich die verlangte Temperatur erhalten habe. Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein in einer dicken metallenen Schale auf einer kleinen Weingeistflamme zu erhitzen und mit der Kugel des Thermometers selbst umzurühren. Sobald das Thermometer 110° C. erreicht hat, entferne ich vom Feuer, und rühre noch beständig um, wobei das Thermometer noch bis 120° C. steigt. Alsdann setze ich die Metallschale unter eine Glasglocke mit Chlorcalcium und lasse darin erkalten, ehe zum Auswiegen geschritten wird.

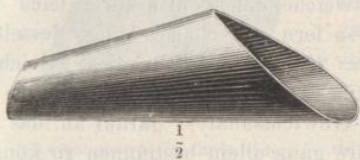
Diese Ansichten sind von Fresenius in einem zweiten Circulare an die Braunsteinverkäufer und Käufer, vom 27. Januar 1855, durch Versuche bestätigt worden. Er ging davon aus, dass der Braunstein das hygroskopisch vorhandene und durch Erwärmung verflüchtigte Wasser in der Luft wieder anziehen müsse, dagegen das chemisch gebundene Wasser nicht mehr anziehen könne, welchem Schlusse man nichts Gegründetes entgegensetzen kann. Hierbei fand er nun, dass ein bei 120° C.

getrockneter Braunstein seinen ganzen Verlust an Gewicht durch Stehen an der Luft wieder ergänzte, dagegen über 150° C. erhitzt, sich nicht mehr auf das frühere Gewicht stellte, demnach schon chemisch gebundenes Wasser verloren haben musste. Von 120° bis 150° C. war fast gar keine Gewichtsabnahme zu bemerken. Es dürfte deshalb das Austrocknen des Braunsteins bei 120° C. in Zukunft als Norm angenommen werden. Fresenius hat einen zweckmässigen Apparat angegeben, um diese Austrocknung zu bewirken. Er besteht aus einer 210^{mm} Durchmesser und 37^{mm} Dicke habenden gusseisernen Scheibe, welche 16 Pfund wiegt. Diese Scheibe kann durch Weingeist, Gas- oder Kohlenfeuer erwärmt werden. Es dürfte jedoch für eine einzelne Probe diese Austrocknung mehr Mühe und Zeitverlust veranlassen, als die Analyse selbst; aus welchem Grunde ich das stundenlange Erwärmen in dünner Schicht durch das schneller wirkende Umrühren mit der Kugel des Thermometers selbst ersetzt habe.

Das Auswägen geschieht nun rasch auf der bereits in Ordnung gebrachten und belasteten Wage. Um hier jede Gewichtszunahme während des Wägens zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, den getrockneten Braunstein in einem verschlossenen Glase auf der Wage ins Gleichgewicht zu bringen, dann eine beliebige Menge desselben in das zur Analyse bestimmte Glas auszuschütten und nun den Gewichtsverlust der ersten Flasche zu bestimmen. Dieses Verfahren ist allerdings sehr sicher, allein es hat den Nachtheil, dass zu jeder Analyse andere Mengen Braunstein kommen, und dass nun jede Analyse mit einer weitläufigen Rechnung geschlossen werden muss. Die Operation hört dadurch auf eine technische zu sein, welche möglichste Einfachheit und Gleichheit der einzelnen Operationen verlangt.

Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein auf einer guten Wage schnell

Fig. 88.



Wägeschiffchen.

und in einem Schiffchen aus Messingblech abzuwägen. Dasselbe ist ein schief abgestutzter hohler Kegel vom dünnsten glänzenden Messingblech, und wiegt, in einem besonderen Falle, $6\frac{1}{2}$ Grm. Vermöge seiner Gestalt kann man die darin liegende pulverförmige Probe leicht in

das Zersetzungsgläschen bringen ohne dass etwas von dem Pulver an den Wänden hängen bleibt.

Das spitze offene Ende, durch welches die Probe entleert wird, hat einen Durchmesser von ungefähr 10^{mm} ; und ist also eng genug, um in jedes Glas einzugehen. Die kegelförmige Gestalt des Schiffchens bedingt, dass die Oeffnung immer in die Mitte des Halses der Flasche kommt. Während des Wägens auf einer mit einer guten Arretirung versehenen Wage ist die Gewichtszunahme nicht bemerkbar, denn nach

geschehenem Entstehen der Zunge, bleibt die Wage noch eine Zeitlang stehen. Erst nach einigen Minuten senkt sich die Schale, auf welcher das Pulver liegt. Das genaue Abwägen geschieht mittelst eines sehr dünnen langstieligen Löffelchens aus Messing oder Argentan. Dieses Abwägen geht jeder Analyse voran, und wir hätten nun auf die eigentliche Analyse selbst zu kommen.

Es giebt so viele verschiedene Methoden, den Braunstein auf seinen Gehalt an Hyperoxyd auf gewichts- und maassanalytischem Wege zu prüfen, dass es wirklich schwer hält, darunter eine Wahl zu treffen. Die Gründe, welche bei dieser rein technischen Analyse leiten, sind wissenschaftlicher und praktischer Natur. Die wissenschaftlichen betreffen die Schärfe und Sicherheit der Methode, die praktischen die leichte Ausführbarkeit. So viele maassanalytischen Methoden auch angegeben worden sind, und eine wie grosse Vorliebe ich für diese Arbeiten habe, so will ich doch bekennen, dass ich mich Jahre lang nur der Fresenius-Will'schen Gewichtsanalyse bedient habe, und dass ich sie für gewöhnliche Techniker auch jetzt noch für die zweckmässigste halte. Ich will deshalb hier ausnahmsweise diejenige Modification dieser Operation beschreiben, deren ich mich zu mehr als tausend Analysen bedient habe.

Bekanntlich zersetzt sich das Manganhyperoxyd (Mn O_2) mit Klee- säure ($\text{C}_2 \text{O}_3 + 3 \text{ Aq}$) in der Art, dass 1 Atom Klee- säure aus dem Manganhyperoxyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt und in 2 Atom Kohlen- säure sich verwandelt, während das Hyperoxyd in Manganoxydul (Mn O) übergeht. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert, dass sich klee- saures Manganoxydul bildet, in welchem Falle man nur eine grössere Menge Klee- säure anwenden müsste, und bewirkt, dass die Zersetzung lebhafter vor sich gehe und sich rascher vollende. Da das Atom des Mangans 27,57 ist, so wiegt ein Atom Hyperoxyd $27,57 + 16 = 43,57$, und diese erzeugen 2 Atom Kohlensäure, welche 44 wiegen. Es ist also ganz nahe das Gewicht der entweichenden Kohlensäure gleich dem des zerstörten Hyperoxydes, und in so fern ein scharfes Maass desselben. Als man das Atom des Mangans = 28 annahm, war diese Gleichheit vollständig, indem nun Mn O_2 und 2 CO_2 gleichviel, nämlich 44 wogen. Es kommt deshalb bei der Gewichtsanalyse darauf an, das Ge- wicht der entweichenden Kohlensäure ganz allein bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke muss das entweichende kohlen- saure Gas voll- kommen ausgetrocknet werden. Dies geschieht in dem Fresenius- Will'schen Apparat durch Schwefelsäure, welche in dem einen der beiden Gläser enthalten ist. Ich habe jedoch gefunden, dass bei stür- mischer Entwicklung und starker Erhitzung der Flüssigkeit oft sichtbare Wasserdämpfe aus dem Apparat entweichen, welche durch das einmalige Durchstreichen durch eine nicht sehr hohe Schicht Säure, durchaus nicht entwässert waren. Ich hatte deshalb lange Zeit auf der Schwefelsäure- flasche noch ein kleines Chlorcalciumrohr angebracht, wodurch der Ap- parat dann noch etwas schwerer wurde. Da dies jedoch hinderlich war,

und der Apparat zu viel Raum einnahm, so habe ich zuletzt die hier beschriebene Modification eingeführt und bewährt gefunden.

Wägt man 2,97 Grm. Braunstein ab, so würden diese, wenn sie rein waren 3,00 Grm. Kohlensäure entwickeln. 300 Centigramme würden also 100 Proc. vorstellen, es sind demnach die Zahl der Centigramme Kohlensäure, durch 3 dividirt, gleich den Procenten an reinem Hyperoxyd.

