

Dass in der That eine Verbindung dieser Art, und nicht etwa ein Phenylbenzylthiourethan, $C_6H_5 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot SC_7H_7$, vorliegt, lässt sich leicht durch eine Spaltung mit kochender, rauchender Salzsäure zeigen, bei welcher neben Benzylmercaptan, Kohlensäure und einem noch nicht näher untersuchten Product Anilin gebildet wird, das durch die Chlorkalkreaction und durch die Ueberführung in Benz-anilid, Schmp. 160° , nachgewiesen werden kann. Ein Phenylbenzyl-dithiourethan müsste bei dieser Reaction Benzylanilin abspalten, welches die Chlorkalkreaction nicht giebt.

Während es also bisher noch nicht gelungen ist, die Gruppe $NH \cdot COOR$ und $NH \cdot CO \cdot SR$ in tautomere Formen überzuführen, gelingt dies bei der Gruppe $\cdot NH \cdot CS \cdot SR$ durch Halogenalkyl und Natronlauge ganz leicht, und man wird ohne Zweifel von den Dithio-carbaminsäureestern durch Halogenalkyl und Natronlauge leicht zu zahlreichen Imidodithiokohlensäureestern gelangen können. Unter den letzteren werden diejenigen eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, in welchen verschiedene Alkyle an die beiden Schwefelatome gekettet sind, weil in diesem Falle nach A. Hantzsch stereoisomere Formen erwartet werden sollten. Die Untersuchung wird in diesem Sinne fortgesetzt werden.

Freiburg i. Br., 1. August 1899.

344. E. A. Wülfing: Ueber Gesteinsanalyse.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die Feinkörnigkeit einiger Mergel des bunten Keupers von Schloss Roseck bei Tübingen erlaubte keine sichere Bestimmung der einzelnen Mineralien mittels des Mikroskopes. Es musste daher versucht werden, durch die alte, bereits von Gmelin benutzte Methode der Partialanalyse, also in der Hauptsache durch Trennung eines löslichen Theils von einem unlöslichen Theile, weiteren Aufschluss über die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine zu erhalten¹⁾. Da sich nun wie bei jeder Differenzbestimmung auch hier die Fehler addiren können, muss man auf die Ermittlung der analytischen Werthe ganz besondere Sorgfalt verwenden, damit die durch Rechnung gefundene Zusammensetzung der einzelnen Mineralien nicht gar zu weit von der Wirklichkeit abweicht. Zur Controlle meiner eigenen Bestimmungen bat ich Hrn. Privatdocenten Dr. Dittrich in Heidelberg,

¹⁾ Ausführliche Mittheilungen über diese Keuperstudien werden im 56. Jahrgang der Jahreshefte d. Ver. f. vaterl. Naturk. in Württemberg (1900) erscheinen.

der grosse Erfahrung auf dem Gebiet der Gesteinsanalyse besitzt, einige Analysen zu wiederholen. Er ist meinem Wunsche mit Bereitwilligkeit entgegengekommen, wodurch er mich zu aufrichtigem Danke verpflichtet hat. Seine Methoden weichen nicht unerheblich von den meinigen ab, und da hierdurch auch die Resultate etwas beeinflusst worden sind, so mögen die beiderseitigen Analysen mitgetheilt werden. Vielleicht giebt dies Veranlassung zu prüfen, welche von den angewandten Methoden den Vorzug verdient¹⁾.

Vier verschiedene Gesteinsproben waren von mir in fein gepulverter Form fertig zur Analyse hergerichtet und je zur Hälfte Hrn. Dr. Dittrich übergeben worden, sodass sich also seine und meine Analysen auf identisches Material beziehen. Als Ausgangsmaterial diente das lufttrockne und nicht etwa das bei 108° getrocknete Pulver, da letzteres sehr hygroskopisch ist, während ersteres nur eine geringe Veränderung im Feuchtigkeitsgehalt erfährt. Folgende Zahlen, welche sich auf den Gewichtsverlust bei Erhitzung auf 108° im Victor Meyer'schen Toluol-Thermostat beziehen, können als Beleg hierfür dienen. Unter Ia, IIa und IIIa sind frühere, unter Ib, IIb und IIIb drei Monate später erfolgte Bestimmungen des hygroskopischen Wassers angegeben. Die Pulver waren in Gläsern mit nicht genau hermetisch schliessenden Glasstöpseln aufbewahrt worden.

Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb
4.24 pCt.	4.32 pCt.	1.27 pCt.	1.18 pCt.	1.33 pCt.	1.34 pCt.

Ich möchte überhaupt den auch neuerdings wieder von Dittrich und Hillebrand gemachten Vorschlag²⁾ unterstützen, dass man bei allen einigermaassen Feuchtigkeit enthaltenden Körpern das lufttrockne Pulver als Ausgangsmaterial verwendet und nicht, wie das früher wohl immer empfohlen wurde, den ganzen Vorrath des zur Analyse hergerichteten Materials bei etwa 108° trocknet und nun portionsweise der Analyse unterwirft.

Meine Analysen sind im Allgemeinen nach den Bunsen'schen Methoden ausgeführt worden, nur habe ich bei Bestimmung der Alkalien die Magnesia durch neutrales kohlensaures Ammoniak abgeschieden und mich von Neuem von der Vortrefflichkeit dieser Methode des Grafen Schaffgotsch überzeugen können. Hr. Dr. Dittrich arbeitete nach den Angaben, welche er in seinen Beiträgen zur Gesteinsanalyse, l. c. S. 77—106, und Jannasch in seinem Leit-

¹⁾ Hr. Dr. Dittrich ist, wie er mir kürzlich mittheilte, bereits mit derartigen Untersuchungen beschäftigt.

²⁾ Dittrich, Beiträge zur Gesteinsanalyse. Mitth. Grossh. Bad. Geolog. Landesanst. Bd. 3 (1894), S. 79. Clarke und Hillebrand, Analyses of Rocks. Bull. U. S. A. Geol. Surv. 148 (1897), S. 26—27.

faden der Gewichtsanalyse (Leipzig 1897) auseinandergesetzt haben. Einzelheiten finden sich weiter unten. In der folgenden Tabelle sind die von mir erhaltenen Zahlen unter W, die von Dittrich unter D aufgeführt.

	Keuper I		Keuper IV		Keuper III		Keuper II	
	W	D	W	D	W	D	W	D
SiO ₂	47.93	47.59	46.72	46.57	43.46	43.48	19.37	19.35
Al ₂ O ₃	17.39	16.94	15.56	13.97	8.73	8.07	5.66	4.95
Fe ₂ O ₃	7.08	7.74	5.00	5.50	1.35	1.79	2.11	2.65
FeO	1.45	1.20	1.30	0.96	0.66	0.80	0.66	0.48
MnO	Spuren	—	—	—	0.06	—	0.06	—
CaO	2.05	2.06	4.82	5.13	11.48	11.34	20.67	20.18
MgO	6.94	6.86	6.95	7.06	10.15	10.64	15.88	15.77
K ₂ O	4.58	4.19	4.49	4.52	1.87	2.75	1.27	1.26
Na ₂ O	0.68	1.40	0.58	0.92	0.62	1.01	0.40	0.84
H ₂ O über 108°	5.42	5.84	4.10	(4.22)	2.40	2.39	2.47	1.75
H ₂ O unter 108°	4.28	4.06	3.56	3.42	1.33	1.14	1.22	1.19
CO ₂	2.07	1.85	7.31	(7.43) ²⁾	17.21	17.37	30.55	31.00
P ₂ O ₅	0.18	0.08	(0.06) ¹⁾	— ²⁾	0.09	0.06	0.07	0.10
Spec. Gewicht ³⁾	100.05	99.81	100.45	99.70	99.41	100.84	100.39	99.52
	2.556	—	—	—	2.686	—	2.753	—