Sobald die erste Portion Braunstein von 2,97 Grm. abgewogen ist, werfe man sie aus dem Schiffchen (Fig. 88) in die Flasche des Apparats Fig. 89, und wäge sogleich eine neue ab, die man zur Wiederholung im Schiffchen selbst lässt oder auf Glanzpapier absetzt. Man gebe dann etwa 30 — 40 CC. Wasser in die Flasche und giesse durch die mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure, wenn diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Es fließt deshalb eine gleiche Menge Schwefelsäure in die Flasche ab, und

Fig. 89.



Gewichtsanalyse von Braunstein.

die Bimssteinstücke sind vor jeder Operation mit unverdünnter Schwefelsäure getränkt. Wären etwa kohlensaure Erden in dem Braunstein enthalten, so werden diese durch die Schwefelsäure und die durch sie verursachte Erwärmung zer setzt und die Kohlensäure ausgetrieben. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug meiner Methode, dass sie den Fehler der kohlensauren Erden in jedem Falle und ohne besondere Prüfung beseitigt, während bei der reinen Fresenius'-Will'schen Methode nur neutrales klee saures Kali oder Natron zum Braunstein kommen, die kohlensauren Erden also gar nicht bemerkt, und wenn sie nicht vorher entfernt werden, als Hyperoxyd in das Resultat eingehen. Ich sauge nun die Flasche einmal leicht aus, für den Fall, dass sich Kohlensäure aus Erdsalzen entwickelt hätte. Zu diesem Zwecke ist eine Glasröhre durch den Stopfen angebracht, welche oben mit einem kleinen Stückchen einer vulcanisirten Kautschukröhre endigt, welches Röhrchen selbst mit einem Holzpflockchen geschlossen wird. Dieser Schluss ist hermetisch und dem Wachspfropf bei Weitem vorzuziehen. Diese Röhre reicht bis dicht über die Flüssigkeit oder auch hinein, wenn man will. Man entfernt den Holzpflock und saugt an der seitlich gebogenen Spitze des Austrocknungsrohrs. Man setzt das Holzpflockchen wieder auf, und bringt den Apparat auf die Wage. Daneben stellt man ein kleines oben enger werdendes Becherrchen von Messingblech

oder ein Stück einer Glasröhre, an die man, wenn der Boden geschmolzen ist, auf einem Ziegelsteine einen flachen Boden anstösst. In dieses Becherchen kommt die nöthige Menge krystallisirter Kleesäure. Da 1 Atom Manganhyperoxyd (= 43,57) gerade 1 Atom krystallisirte Kleesäure (= 63) zersetzt, so würden die nahezu 3 Grm. Braunstein, wenn sie reines Hyperoxyd wären, 4,3 Grm. Kleesäure erfordern. Da die meisten Braunsteine nicht weit von 60 Proc. Manganhyperoxyd kommen, so wägt man einmal 4 Grm. Kleesäure ab, schüttet sie in das Becherchen und macht sich eine Marke daran, oder schneidet den Rand, wenn es von Messing ist, so weit ab, dass es von den 4 Grm. Kleesäure gefüllt wird. Man hat alsdann ein bequemes Maass einer in jedem Falle mehr als genügenden Menge Kleesäure, worauf es doch ankommt. Dieses mit Kleesäure gefüllte Becherchen setzt man neben den Apparat, Fig. 87, auf die Wage und tarirt genau ab. Alsdann nimmt man den Apparat herunter, öffnet ihn mit der linken Hand, wirft mit der rechten den Inhalt des Becherchens in die Flasche, verschliesst dieselbe sogleich mit dem Kork und bringt das Becherchen, selbst mit einigen Resten Kleesäure, auf die Wage zurück.

Es beginnt nun sogleich eine lebhafte Gasentwicklung und die schwarze Probe des Gemenges geht ins Braune über und wird zuletzt rein braun. Am Boden der Flasche sieht man, ob noch unzersetzte Braunsteinkörnchen vorhanden sind. Man erwärmt, wenn die freiwillige Entwicklung nachgelassen hat, den Apparat auf einer kleinen Spiritusflamme, wodurch sogleich wieder Gasentwicklung eingeleitet wird. Diese Erwärmung ist nicht zu versäumen, da bei der ersten Operation oft 4 bis 6 Proc. Braunstein unzersetzt bleiben. Man setzt die Erwärmung so lange fort, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, was man sehr leicht von einem anfangenden Kochen unterscheiden kann. Damit bei dieser Operation der Kork keine Feuchtigkeit verliere, tränke ich ihn vorher mit geschmolzenem gelben Wachse, mit etwas Talg, was noch nebenbei den Vortheil hat, den Kork gegen die unvermeidliche Berührung mit Schwefelsäure zu schützen. Wenn die Zersetzung vollständig stattgefunden hat, was man an der ganz ruhigen Oberfläche der Flüssigkeit und dem rothen Ansehen der Bodenfläche erkennt, so saugt man die Luft aus, indem man vorher den Holzpfropf entfernt hat. Es wird dadurch die Kohlensäure, die in dem Luftraume enthalten ist, entfernt, und durch atmosphärische Luft, wie sie vor dem Versuche war, ersetzt. Ohne dieses Aussaugen macht man, je nach der Grösse des Apparats, einen Fehler von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Proc. zu wenig. Man lässt nun den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust aufs Genaueste. Die erhaltene Zahl durch 3 dividirt und das Comma um 2 Stellen zur Rechten gesetzt, giebt unmittelbar den Procentgehalt an reinem Manganhyperoxyd.

Es ist dies, nach meiner Erfahrung, die leichteste und sicherste Form der Gewichtsanalyse des Braunsteins. Der Apparat ist sehr leicht und

gerade stehend, die Absorption des Wassers durch die in den Bimssteinstücken enthaltene Schwefelsäure, welche vor jedem Versuche in denselben Zustand gesetzt wird, sehr vollständig. Chlorcalciumröhren genügen nicht, indem sie bei der Feuchtigkeit des heissen Gases leicht verwässern, und nur mühsam wieder in den *status quo ante* gebracht werden können. Die künstlichen, sehr leichten, aus einem Stücke geblasenen Glasapparate haben gar keinen praktischen Werth, weil man zwischen zwei Versuchen die entwässernde Schwefelsäure ausgiessen muss, um das untere Gefäss von dem übrigbleibenden Grand reinigen zu können. Dieses Ausgiessen der Schwefelsäure und Abputzen der Hälse ist eine so heillose Arbeit, dass man diese Apparate sehr bald wieder zur Seite legt. Wenn ein solcher Apparat wirklich förderlich soll angewendet werden können, so muss man 8 bis 10 Analysen mit demselben hintereinander machen können, ohne an ihm etwas wesentliches, als das Reinigen, vornehmen zu müssen, und dies bedingt immer, dass die Entwicklungsflasche leicht von dem übrigen Zubehör getrennt werden könne.

Von den übrigen Gewichtsanalysen, welche für den Braunstein empfohlen worden sind, ist die nach Fuchs mit metallischem Kupfer zu langsam fördernd, wenn auch sonst genau; jene mit Bestimmung des Gewichtsverlustes durch Glühen wegen der nöthigen Wasserbestimmung und der vielen Wägungen ganz unbrauchbar, wozu noch kommt, dass von einer sehr kleinen Zahl aufs Grosse geschlossen wird, jeder Fehler also bedeutend multiplicirt wird.