Die Analysen zeigen in den Zahlen für SiO₂, FeO, CaO, MgO, K₂O, H₂O, CO₂ und P₂O₅ meistens genügende Uebereinstimmung; sind grössere Abweichungen vorhanden, so treten sie bald im einen, bald im andern Sinne auf. W findet z. B. für CaO in der einen Analyse mehr, in der anderen weniger als D. Solche Abweichungen kann man nicht auf Fehler zurückführen, welche in der Methode ihren Grund haben, sondern nur den Analytikern zur Last legen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn der eine Analytiker von einer Substanz immer mehr, als der andere findet. Hier handelt es sich um methodische Fehler, die um so deutlicher hervortreten, je mehr Analysen ein und desselben Analytikers zu einem arithmetischen Mittelwerth vereinigt werden. Es mögen hier die vier Analysen von W und von D

¹⁾ Wurde nur an etwa 1 g Substanz bestimmt und ist daher wenig zuverlässig; zu meinen anderen Bestimmungen diente die vier- bis fünf-fache Menge.

²⁾ Phosphorsäure und Kohlensäure sind hier nicht bestimmt worden; letztere wurde aus dem Glühverlust und anlehnend an meine Bestimmungen erhalten.

³⁾ Dass pec. Gewicht wurde mittels Methylenjodid gefunden. Die Zahlen sind Mittelwerthe aus mehreren Bestimmungen, welche wegen der Ungleichförmigkeit des Gesteins bis zur Einheit der zweiten Decimale von einander abweichen.

zu je einer Durchschnittsanalyse zusammengefasst werden, wobei man folgende Zahlen erhält:

	W	D	W-D
SiO ₃	39.37	39.25	+ 0.12
Al ₂ O ₃	11.83	10.98	+ 0.85
Fe ₂ O ₃	3.88	4.42	- 0.54
FeO	1.02	0.86	+ 0.16
MnO	0.03	—	+ 0.03
CaO	9.75	9.68	+ 0.07
MgO	9.98	10.08	- 0.10
K ₂ O	3.05	3.18	- 0.13
Na ₂ O	0.57	1.04	- 0.47
H ₂ O über 108°	3.60	3.55	+ 0.05
H ₂ O unter 108°	2.60	2.45	+ 0.15
CO ₂	14.29	14.41	- 0.12
P ₂ O ₅	0.10	0.06	+ 0.04
	100.07	99.96	+ 0.11

In dieser Tabelle tritt die Uebereinstimmung in den Zahlen der oben bereits genannten Verbindungen noch deutlicher hervor, da die grösste Abweichung unter ihnen nur 0.16 pCt. beträgt ¹⁾.

Nur bei drei Verbindungen finden sich erheblich grössere Differenzen als 0.16 pCt., nämlich bei Al₂O₃, Fe₂O₃ und Na₂O und diese verlaufen, wenn man wieder die obigen acht Analysen zu Rathe zieht, durchaus in dem gleichen Sinne. W findet immer erheblich mehr Thonerde und erheblich weniger Eisenoxyd und Natron, als D; hier kann also von ungenauem Arbeiten in der gewöhnlichen Bedeutung nicht wohl die Rede sein, hier scheinen vielmehr Fehler sich geltend zu machen, welche möglicherweise durch die analytische Methode zu erklären sind. Bei Eisenoxyd und Thonerde treten die Abweichungen in umgekehrtem Sinne auf und können demnach in einer fehlerhaften Trennung dieser beiden Oxyde ihre Ursache haben. Nun wird man wohl eher zu viel Eisenoxyd und zu wenig Thonerde finden, als umgekehrt, sodass hiernach die Trennung von D nicht ganz so vollständig durchgeführt wurde, als

¹⁾ Die Eisenoxydulbestimmung wurde von D durch Aufschliessen mittels Flusssäure und Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre (nach Doelter) ausgeführt. W hat die Mitscherlich'sche Methode, Aufschliessung mittels Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohr, angewandt. Da die höheren Zahlen, als die wahrscheinlich richtigeren anzusehen sind, so hat sich auch hier wieder gezeigt, dass die Mitscherlich'sche Methode die bessere ist, wenn auch die Unterschiede kaum in's Gewicht fallen. W hat sich überdies durch blinde Versuche und durch Versuche mit Mohr'schem Salz, welches ebenso wie ein schwer aufschliessbares Mineral behandelt wurde, von der Genauigkeit der Mitscherlich'schen Methode überzeugt.