Die Braunsteinanalyse ist jedoch auch nach der beschriebenen Gewichtsmethode keine von den schärfsten analytischen Operationen. Die Gründe dieser Behauptung sind die, dass der Braunstein ein pulverförmiger Körper ist, dessen vollständige Aufschliessung von seiner Vertheilung wesentlich abhängt, dass er neben dem hygroskopischen Wasser häufig chemisch gebundenes enthält, welches leicht bei zu starker Erhitzung zum Theil mit jenem entweichen kann, und dass die harten Sorten desselben erst bei längerer Erwärmung sich vollständig aufschliessen, wobei der Apparat leicht Veränderungen im Gewicht erleiden kann. Der Gebrauch solcher Apparate, welche äusserlich grosse Glasflaschen darbieten, ist bei Wägungen immer misslich, wie ich schon bei der Kohlensäurebestimmung gezeigt habe. Gerade dieser Umstand ist ein wesentlicher Vorzug der Maassanalyse, dass eine Menge solcher störender Nebenumstände und Zufälligkeiten wegfallen. Ich hatte deshalb meine Bemühung schon lange auf die Anwendung eines passenden Titirverfahrens gerichtet, konnte aber bei Prüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Methode lange nicht zum Entschlusse kommen, weil sie mir alle etwas zu wünschen übrig liessen. Ich hatte mich darauf für die Anwendung der Kleesäure und des Chamäleons entschieden und dabei gleichbleibende Resultate erhalten. Die Zersetzung des Braunsteins geschieht durch bestimmte Mengen Kleesäure, und der nicht zersetzte

Theil der Kleesäure wird, nach Hempel, mit Chamäleon bestimmt.

Die Analyse.

Es dient dazu dieselbe Lösung der Kleesäure, welche in der Alkalimetrie angewendet wird, nämlich 1 Atom = 63 Grm. krystallisirte Kleesäure aufs Litre. Da sich Kleesäure und Manganhyperoxyd zu gleichen Atomen zersetzen, so stellt 1 CC. verbrauchte Normalkleesäure genau $\frac{1}{1000}$ Atom Manganhyperoxyd in Grammen dar. Auf 100 CC. Normalkleesäure, welche 6,3 Grm. enthalten, würde genau $\frac{1}{10}$ Atom Manganhyperoxyd = 4,357 Grm. kommen, und beide sich vollständig zersetzen. Wenn demnach die verbrauchten CC. Normalkleesäure direct Procente von MnO_2 vorstellen sollen, so muss man von der Braunsteinprobe 4,357 Grm. abwägen. Allein zu einer guten Analyse ist auch die Hälfte dieses Gewichtes oder 2,178 Grm. Braunstein hinreichend, und man hat dann nur die verbrauchten CC. Normalkleesäure doppelt zu nehmen, um die Procente zu erhalten. Die Operation führt sich alsdann in der folgenden Art aus.

Man wägt genau 2,178 Grm. des getrockneten feingepulverten Braunsteins ab und bringt ihn in eine passende Kochflasche, lässt aus der Quetschhahnbürette ungefähr 30 CC. Normalkleesäure zufließen,

Fig. 90.



Schwefelsäureflasche.

und giebt dann mit einer Pipette 4—5 CC. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Flasche bedeckt man lose mit einem Uhrglase oder Trichter und lässt das kohlensaure Gas feucht entweichen. Wenn die freiwillige Gasentwicklung bei öfterem Umschütteln nachlässt, bringt man sie durch Erwärmung wieder hervor und sieht, ob noch unzersetzter Braunstein am Boden liegt. In diesem Falle lässt man noch fernere 5 oder 10 CC. Normalkleesäure aus derselben Bürette hinzufliessen. Nimmt man von vorn herein sogleich 50 CC. Normalkleesäure, so hat

man, da diese 100 Proc. vorstellen, in jedem Falle genug. Nur muss man dann bei schwachen Braunsteinsorten unnöthig viel Kleesäure mit dem Chamäleon abmessen. Wenn die Gasentwicklung in der Wärme nachgelassen hat, giesst man mit befettetem Rande die trübe Flüssigkeit in ein 300 CC. haltendes Glas ab, giebt auf den Rest noch 2 bis 3 CC. Normalkleesäure und etwas Schwefelsäure, und erwärmt wieder, wobei

sich dann bei reinen Flüssigkeiten und grösserem Schwefelsäuregehalt noch einmal Gasentwicklung einstellt, welche in der ganzen Masse nicht mehr zu erregen war. In dieser Art wird der Braunstein vollständig aufgeschlossen. Die Kleesäure hat vor anderen Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, Zinnchlorür, den wesentlichen Vorzug, dass ihr Zersetzungsproduct gasförmig ist, wodurch es möglich wird, an dem Aufsteigen der Blasen die letzten Spuren der Entwicklung und die Vollendung der Aufschliessung zu erkennen. Sie hat aber auch noch den grossen Vortheil, dass sie gegen atmosphärischen Sauerstoff nicht empfindlich ist, wie das Eisen- und Zinnsalz, und dass fortgesetzte Erwärmung und längeres Stehen an der Luft die Resultate nicht ändert, was bei jenen wohl der Fall ist. Man kann eine angefangene Arbeit beliebig lange stehen lassen und mit demselben Resultate zuletzt beendigen.

Wenn der Braunstein ganz aufgeschlossen ist, spült man ihn mit Wasser in die 300 CC. Flasche, füllt diese bis an den Strich an und schüttelt tüchtig um. Es hängt nun davon ab, ob die Flüssigkeit braunroth oder nur weiss getrübt ist, ob man sogleich die unzersetzte Kleesäure abtitriren oder vorerst filtriren muss. Schlechte Braunsteinsorten scheiden eine grosse Menge Eisenoocker ab, welcher sich schwer absetzt. In diesem Falle nimmt man eine Filtration vor. Da man von dem Filtrat nur 100 oder 200 CC. braucht, so wird nicht alles filtrirt, auch nicht ausgewaschen, sondern die trübe Flüssigkeit ohne Weiteres auf ein gutes Sternfilter vom besten Papiere gebracht. Aus dem Filtrat nimmt man 100 CC. mit einer Pipette heraus oder misst sie in einem graduirten Cylinder ab, wenn die Flüssigkeit bei guten Sorten nur weisslich getrübt erscheint ohne Filtration, giesst sie dann in eine geräumige Flasche, giebt, ohne zu messen, noch etwa die doppelte Menge kaltes Wasser und noch etwas Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, und fügt nun aus der bis 0 gefüllten Gay-Lussac'schen Bürette das Chamäleon hinzu. Um hierbei gut beobachten zu können, kommt es auf einige nicht zu vernachlässigende Cautelen an:

Wenn eine manganoxydulhaltige Flüssigkeit, wie die vorliegende, mit Chamäleon, welches immer alkalisch ist, versetzt wird, so entsteht bald ein brauner Niederschlag oder eine Trübung, welche alles genaue Beobachten der Farbe verhindert. Dies kann nur durch eine bedeutende Verdünnung und einen starken Säuregehalt (Schwefel- oder Salzsäure) verhindert werden. Die Verdünnung und Ansäuerung ist erst dann genügend, wenn die ersten Tropfen Chamäleonflüssigkeit die Flüssigkeit rein rosenroth färben. Es ist zu bemerken, dass ein zu starker Gehalt von Salzsäure und bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit zu Chlorentwicklung Veranlassung geben kann, was natürlich zu vermeiden ist. Da das Chamäleon von seiner Bereitung her Chlorkalium enthält, so schützt auch die Anwendung von reiner Schwefelsäure nicht gegen die Wirkung der Salzsäure. Man wird deshalb immer auch die Nase zu Hilfe nehmen und die Operation nur dann für gut halten, wenn keine

Spur Chlor bemerkt worden ist, was übrigens sehr leicht zu treffen ist. Die ersten Tropfen Chamäleon färben die Flüssigkeit lebhaft roth, und diese Farbe bleibt eine zeitlang stehen. Sobald sie aber verschwindet, giebt man gleich Chamäleon nach, und nun nimmt das Verschwinden der Farbe an Schnelligkeit so zu, dass man fast beständig unter fortwährendem Umschütteln zutropfeln kann. Die anfänglich rein rosenrothe Färbung der Flüssigkeit geht bei concentrirten Flüssigkeiten anfänglich durch braunroth in braun, dann in gelbbraun, dann in gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende, wo die Farbe aus rosenroth unmittelbar ins Farblose geht, giebt man das Chamäleon nur tropfenweise zu, wenn die vorherige Farbe bereits verschwunden ist. Auf einmal aber verschwindet die Farbe nicht mehr, und ein leicht rosenrother Stich bleibt fest stehen. Hat er in dieser Periode der Operation nur eine halbe Minute gestanden, so ist die Arbeit als vollendet anzusehen, selbst wenn dieser Stich nach längerer Zeit verschwindet. Man notirt die verbrauchten CC. Chamäleon, und kann nun mit noch 100 CC. der Flüssigkeit dieselbe Bestimmung wiederholen. Sie stimmt damit immer auf $\frac{1}{10}$ CC., wenn nicht überstürzt worden ist. Die ganze Menge der Flüssigkeit (= 300 CC.) würde das Dreifache der zu 100 CC. verbrauchten Chamäleonmenge erfordert haben. Das Chamäleon selbst ist aber vorher auf die Normalkleesäure titirt.