von W (die von beiden Analytikern schliesslich erhaltene Thonerde war farblos). Eine Compensation der Fehler tritt bei dieser Annahme allerdings nicht ein; immerhin reducirt sich die Abweichung bei Thonerde bis auf 0.3 pCt., was im Hinblick auf die schwierige Bestimmung als zulässig angesehen werden kann¹⁾. W hat die Trennung nach Bunsen's Vorschrift, aber nicht mittels Kali, sondern mittels Natron durchgeführt, weil jetzt das aus metallischem Natrium dargestellte Aetznatron ausserordentlich rein, vor allem vollständig thonerdefrei, zu beziehen ist. Diese Methode besteht bekanntlich darin, die kochend heisse Lösung der von überschüssiger Salzsäure möglichst befreiten Chloride in dünnem Strahl in die kochende Alkalilauge zu giessen und die Lösung noch kurze Zeit zu erhitzen. D hat die Methode von Jannasch benutzt (Leitfaden, S. 207), also die Trennung durch Schmelzen der Sesquioxide mit reinem Aetznatron im Silbertiegel bewerkstelligt. Sollte nach der letzteren Methode eine vollständige Trennung nicht so leicht durchzuführen sein, als nach der von Bunsen, trotzdem bei dieser das Kali durch Natron ersetzt ist? Die obigen Zahlen scheinen darauf hinzuweisen. Um Missverständnissen vorzubeugen will ich noch bemerken, dass ich die Methode von Jannasch keineswegs von vornherein für fehlerhaft halte, bei richtiger Beobachtung aller Einzelheiten wird sie ohne Zweifel zu richtigen Resultaten führen; nur fragt es sich, ob diese Einzelheiten in den Manipulationen ebenso leicht eingehalten werden können, als dies bei der von mir angewandten Methode der Fall zu sein scheint²⁾.

Wenn die Abweichungen in den Zahlen für Eisenoxyd und Thonerde sich in der angegebenen Weise wenigstens grösstentheils erklären lassen, so ist eine auch nur ähnlich wahrscheinliche Deutung der Abweichungen in den Zahlen für Natron nicht so leicht zu finden. Ein Erklärungsversuch wird dadurch besonders erschwert, dass die grossen Abweichungen sich nur auf Natron und nicht auch auf Kali erstrecken, dass also nicht, etwa wie vielleicht bei den Sesquioxiden, ein methodischer Fehler bei der

¹⁾ Man bedenke nur, dass die Thonerde viermal gefällt wurde, bis sie zur Wägung gelangte. Die erste und zweite Fällung geschah zur möglichst vollständigen Trennung von Kalk und Magnesia. Die dritte erfolgte aus der Alkalialuminatlösung und die vierte behufs Reinigung von dem anhaftenden Alkali.

²⁾ Eine gütige Mittheilung des Hrn. Dr. Raschig in Ludwigshafen, wonach im Finkener'schen Laboratorium früher überhaupt kein Kali zu den Analysen verwandt worden sei und selbst die mit Kali etikettirten Standgefässe immer Natron enthalten hätten, bestärkt mich in der Vermuthung, dass die Anwendbarkeit des Natrons weiter geht, als man dies vielfach anzunehmen geneigt ist.

Trennung der Alkalien sich eingeschlichen hat. Man könnte glauben dass D's Natron noch Magnesia enthalten habe, wie wohl immer eine kleine Menge Magnesia bei dem Natron verbleibt; aber einerseits ist auf diese Weise die Grösse der Unterschiede nicht gut zu erklären, andererseits hat D Magnesia und Natron in der gleichen Portion, nämlich durch Trennung mit neutralem kohlensaurem Ammoniak bestimmt und für Magnesia fast die gleichen Zahlen wie W erhalten. Ausserdem sind noch von D die in dem zuletzt erhaltenen Na_2SO_4 vorhandenen kleinen Mengen Magnesia ermittelt und in Rechnung gesetzt worden. Möglicherweise kann hier meiner Arbeitsmethode ein Vorwurf gemacht werden. Bei der Alkalienbestimmung bin ich nämlich insofern von der Bunsen'schen Vorschrift etwas abgewichen, als ich nach Aufschluss durch Schwefelsäure und Flusssäure die Sesquioxide und den grössten Theil des Kalks durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak gefällt und den Niederschlag, ohne vorher zur Trockne zu verdampfen, abfiltrirt habe. Aber selbst wenn der voluminöse Niederschlag eine besondere Anziehungskraft für Natron (nicht Kali) hätte, so bliebe es doch schwer verständlich, dass bei einem Gesamtgehalt der Lösung von nur 1 pCt. Natron etwa die Hälfte mitgerissen sein sollte.