Will man sich die Mühe geben, die Chamäleonflüssigkeit so zu stellen, dass sie gerade ein Multiplum der Normalkleesäure ist, z. B. das Fünffache oder Zehnfache im Volum, so hat man die verbrauchten CC. Chamäleon nur mit 5 oder 10 zu dividiren.

Man reducirt nun die verbrauchten CC. Chamäleon auf Normalkleesäure, zieht diese von der angewendeten Menge, die man erst jetzt ablesen kann, ab, und multiplicirt den Rest mit 2, wodurch man den Gehalt des Braunsteins an Manganhyperoxyd in Procenten erhält.

Dies Verfahren giebt sehr übereinstimmende Resultate. Die einzige Fehlerquelle, wenn man richtig getheilte Gefässe und Büretten hat, läge in der Unreinheit der Kleesäure. Vergleicht man, mit demselben Braunstein arbeitend, diese Methode mit der Fresenius-Will'schen, so kommen oft Differenzen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. positiver und negativer Natur heraus. Diese finden darin ihre Erklärung, dass bei der Wägungsanalyse die Aufschliessung in einer Operation stattfinden muss, weil man keine neue Kleesäure hinzubringen kann; bei der Maassanalyse kann man vollständig aufschliessen. In diesem Falle giebt die Maassanalyse einen Ueberschuss.

Hat man bei der Gewichtsanalyse, um die Aufschliessung zu befördern, lange Zeit erhitzt, dass vielleicht Wasser entwichen oder der Kork ausgetrocknet ist, oder hat man zu warm ausgewogen, so giebt die Gewichtsanalyse einen kleinen Ueberschuss. Was für die Maassanalyse spricht, ist der Umstand, dass sie bei gutem Aufschliessen bei verschie-

denen Operationen mit sich selbst übereinstimmende Resultate giebt, dass sie von dem Einflusse eines Verlustes an Wasser oder zu heissem Auswägen ganz unabhängig ist.

Beispiele. Titre: 1 CC. Chamäleon = 0,1846 CC. Normalkleesäure.

1) Von einem sehr schönen strahligen Pyrolusit wurden zweimal, dicht hintereinander, 2,178 Grm. abgewogen.

Die erste Portion erhielt 50 CC. Normalkleesäure und eine genügende Menge Schwefelsäure. Nach der Aufschliessung war die Flüssigkeit weisslich trüb. Sie bedurfte keiner Filtration. Sie wurde zu 300 CC. verdünnt, und $\frac{1}{3}$ davon oder 100 CC. abgemessen. Sie erhielten 5,8 CC. Chamäleon; das zweite Drittel erhielt 5,7 CC.; das Mittel 5,75 CC. Diese dreimal genommen geben 17,25 CC. Chamäleon im Ganzen. Nach dem obigen Titre des Chamäleons stellen diese 17,25 CC. Chamäleon 3,184 CC. Normalkleesäure vor. Diese von 50 abgezogen, lassen 46,816 CC.; und diese zweimal genommen, geben 93,6 Proc. Mn O₂.

Die zweite Portion wurde in dem Apparate Fig. 87 nach der oben beschriebenen Methode zersetzt, und der Gewichtsverlust zu 2,046 Grm. bestimmt.

Da 44 Kohlensäure = 43,57 Manganhyperoxyd sind, so stellen die 2,046 Grm. CO₂ 2,026 Grm. Mn O₂ vor, und da diese in 2,178 Grm. enthalten waren, so sind sie $\frac{2,026 : 100}{2,178} = 93$ Proc. Differenz gegen

die Maassanalyse = 0,6 Proc.

2) Wad.

- a) 2,178 Grm. Wadpulver erhielten in 2 Portionen 39 CC. Normalkleesäure. $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit bedurfte 3,6 CC. Chamäleon; die ganze Menge also 10,8 CC. Diese sind gleich 1,9937 CC. Normalkleesäure. Diese von 39 abgezogen, lassen 37,0063, und diese mit 2 multiplicirt, geben 74,0126 Proc.
- b) 2,178 Grm. desselben Wad erhielten 38,8 CC. Normalkleesäure. Auf $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit wurden 3,7 CC. Chamäleon verbraucht. Nach denselben Daten berechnet 73,502 Proc.
- c) 2,178 Grm. desselben Wad erhielten 38 CC. Normalkleesäure. Es wurde reine Salzsäure zugesetzt, während in a und b Schwefelsäure angewendet wurde.

Im ganzen Chamäleon 6,9 CC. = 1,2737 CC. Kleesäure. Diese von 38 abgezogen, lassen 36,7263, und diese verdoppelt, geben 73,4526 Proc.

- d) 1 Grm. Wad erhielt 20 CC. Normalkleesäure. Chamäleon im Ganzen 16 CC. = 2,953 CC. Normalkleesäure. Diese von 20 abgezogen, lassen 17,047 CC. Normalkleesäure. Diese nach der Tabelle berechnet, sind gleich 0,74273 Grm. = 74,273 Proc. Mn O₂.

- e) 1 Grm. Wad erhielt 20 CC. Normalkleesäure und 16,2 CC Chamäleon = 74,11 Proc.
- f) $\frac{1}{2}$ Grm. Wad erhielt 10 CC. Normalkleesäure und 8 CC. Chamäleon = 74,271 Proc.
- g) $\frac{1}{2}$ Grm. Wad erhielt 10 CC. Normalkleesäure und 8 CC. Chamäleon = 74,271 Proc. Mittel aus den sieben Analysen 73,98 Proc.

Ich habe absichtlich sämtliche sieben mit einem und demselben Wad vorgenommenen Analysen mit drei verschiedenen Mengen des Pulvers mitgetheilt, um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen. Die grösste Differenz beträgt 0,5 Proc.

Sehr anzuerkennen ist die Gleichheit der Resultate bei Mengen, die um das Vierfache verschieden sind. Bei der Kohlensäureverlustanalyse sind bei kleinen Mengen angewendeter Substanz die Wirkungen der hygroskopischen Feuchtigkeit der Gefässe und des möglichen Wasserverlustes meist grösser als bei ansehnlicheren Mengen, was allerdings in einem subjectiven Mangel der Methode liegt.

3) Aus dem Chamäleon hatte sich im Laufe der Zeit ein brauner krystallinischer Absatz gebildet. Derselbe wurde erst durch decantiren ausgewaschen, dann auf dem Filtrum vollends ausgewaschen und getrocknet. Zum Abwägen wurde er eine Nacht lang mit Chlorecalcium unter eine Glocke gesetzt.

1 Grm. dieses Pulvers wurde mit 15,5 CC. Normalkleesäure und Schwefelsäure erhitzt, wobei es sich vollständig löste. Die überschüssige Kleesäure wurde durch Chamäleon bestimmt, und von diesem 4,8 CC. verbraucht. Diese sind = 0,886 CC. Normalkleesäure. Diese von 15,5 CC. abgezogen, lassen 14,614 CC. Normalkleesäure als verbraucht.

1 Grm. desselben Pulvers wurde bis zu 180° C. erhitzt, und verlor dabei 0,115 Grm. an Gewicht. Der Rest erhielt 15 CC. Normalkleesäure und dagegen 2,9 CC. Chamäleon. Es sind also nach Reduction 14,464 Normalkleesäure zersetzt worden. Da die erhitzte Menge ebensoviel Kleesäure zerstörte als die nicht erhitzte, so war durch das Erhitzen bis 180 C. kein Sauerstoff ausgetrieben worden, und die 0,115 Grm. Verlust sind als Wasser in Anschlag zu bringen.

1 Grm. desselben Pulvers wurde in einem Platintiegel längere Zeit stark erhitzt, so dass sich das Oxyd-Oxydul (Mn_3O_4) bilden musste. Der Gewichtsverlust betrug 0,183 Grm. Der Rückstand wog also 0,817 Grm.

Um eine Mangansauerstoffverbindung ihrer Zusammensetzung nach ganz zu erkennen, muss man das darin enthaltene Metall, und den freien Sauerstoff, d. h. denjenigen, der über die Zusammensetzung des Oxyduls geht, kennen. Zu dieser Kenntniss haben wir hier die nöthigen Daten.

Der freie Sauerstoff ergibt sich aus der zerstörten Kleesäure, und der Metallgehalt durch Berechnung aus dem geglühten Reste.

Jedes stark geglühte Manganoxyd wird zuletzt als Oxyd-Oxydul, Mn_3O_4 , übrig bleiben.

Diese Verbindung, deren Atomgewicht 114,71 ist, enthält 3 Atom = 82,71 Mangan, oder 72,103 Proc.

Berechnen wir dies auf den Rest von 0,817 Grm., so enthält derselbe 0,589 Grm. Manganmetall.

Diese verbinden sich, um Oxydul zu bilden, mit 0,171 Grm. Sauerstoff nach dem Verhalten 27,57 : 8.

Jedes CC. zersetzter Kleesäure zeigt $\frac{1}{1000}$ Atom = 0,008 Grm. freien Sauerstoff an; obige 14,54 CC. Normalkleesäure zeigen also 0,11632 Grm. freien Sauerstoff an, der über die Zusammensetzung des Oxyduls hinausgeht. Wir haben also gefunden 0,589 Grm. Manganmetall, 0,28732 Grm. Sauerstoff, 0,115 Grm. Wasser.

Dividiren wir diese Zahlen durch ihre relative Atomgewichte 27,57, 8 und 9, so erhalten wir die Quotienten

$$\text{Mn} = 0,021 \text{ At.}, \text{O} = 0,0359 \text{ At.}, \text{H} = 0,0128 \text{ At.}$$

Es ergibt sich daraus ersichtlich die Formel: $\text{Mn}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welche mit dem Manganit oder Manganoxydhydrat übereinkommt. Addiren wir die erhaltenen Bestandtheile, so geben sie 0,99132 statt der angewendeten 1,000 Grm.

Wenn eine Mangansauerstoffverbindung keine andere feuerbeständige Stoffe enthält, so ist starkes Glühen die einfachste Methode, den Gehalt an Metall zu finden. Wäre dies aber nicht der Fall, so müsste man das Manganoxyd in irgend einer Form analytisch trennen und dann das Gewicht des geglühten Restes bestimmen, oder das Mangan mit Chlorkalklösung als Hyperoxyd fällen und mit Kleesäure titriren, wie in der Braunsteinanalyse.

Es ist noch zu bemerken, dass sich der freie Sauerstoff bei eisenfreien Manganoxiden, nach Streng, auch durch Zinnchlorür und saures chromsaures Kali, oder, nach Bunsen, durch Destillation mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium und Titriren mit schwefliger Säure und Jodlösung, oder, nach mir, durch Destillation mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in arsenigsaurem Natron und Titriren mit Jodlösung bestimmen lässt. Alle diese Methoden sind weder expediter noch sicherer, als die mit Kleesäure. Bei schwer aufschliessbaren Braunsteinen sind die langen Erhitzungen mit oxydablen Stoffen einem Fehler unterworfen, den die Kleesäure niemals hat, da nämlich auch der Sauerstoff der Luft sich einmengt.

4) Ein Hartmangan (Psilomelan) aus Ilmenau. Dasselbe war sehr schwer zu pulvern und noch schwerer aufzuschliessen. Da es stundenlanges Kochen mit der Kleesäure verlangt, so ist es durch die Fresenius-Will'sche Methode gar nicht zu analysiren.

1 Grm. Hartmangan erhielt 30 CC. Normalkleesäure und rückwärts

64 CC. Chamäleon. *) Diese sind gleich 14,545 CC. Normalkleesäure. Ziehen wir diese von 30 CC. ab, so bleiben 15,455 CC. Normalkleesäure als zersetzt. Diese sind gleich 0,67414 Grm. $Mn O_2$. Resultat 67,414 Proc. reines Manganhyperoxyd.

$\frac{1}{20}$ Atom desselben Hartmangans = 2,178 Grm. erhielten 35 CC. Normalkleesäure und 6,6 CC. Chamäleon. Diese sind gleich 1,496 CC. Normalkleesäure; diese, abgezogen von 35, lassen 33,504 CC. Diese verdoppelt, weil wir nur $\frac{1}{20}$ Atom genommen haben, geben 0,67008 Grm. = 67,008 Proc. reines Manganhyperoxyd. Bei einem so hartnäckig der Lösung widerstehenden Körper musste ich mich mit dieser Uebereinstimmung beruhigen.

5) Das einzige feuerbeständige Oxyd des Mangans ist das Manganoxyd-Oxydul, $Mn_3 O_4$.

Beim Glühen geben 3 Atom kohlen-saures Manganoxydul 1 Atom Manganoxyd-oxydul, oder 172,71 kohlen-saures Manganoxydul geben 114,71 Oxydoxydul. Dies beträgt 66,4 Proc. vom kohlen-sauren Salz.

2 Grm. scharf getrocknetes kohlen-saures Manganoxydul wurden im offenen Platintiegel geglüht, wobei ein deutliches Verglimmen beobachtet wurde, wenn die glühenden Stücke vom Boden durch Rühren an die Oberfläche kamen. Die über Chlorcalcium erkaltete Masse wog 1,333 Grm. = 66,67 Procent, nahe übereinstimmend mit der obigen Berechnung.

Dieses Oxyd ($Mn_3 O_4$) enthält 1 Atom freien Sauerstoff, wenn es in Oxydul übergehen soll, oder 6,974 Proc., nämlich 8 in 114,71. Es wurden 0,5 Grm. dieses Oxydes mit 2 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-ammoniak und Schwefelsäure im Mörser bis zur völligen Auflösung zerrieben, dann verdünnt und mit Chamäleon (1 Grm. des Eisendoppelsalzes = 21 CC. Chamäleon) austitriert. Es wurden 1,45 CC. davon gebraucht. 2 Grm. des Doppelsalzes hätten 42 CC. gebraucht, davon gehen 1,45 CC. ab, bleiben 40,55 CC., welche = 1,931 Grm. des Doppelsalzes sind.

Da nun 2 Atome des Doppelsalzes 1 Atom Sauerstoff aufnehmen können, so sind 392 Grm. desselben = 8 Sauerstoff, also 1,931 Grm. = 0,039408 Grm. Sauerstoff = 7,8816 Proc.

Derselbe Versuch, mit 0,5 Grm. $Mn_3 O_4$ wiederholt, gab an freiem Sauerstoff 0,003875 Grm. = 7,750 Proc.

Beide Analysen geben etwas mehr Sauerstoff als die Berechnung, was darauf hindeuten scheint, dass dieses Oxyd kleine Mengen einer höheren Oxydationsstufe enthält.

Es war von Interesse, bei diesem Körper auch die Kleesäuremethode zu versuchen, 0,5 Grm. $Mn_3 O_4$ wurde mit 0,3 Grm. krystallisirter Kleesäure und Schwefelsäure erhitzt, bis die Flüssigkeit wasserhell gewor-

*) Dessen Titre war: 1 CC. = 0,227 CC. Normalkleesäure.

den war und keine Körnchen des Oxydes mehr sichtbar wurden. Es wurden rückwärts 2,7 CC. Chamäleon gebraucht.

0,3 Grm. krystallisirte Kleesäure, direct probirt, waren = 42,07 CC. Chamäleon; davon gehen ab 2,7 CC.; es bleiben also 39,37 CC. Chamäleon und diese sind nach dem eben genannten Titre = 0,2807 Grm. Kleesäure.