Ohne weitere Analysen bin ich nicht in der Lage, die Abweichung in den Zahlen für Natron zu erklären, wie ich übrigens auch meine oben gegebene, auf die Sesquioxide sich beziehende Erklärung nicht für stichhaltig ansehe, bevor nicht die Untersuchungen, mit denen Hr. Dr. Dittrich gegenwärtig beschäftigt ist, Klarheit in diese verwickelten Verhältnisse gebracht haben.

Im Folgenden finden sich die Belege zu den vorstehenden Analysen ausführlich verzeichnet. Am lehrreichsten sind vielleicht meine Zahlen, welche sich auf Keuper IV beziehen, da diese nach jahrelanger Pause meines analytischen Arbeitens zuerst erhalten wurden und demnach alle jene Fehler aufweisen, welche man theils aus Mangel an Uebung, theils aus anderen, gleich zu besprechenden Gründen (Reagentien betreffend) begeht. Ich habe geglaubt, alle diese Zahlen, auch diejenigen, welche ich für weniger richtig halte, hier mittheilen zu dürfen, damit man einmal einen ungefähren Anhaltspunkt für die Genauigkeit jener Analysen erhält, welche unter ähnlichen Verhältnissen gemacht werden. Die gegenwärtige Richtung in der Chemie zwingt den Mineralogen immer mehr, die Analysen selbst zu machen. Nun aber werden die Resultate des gelegentlich eine einzelne Analyse ausführenden Mineralogen nicht ebenso richtig ausfallen können, wie die eines Analytikers von Beruf. Die Analysen des Ersteren werden — gleiche Geschicklichkeit bei beiden Kategorien

von Arbeitern vorausgesetzt — etwas grössere Fehler aufweisen, über deren Grösse man aus meinen, an Analyse IV gewonnenen Zahlen vielleicht ein Urtheil gewinnen kann. Die grösste Fehlerquelle liegt bei sonst einigermaassen correctem Arbeiten in der Beschaffenheit der Reagentien, vor Allem in den Verunreinigungen des destillirten Wassers. Bei dem hiesigen, allerdings sehr kalkreichen Wasser war es schwierig, ein Destillat von nicht mehr, als 2 mg Glührückstand im Liter zu erhalten. Da man aber zu einer etwas weniger einfachen Analyse wohl drei Liter Wasser oder mehr benöthigt, so können die durch ein nicht geprüftes Wasser verursachten Fehler recht erheblich werden. Bei grösseren analytischen Arbeiten pflegt man nicht zu versäumen, alle Reagentien zu prüfen; wer aber wird das destillirte Wasser immer eigens herstellen, wenn es sich um eine einzige Analyse handelt! In Zukunft wird man aber die analytische Sorgfalt, die man sonst wohl nur auf die Ermittlung der Formel eines Minerals verwandte, auch auf die Erforschung der Zusammensetzung der Eruptivgesteine ausdehnen und auch deren Bauschanalyse mit grosser Genauigkeit ausführen müssen, wenn man der Petrographie auf ihrem neuesten Gebiete, nämlich bei dem Ausbau der Rosenbusch'schen Kerntheorie¹⁾, wesentliche Dienste leisten will.

Analytische Belege.

I. Schieferiger Keupermergel, roth.

1.2630 g Sbst.²⁾, mit NaKCO_3 aufgeschlossen, gaben 0.6054 g SiO_2 , 0.2219 g Al_2O_3 (und P_2O_5), 0.1099 g Fe_2O_3 , 0.0259 g CaO , welches Spuren von Mangan enthielt, 0.2434 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.0877 g MgO .

1.4606 g Sbst., mit Schwefelsäure nach Mitscherlich aufgeschlossen, verbrauchten 1.85 ccm Permanganatlösung, von welcher 1 ccm = 0.01134 g FeO (1.44 pCt. FeO).

1.9075 g Sbst. verbrauchten 2.45 ccm der gleichen Permanganatlösung (1.46 pCt. FeO).

1.5434 g Sbst. gaben nach der Bunsen'schen Methode im Geissler'schen Apparat einen Gewichtsverlust von 0.0293 g + 0.0018 g als Correctur für 1.4 L Luft³⁾ (2.01 pCt CO_2).

¹⁾ Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, Stuttgart 1898, S. 180—189; Rosenbusch, Ueber die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine. Tschermak's Mineralog. und petrogr. Mittheilungen, Bd. 11 (1890), S. 144—178.

²⁾ Unter Sbst. ist im Folgenden immer lufttrockne Substanz gemeint, wenn nichts Anderes angegeben.

³⁾ Die im Geissler'schen Apparat durch Schwefelsäure streichende Luft wurde durch Schwefelsäure von der gleichen Concentration getrocknet. Bei zahlreichen blinden Versuchen zeigte der Geissler'sche Apparat immer eine Gewichtszunahme, welche für 1 L Luft etwa 0.0013 g betrug. Das Durchleiten von 1 L Luft dauerte $\frac{1}{3}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden.

1.6683 g Sbst. gaben einen Gewichtsverlust von 0.0337 g + Correctur wie vorher (2.13 pCt. CO_2).

0.9918 g Sbst. gaben, mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, nach der Methode von Schaffgotsch 0.0682 g MgO (6.88 pCt., obige Bestimmung 6.94 pCt. wurde vorgezogen), 0.1030 g Na_2SO_4 und K_2SO_4 , 0.0822 g NaCl und KCl , 0.2274 g K_2PtCl_6 . Bei der Umwandlung der Sulfate in die Chloride ist ein kleiner Verlust entstanden, welcher auf beide Alkalien proportional ihren Mengen vertheilt wurde: man erhält dann aus dem Gewicht der Sulfate 4.73 pCt. K_2O , 0.70 pCt. Na_2O , aus dem Gewicht der Chloride 4.44 pCt. K_2O , 0.66 pCt. Na_2O .

4.3632 g Sbst. gaben, mit Salzsäure bis zur Trockne eingedampft, nach der Molybdänmethode (nachdem selbstverständlich die Salzsäure durch Salpetersäure verdrängt worden war) 0.0120 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder 0.0077 g P_2O_5 .

0.8359 g Sbst. verloren nach je 10 Minuten langem, heftigem Glühen in einem kleinen Platintiegel von 5 ccm Inhalt 0.0985 g, 0.0005 g, 0.0007 g, 0.0003 g, 0.0005 g. Nach der ersten Erhitzung war der Keuper zu einem grauen, kantendurchscheinenden Glase geschmolzen, die späteren Gewichtsverluste können daher nicht auf Wasser zurückgeführt werden, wie auch aus Folgendem zu ersehen ist. 0.9778 g Sbst. verloren nach je einstündigem, heftigem Glühen 0.1186 g, 0.0034 g, 0.0032 g, 0.0015 g, 0.0012 g, 0.0013 g. Sechsstündige Erhitzung verursacht einen um 1.4 pCt. höheren Glühverlust, als er nach kurzer Schmelzung erhalten wird. Die Bauschanalyse würde ein entsprechendes Plus geben, was im vorliegenden Fall nicht zulässig sein dürfte. Sollten bei höheren Temperaturen Alkalien verflüchtigt werden? Der kleine Eisenoxydulgehalt kann die aus dem Glühverlust ermittelte Zahl für Wasser höchstens um 0.16 pCt. zu klein gewinnen lassen. Ueber weitere Erhitzungsversuche, welche sich auf Keuper I, II und III beziehen, siehe nachfolgende Tabelle:

	I	II	III
Angewandte lufttrockne Substanz in Gramm . . .	1.2630	2.0657	1.5698
Gewichtsverlust bis 108°	0.0535	0.0262	0.0209
» von 108—250°	0.0076	0.0042	0.0041
» » 250—350°	0.0020	0.0014	0.0014
» » 350—500° nach 3 Std. ¹⁾ . . .	0.0136	0.0068	0.0099
» » 350—500° » weiteren 6 Std.	0.0051	0.0031	0.0013
» » 350—500° » » 8 »	0.0011	0.0011	0.0009
» » 350—500° » » 3 »	0.0011	0.0006	0.0005
» nach 20 Min. Glühen auf Gebläse	0.0640	0.6558	0.2897
» » weiteren 20 Min. Glühen ²⁾ .	0.0006	0.0001	0.0000

¹⁾ Bei den niederen Temperaturen erfolgte die Erhitzung bis zur Gewichtsconstanz, wozu zwei- bis vier-mal 2 Stunden erforderlich waren.

²⁾ Weitere Erhitzung ergab Gewichtsconstanz oder auch wohl kleine Abnahmen.

II. Harter Keupermergel, roth.

2.0657 g Subst., mit NaKCO_3 aufgeschlossen, gaben 0.4004 g SiO_2 , 0.1183 g Al_2O_3 (und P_2O_5), 0.0586 g Fe_2O_3 , 0.4269 g CaO (die erste Fällung ergab 0.4408 g), 0.0013 g Mn_2O_3 entsprechend 0.0012 g MnO , 0.9106 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.3281 g MgO .

2.2074 g Subst., mit Schwefelsäure nach Mitscherlich aufgeschlossen, verbrauchten 1.30 ccm Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I (0.66 pCt. FeO).

1.4480 g Subst. verbrauchten 0.85 ccm Permanganatlösung (0.66 pCt. FeO).

1.2617 g Subst. gaben nach der Bunsen'schen Methode im Geissler'schen Apparat einen Gewichtsverlust von 0.3839 g + 0.0020 g als Correctur für 1.5 L Luft (30.59 pCt. CO_2).

1.3535 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust von 0.4110 g + Correctur wie vorher (30.51 pCt. CO_2).

1.7008 g Subst. gaben 0.0473 g Chloralkalien und 0.1120 g K_2PtCl_6 .

5.3385 g Subst. gaben 0.0063 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0040 g P_2O_5 .

1.0024 g Subst. gaben einen Glühverlust von 0.3432 g, der in ähnlich umständlicher Weise wie bei Keuper I, als nur aus Wasser und Kohlensäure sich zusammensetzend, bestimmt wurde. Diese Zahl, welche 34.24 pCt. giebt, halte ich für richtiger, als die aus den Zahlen der obigen Tabelle folgende von 33.85 pCt. Der Keuper war nicht geschmolzen, aber stark zusammengesintert.

III. Harter Keupermergel, grün.

1.5698 g Subst., mit NaKCO_3 aufgeschlossen, gaben 0.6822 g SiO_2 , 0.1385 g Al_2O_3 (u. P_2O_5), 0.0327 g Fe_2O_3 , 0.1802 g CaO (die erste Fällung ergab 0.1866 g CaO), 0.0010 g Mn_2O_3 entsprechend 0.0009 g MnO , 0.4420 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.1593 g MgO .

1.7512 g Subst., mit Schwefelsäure nach Mitscherlich aufgeschlossen, verbrauchten 0.95 ccm Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I und II (0.60 pCt. FeO). 1.6412 g Subst. verbrauchten 1.05 ccm Permanganatlösung (0.72 pCt.).

1.5520 g Subst. gaben nach der Bunsen'schen Methode im Geissler'schen Apparat einen Gewichtsverlust von 0.2648 g + 0.0023 g als Correctur für $1\frac{3}{4}$ L Luft (17.21 pCt. CO_2).

0.9897 g Subst. gaben 0.0408 g Chloralkalien, 0.0957 g K_2PtCl_6 .

5.2100 g Subst. gaben 0.0079 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0050 g P_2O_5 .

1.0879 g Subst. gaben einen Glühverlust von 0.2278 g. Der Keuper war geschmolzen, daher wohl auch die genaue Uebereinstimmung mit den Angaben der obigen Tabelle (20.94 pCt. und 20.94 pCt.).