Da ein Atom Kleesäure, 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, so sind 63 Kleesäure = 8 Sauerstoff, folglich 0,2807 Grm. Kleesäure = 0,0356 Grm. = 7,12 Proc. freien Sauerstoff.

Es gab hier die Eisenanalyse einen grösseren Sauerstoffgehalt, d. h. sie war entfernter von der Wahrheit geblieben. Es liegt dies darin, dass aller während der Operation aus der Luft aufgenommene Sauerstoff unvermeidlich dem Manganoxyd beigelegt wird. Ich muss hier der Kleesäureanalyse bei der Sauerstoffbestimmung der Manganoxyde einen Vorzug einräumen. Es ist für den Arbeitenden ungemein beruhigend, zu wissen, dass der Sauerstoff der Luft bei langsamerem Arbeiten und stärkerem Erhitzen ihm nicht schade. Finden sich feste Körnchen auf dem Boden des Gefässes, die sich langsam auflösen oder gar nicht vertheilen, so ist die Eisenanalyse verloren, bei der Kleesäureanalyse kann man es ruhig abwarten.

Ich gebe der eben beschriebenen Maassanalyse des Braunsteins vor allen anderen bis jetzt bekannt gewordenen den Vorzug und mache nur eine Ausnahme zu Gunsten der Eisenanalyse mit dem von mir eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak. Es sind noch viele andere Methoden in Vorschlag und Anwendung gebracht worden, welche, mit Sorgfalt angewendet, zu guten Resultaten führen können. Die Kleesäuremethode hat den unschätzbaren Vorzug, dass eine längere und kürzere Zeit der Arbeit keinen Unterschied im Resultate giebt, weil die Kleesäure von freiem Sauerstoffe nicht oxydirt wird. Bei den übrigen Titirmethoden wird der Braunstein ebenfalls durch einen reducirenden Körper zersetzt, und der Ueberschuss desselben durch ein Oxydationsmittel von bekanntem Titre bestimmt. Da aber der Braunstein ein fester Körper ist, der sich je nach seiner Cohäsion mehr oder minder schwer auflöst, so gehört auch eine ganz ungleiche Zeit der Digestion zu dessen Aufschliessung. Hier kann sich nun der Chemiker von Profession durch eine Atmosphäre von kohlen saurem Gas gegen Oxydation schützen, der Techniker und Hüttenmann aber nicht.

Die Eisenanalyse.

Ein sehr gebräuchliches Reductionsmittel des Braunsteins in saurer Lösung ist das Eisen im Zustande von Oxydul. Indem der Braunstein mit der zugesetzten Salzsäure Chlor bildet, wird das Eisenoxydul durch dieses in Oxyd oder, was dasselbe bedeutet, in Chlorid verwandelt. Der Ueberschuss des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon gemessen. So lange Eisenoxydul vorhanden ist, wird nicht die kleinste Menge Chlor in Frei-

heit gesetzt. Die Digestion geschieht meistens in lufthaltigen Gefässen und bei dieser Gelegenheit oxydirt sich ein Theil Eisen. Wenn auch das Eisen in stark saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht so leicht Sauerstoff aufnimmt, so geschieht dies dennoch bei höherer Temperatur sehr rasch. Ich habe oft bemerkt, dass heisse, eben bereitete und ganz farblose Eisenlösungen beim Wegnehmen des Kautschukventils nach wenigen Secunden eine gelbe Farbe zeigten. Das Eisen wird in vier verschiedenen Formen angewendet, um ein bestimmtes Gewicht Oxydul zu erhalten: 1) man löst eine gewogene Menge Eisendraht eben vor dem Versuche auf; 2) man wägt eine bestimmte Menge reinen Eisenvitriol ab; 3) man misst eine bestimmte Menge einer vorhandenen titrirten Eisenvitriollösung ab; 4) man wägt eine bestimmte Menge Eisendoppelsalz ab.

Die erste Methode wird von Levöl angewendet. Das Auflösen einer grösseren Menge Eisendraht von 1 bis 2 Grammen ist eine langweilige Arbeit, welche oft eine Viertelstunde Zeit wegnimmt, und da sie vor jeder Analyse wiederholt werden muss, so entsteht dadurch ein Zeitverlust, der sich bei vielen Analysen addirt. Derselbe wird bei Anwendung der Kleesäure ganz vermieden. Während man zu jeder einzelnen Analyse den Eisendraht abwägen und lösen muss, ist bei der Kleesäure eine einzige Wägung und Lösung für 100 Analysen hinreichend.

Das Abwägen von Eisenvitriol ist bei Weitem leichter. Bei vielen Analysen von Eisenvitriol habe ich immer etwas zu wenig gegen das Atomgewicht erhalten. Ich schreibe dies der zwischen den Krystallplatten vorhandenen Mutterlauge zu. Ein ganz trockener säurefreier Eisenvitriol oxydirt sich leider zu leicht und wird in den Gefässen gelb, zuweilen sehr bald, dann auch wieder erst nach längerer Zeit. Ein säurehaltiger, also feuchter Eisenvitriol ist unbrauchbar, weil er zu wenig Oxydul enthält. Da die Analyse eine Restanalyse ist, so erscheint das, was dem Eisenvitriol fehlt, als Ueberschuss von Braunstein. Je weniger Eisen als Oxydul übrig bleibt, desto stärker hätte der Braunstein gewesen sein müssen.

Hält man endlich eine Lösung von Eisenvitriol vorrätzig, so muss man nach jeder längeren Unterbrechung sowohl diese Lösung durch Chamäleon, als auch das Chamäleon durch metallisches Eisen oder Eisendoppelsalz titriren.

Ihre einfachste Form hat die Braunsteinanalyse durch die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks oder des sogenannten Eisendoppelsalzes erhalten.

2 Atom dieses Salzes oder 392 Theile werden von 1 Atom Manganhypoxyd oder 43,57 Theile vollständig oxydirt; folglich kommen:

39,2 Theile auf 4,357 Theile Manganhypoxyd
19,6 „ auf 2,178 „ „

Es zersetzt also 1 Grm. Mn O_2 fast genau 9 Grm. des Eisendoppelsalzes, oder 1,111 Grm. Mn O_2 zersetzen 10 Grm. Doppelsalz. Man

wäge deshalb 1,111 Grm. Braunstein ab, und füge, wenn man den Braunstein unter 70 Procent schätzt, 7 Grm., wenn man ihn höher schätzt, 8 oder 9 Grm. Doppelsalz zu. In jedem Falle werden 10 Grm. ausreichen; da es aber unzweckmässig ist, weit über den wahren Gehalt zu gehen, weil man sonst zu viel Chamäleon rückwärts gebrauchen würde, so hält man sich in praktischen Fällen an einer auf Erfahrung gestützten Beurtheilung. Der Braunstein wird unter Zusatz von starker Salzsäure mit dem Eisendoppelsalze zersetzt und der Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt.

Die Analyse selbst wird in folgender Art vorgenommen:

Man wäge sich das Eisendoppelsalz in Mengen von 7 oder 8 Grm. genau ab und fülle dieselben in Glasröhren von der Dicke der gewöhnlichen Probirröhren. Hat man einmal das Schiffchen (Fig. 91) tarirt, so ist es zweckmässig, sich eine grössere Anzahl solcher Röhren zu füllen. Das Eisensalz darf keinen Staub oder Mulm enthalten, sondern muss aus ziemlich gleich dicken abgeseiebten Stücken von der Grösse eines Pfefferkorns bestehen, damit

Fig. 91.

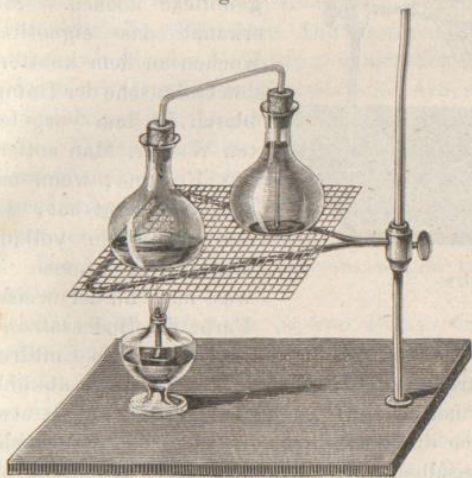


Wägeschiffchen.

nichts in der Glasröhre hängen bleibe. Die Röhren sind mit dem Gewichte des Inhaltes bezeichnet und gut verkorkt.

Die Zersetzung des Braunsteins geschieht in dem nebengezeichneten Apparate (Fig. 92).

Fig. 92.

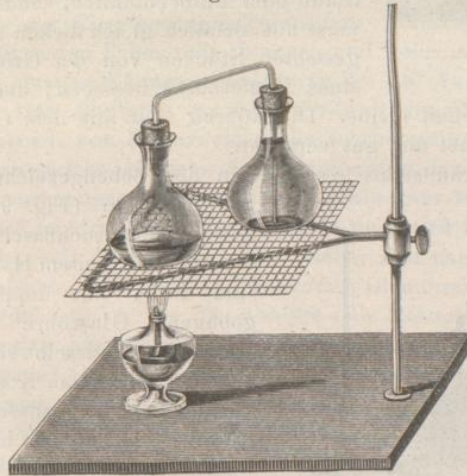


Braunsteinanalyse.

Zwei kleine Kochflaschen mit ziemlich weitem Halse sind durch eine doppelt gebogene Glasröhre in Verbindung. Dieselbe sitzt luftdicht mit einem Kork auf der Zersetzungsflasche (zur Linken), dagegen lose oder auch ohne Kork in der mit Wasser gefüllten Flasche zur Rechten. Das lange, unten etwas verengte, Ende der Glasröhre geht bis auf den Boden dieser Flasche. Das Wasser hat den Zweck, durch Zurücksteigen in die erste Flasche die heisse Flüssigkeit in dieser zu verdünnen und abzukühlen und den Zutritt der Luft abzuhalten.

Man bringt die abgewogenen 1,111 Grm. Braunstein in die Zersetzungsflasche, entleert eine der mit dem Eisendoppelsalze gefüllten Röhren vollständig dazu und giesst sogleich rohe rauchende Salzsäure hinzu, in jedem Falle einen bedeutenden Ueberschuss. Um die in der Zersetzungsflasche enthaltene Luft zu vertreiben, werfe man einige erbsengrosse feste Stücke von doppelt kohlensaurem Natron hinzu und setze die Glasröhre fest ein. Es findet eine stürmische, aber kurze dauernde Kohlensäureentwicklung statt, welche allen Sauerstoff aus der Flasche austreibt. Die anzuwendende rohe Salzsäure muss vorher geprüft sein, dass sie weder oxydirende noch reducirende Wirkung ausübe, d. h. weder Chlor noch schweflige Säure enthalte. Das erste findet man, wenn man sie im verdünnten Zustande mit Stärkelösung und Jodkalium mischt, welche sie nicht blau färben darf; reducirende Wirkung erkennt man daran, dass die verdünnte Säure eine Chamäleonlösung entfärbt. Dies darf in keinem Falle stattfinden, mag nun diese Wirkung von schwefliger Säure, Eisenoxydul oder sonst was herrühren. Nachdem die Kohlen-

Fig. 93.



Braunsteinanalyse.

säuregas-Entwicklung nachgelassen hat, setzt man den Apparat, nach Anleitung der Zeichnung in Fig. 93, auf einem Drahtnetze einer Flamme aus, bis der Inhalt der Zersetzungsflasche vollkommen kocht und lässt ihn einige Augenblicke kochen. Man erkennt das eigentliche Kochen an dem knatternden Geräusche der Dampfblasen in dem vorgelegten Wasser. Man entfernt die Flamme, wenn man sich überzeugt hat, dass der Braunstein vollkommen aufgeschlossen ist, was man an der weissen Farbe des Bodensatzes er-

kennt. Das vorgeschlagene Wasser wird nun bald durch den Luftdruck in die erste Flasche übergetrieben und man kann diese bequem abkühlen lassen, ohne Oxydation zu befürchten. Nachdem sich der Inhalt etwas abgekühlt hat, was man auch durch Einsetzen in kaltes Wasser beschleunigen kann, spült man denselben von beiden Flaschen in eine grosse Mischflasche, welche schon Wasser enthält, aus, und bestimmt den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung. Den Titre des Chamäleons nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz, welches man ebenfalls in diesen

Mengen abgewogen, in kleinen Glasröhren oder Papiercapseln vorrätig halten kann.

Gesetzt, 1 Grm. Salz erfordere M CC. Chamäleon, man habe den Braunstein unter 70 Proc. geschätzt und also 7 Grm. Doppelsalz genommen und rückwärts im Ganzen p CC. Chamäleon verbraucht, so findet die Proportion satt

$$10 M : 100 = 7 M - p : x;$$

$$\text{also } x = \frac{10 (7 M - p)}{M}$$

An die Stelle der Zahl 7 treten natürlich die angewendeten Grammen des Eisensalzes.

Beispiel: 1,111 Grm. Braunstein erhielt 7 Grm. Eisensalz, und rückwärts wurden 18 CC. Chamäleon verbraucht.

Titre: 1 Grm. Eisensalz = 21,4 CC. Chamäleon.

18 CC. Chamäleon sind nach dem Titre = 0,841 Grm. Eisendoppelsalz; diese von den angewendeten 7 Grm. abgezogen, lassen 6,159 Grm. = 61,59 Proc. oder nach der Formel:

$$x = \frac{10 (7 \cdot 21,4 - 18)}{21,4} = \frac{10 \cdot 131,8}{21,4} = \frac{1318}{21,4} = 61,59 \text{ Proc.}$$

Diese Analyse hat vor der Kleesäureanalyse den Vorzug, dass man mit starker Salzsäure arbeiten kann, welche den Braunstein vollständig aufschliesst, während bei der Kleesäureanalyse ein eisenoxydhaltiger Thon ungelöst bleibt, welcher häufig eine Filtration nöthig macht. Der mit starker Salzsäure zersetzte Braunstein erlaubt bei bedeutender Verdünnung eine directe Bestimmung des überschüssigen Oxyduls durch Chamäleon ohne Filtration. Die Bestimmung des Eisenoxyduls geht viel rascher, als die der Kleesäure, namentlich ist das Titrestellen des Chamäleons mit dem Eisendoppelsalz eine Arbeit weniger Minuten, während sie bei Kleesäure längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Nachtheile, welche Eisenoxydulsalze gegen die Kleesäure wegen ihres unsicheren Gehaltes und ihrer Oxydirbarkeit hatten, sind durch die Einführung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks und des kleinen sehr einfachen Apparates vollkommen beseitigt.

Des geschichtlichen Interesses wegen mögen noch einige Methoden erwähnt werden.

Eine solche Methode ist von Penny und Schabus *) angegeben worden und besteht darin, dass der Braunstein durch Eisenoxydulsalze reducirt wird, und der Rest des Oxyduls mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali gemessen wird. Das Ende der Erscheinung wird dadurch gefunden, dass ein mit rothem Cyaneisenkalium getränktes Papier oder ein mit dessen Lösung befeuchteter Porzellanteller mit der Lösung keine blaue Farbe mehr erzeugt. Es zeigt dies natürlich das Verschwinden

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 80, S. 360.

des Eisenoxyduls an. Wir haben hier das Ermüdende einer Tüpfelanalyse. Gewöhnlich muss man eine solche Analyse zweimal machen, weil man das erstemal den Punkt überstürzt. Ohne eine stehende Bürette mit Ausfluss kann man auch wohl die dritte Probe nöthig haben, um sicher zu sein. Die Betupfungsanalysen sind unter allen Umständen jenen nachzustellen, wo die Erscheinung in der Flüssigkeit selbst auftritt.

Der einzige Vorzug der Schabus'schen Methode besteht in dem gleichbleibenden Titre der Lösung des sauren chromsauren Kalis. Die Ausführung geschieht dann in der folgenden Art.

Man titirt erst die vorhandene Eisenvitriollösung mit dem chromsauren Kali, indem man 10 CC. der Eisenvitriollösung aus der Bürette ablaufen lässt und nun die Lösung des sauren chromsauren Kalis aus einer anderen Bürette, die in Zehntel CC. getheilt ist, hinzulaufen lässt, bis die erwähnte Reaction mit Ferridcyankalium eben aufgehört hat. Die Lösung des sauren chromsauren Kalis enthält nach unserm System $\frac{1}{30}$ Atom = 4,955 Grm. im Litre, weil die Chromsäure 3 Atom Sauerstoff abgiebt.

Jeder CC. der Lösung entspricht dann $\frac{1}{10000}$ Atom = 0,004357 Grm.

Manganhyperoxyd.

Man wägt dann den Braunstein ab, lässt die Eisenvitriollösung aus einer Bürette, die in ganze CC. getheilt sein kann, hinzulaufen, erhitzt etwas, verdünnt nach der Zersetzung mit kaltem Wasser und vollendet die Operation durch Bestimmen des übrigen Eisenoxyduls. Man kennt aus dem Titre die Anzahl CC. chromsaurer Kalilösung, welche die ganze zugelassene Eisenvitriolmenge gebraucht haben würde. Zieht man davon die wirklich auf den Rest verbrauchte Menge ab, so bleibt die dem Manganhyperoxyd entsprechende Menge von CC. Chromlösung. Hat man 0,4357 Grm. Braunstein abgewogen, so sind die CC. die Procente von MnO_2 ; hat man eine andere Menge abgewogen, so multiplicirt man die CC. mit 0,004357, um MnO_2 zu erhalten, welche Menge man dann auf Procente berechnet.

Endlich sind hier noch eine Anzahl Methoden zu erwähnen, welche mit einer Destillation verbunden sind. Der Braunstein entwickelt, mit Salzsäure erhitzt, eine seinem freien Sauerstoff entsprechende Menge Chlor. Fängt man dies mit einem sauerstoffbegierigen Körper auf, so oxydirt es diesen durch Wasserzersetzung, oder verwandelt ihn aus Chlorür in Chlorid, was ganz gleich bedeutend ist. Aus dem Reste des sauerstoffaufnehmenden Körpers findet man die oxydirte Menge desselben, und diese ist nun das Maass des Manganhyperoxyds. Alle diese Methoden gehören in die zweitfolgende Abtheilung, nämlich in die Chlorometrie. Es ist keine Frage, dass man nach mehreren dieser Methoden gute und richtige Resultate erhalten könne; allein eine Destillation ist immer eine Arbeit, wobei ein unbemerkter Verlust gar zu leicht eintre-

ten kann. Wenn man kann, wird man Destillationen von Gasen gern vermeiden. Sie machen die Arbeit in den Händen des Technikers ganz unausführbar, und in den Händen des Chemikers unsicher. Es kommt noch hinzu, dass in dem vorliegenden Falle der zu destillirende Körper Chlor ist, und dass man eine luftdichte Verbindung von Kolben und Röhren nur durch Kork oder Kautschuk bewerkstelligen kann, welche beide Körper von dem Chlor angegriffen werden. Das Empfehlen ganz gläserner Apparate mit eingeschlifften Röhren hilft uns nicht, da solche Apparate nicht zu haben sind, oder schlechter schliessen als Kork, in jedem Falle aber ungleich theurer als die gewöhnlichen Apparate sind. Das Auffangen des Chlorgases hat man mit verschiedenen Körpern bewerkstelligt:

- 1) mit Eisenoxydulsalzen;
- 2) mit Zinnchlorürlösung;
- 3) mit Jodkaliumlösung, nach Bunsen;
- 4) mit arsenigsaurem Natron, nach mir.

Die Absorption des Chlorgases mit Eisenoxydulsalzen hat keinen vernünftigen Grund. Man entwickelt viel besser das Chlorgas in Mitten der Eisenlösung selbst. Das Chlorgas wird übrigens von sauren Lösungen sehr langsam absorbirt und Verluste sind dabei sehr möglich.

Wollte man den Eisengehalt des Minerals noch sonst bestimmen, so nimmt man dazu am besten eine neue Probe, von der man das Chlor entweichen lässt.

Auch Zinnchlorür absorbirt Chlorgas sehr langsam. Die Destillation ist hier eher angezeigt, wenn das Mineral noch Eisenoxydsalze enthält, indem diese ebenfalls von Zinnchlorür zersetzt werden. Man kann also in diesem Falle die Chlorentwicklung nicht in Mitten der Zinnchlorürlösung selbst vornehmen. Es ist dies der Grund, warum man die Methode von Streng nicht bei eisenhaltigem Braunstein anwenden kann. Am besten geht das Auffangen des Chlors mit arsenigsaurem Natron, welches titrebeständig ist, das Chlor mit ungemeiner Leichtigkeit vollständig absorbirt und mit der Jodstärkereaction in Verbindung gesetzt werden kann. Es wird das Genauere dieser Methode unter Chlorometrie vorgetragen werden.

Endlich ist noch eine Methode von L. Müller *) zu erwähnen, welche ebenfalls mit einer Destillation des Braunsteins eingeleitet wird. Sie gründet sich auf den Umstand, dass Eisenchlorid von Zinnchlorür reducirt wird, indem sich Eisenchlorür und Zinnchlorid bildet. Setzt man dem Eisenchlorid etwas Rhodankalium zu, so soll das Verschwinden der rothen Farbe die vollständige Zersetzung des Eisenchlorids anzeigen. Der Verfasser operirt nun in der folgenden Art. Er destillirt den gewogenen Braunstein mit Salzsäure und lässt das entwickelte Chlorgas von einer Zinnchlorürlösung absorbiren, welche mit ihrem hal-

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 80, S. 98.

ben Volum eine titrirte Eisenchloridlösung vollständig zersetzt. Nachdem nun das Chlor absorbiert ist, wird die Zinnchlorürlösung zu 100 CC. verdünnt und aus der Bürette in eine bestimmte Menge Eisenchloridlösung hineingetröpfelt, bis die von dem zugesetzten Rhodankalium verursachte rothe Färbung verschwunden ist. Es ist einleuchtend, dass je mehr Chlor entwickelt worden ist, desto mehr wird Zinnchlorür in Chlorid verwandelt, und desto mehr wird man von der an Chlorür nun ärmeren Flüssigkeit zur Entfärbung des Eisenchlorids gebrauchen. Diese Methode leidet an mehreren Gebrechen. Das grösste ist die nöthige Destillation und die schlechte Absorptionskraft des Zinnchlorürs für Chlorgas. Es ist einmal so, Eisenchlorür und Zinnchlorür nehmen Chlorgas sehr langsam auf, und die Sache kann ohne Verlust nicht leicht vor sich gehen. Hätte der Verfasser seine Methode bei demselben Braunstein mit anderen Methoden verglichen, so würde er gewiss grosse Differenzen gefunden haben. Die analytischen Belege fehlen. Die vollendete Zersetzung des Eisenchlorids durch Zinnchlorür ist keine deutlich wahrzunehmende Erscheinung. Die rothe Farbe nimmt allmählig ab und geht durch alle Abstufungen bis zum lichtesten Gelb über, so dass man gegen Ende um ziemlich grosse Maasse unsicher bleibt, ob man den richtigen Punkt getroffen habe. Endlich findet auch noch eine Nachwirkung statt, die vollends jedes Gefühl von Sicherheit wegnimmt. Eine noch sichtbar gelbe Flüssigkeit wird nach einiger Zeit von selbst farblos. Dies beweist, dass eben Zinnchlorür nicht augenblicklich das Eisenchlorid zersetzt. Noch deutlicher erhellet dies aus dem Umstande, dass wenn man zu einer noch stark gelben Flüssigkeit frisch gefällte blaue Jodstärke hinzugiesst, die Jodstärke augenblicklich in der rothen Farbe verschwindet. Nun wird aber Jodstärke nur von Zinnchlorür, nicht aber von Eisenchlorür entfärbt. Es beweist dies also zur Genüge, dass Zinnchlorür und Eisenchlorid eine Zeitlang neben einander bestehen können, und ferner folgt daraus, dass bei so bewandten Umständen die Methode von Müller ganz falsche Resultate liefern müsse.