IV. Keupermergel zum grösseren Theil aus rothem, zum kleineren Theil aus grünem Mergel bestehend

1.0090 g Subst., mit NaKCO_3 aufgeschlossen, gaben 0.4671 g SiO_2 , ferner in der einen Hälfte 0.1130 g Al_2O_3 und Fe_2O_3 , in der anderen Hälfte 0.0327 g Fe_2O_3 (es wurden 2.60 ccm Permanganatlösung verbraucht, von welcher 1 ccm = 0.01257 g Fe_2O_3). Ferner wurden gefunden 0.0464 g CaO , 0.2003 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0722 g MgO .

0.9082 g Sbst. gaben 0.4263 g SiO_2 , 0.2018 g Al_2O_3 und Fe_2O_3 , 0.0432 g CaO , 0.1856 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0668 g MgO .

1.0100 g Sbst. gaben 0.4739 g SiO_2 , 0.2179 g Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Die Sesquioxide, durch Schmelzen mit H_2SO_4 in Lösung gebracht und mittels Aetznatron getrennt, lieferten 0.1521 g Al_2O_3 und 0.0633 g Fe_2O_3 . Ferner wurden gefunden 0.0515 g CaO , 0.1774 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0639 g MgO .

Zum Vergleich mögen die aus diesen drei Bestimmungsreihen sich ergebenden Procente neben einander gestellt werden.

	a	b	c	
SiO_2	46.29	46.94	46.92	
Al_2O_3	15.89	}22.22	21.57	15.06
Fe_2O_3	6.50			6.27
CaO	4.60	4.75	5.10	
MgO	7.16	7.36	6.33	

Von diesen Bestimmungen halte ich diejenige der Kieselsäure unter a und der Magnesia unter c für die wenigst richtigen. Wenn ich Gründe hierfür angeben sollte, so müsste ich auf die Einzelheiten der analytischen Operationen eingehen, die wohl kein weiteres Interesse haben. Für die wenigst fehlerhaften halte ich die Kieselsäurebestimmungen unter b und c und die Thonerde- und Eisen-Bestimmungen unter c.

1.2415 g Sbst., mit Schwefelsäure nach Mitscherlich bei 200° aufgeschlossen, verbrauchten 1.42 ccm Permanganatlösung, von welcher 1 ccm = 0.01137 g FeO .

1.1235 g Sbst. gaben nach der Bunsen'schen Methode im Geissler'schen Apparat einen Gewichtsverlust von 0.0808 g + 0.0013 g als Correctur für 1 l Luft.

1.1662 g Sbst., mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, gaben 0.1053 g Chloralkalien und 0.2977 g K_2PtCl_6 (4.95 pCt. K_2O , 0.64 pCt. Na_2O). Zur Controlle wurden die Chloralkalien noch einmal bestimmt und gaben aus 1.2474 g Sbst. 0.0921 g nach dem gleichen Verhältniss wie bei I, S. 2221, getheilt, erhält man 4.04 pCt. K_2O und 0.52 pCt. Na_2O .

1.1235 g Sbst. gaben 0.0010 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.00064 g P_2O_5 .

1.0100 g Sbst. verloren bis 108° 0.0353 g (3.49 pCt., eine andere Bestimmung gab 3.63 pCt.)

0.8475 g Sbst. verloren bis zu 108° erhitzt 0.0308 g (3.63 pCt., eine andere Bestimmung gab 3.49 pCt.). Der weitere Verlust nach 10 Minuten heftigen Glühens in einem kleinen Platintiegel betrug 0.0967 g. Dass ein Theil des Wassers erst bei sehr hoher Temperatur weggeht, zeigt eine Glühverlustbestimmung in einem grösseren Platintiegel und eine directe Wasserbestimmung nach Bunsen im schwer schmelzbaren Glasrohr. Nach diesen drei Bestimmungen berechnen sich Wasser und Kohlensäure zusammen auf: 14.97 pCt.; 14.59 pCt.; 13.80 pCt. Ich halte die höchste Zahl für die richtigste.

Analytische Belege zu den Analysen des Hrn. Dr. Dittrich.

Keuper I. 1.0004 g Sbst., mit Borsäure aufgeschlossen wie auch bei den folgenden Analysen, gaben 0.4761 g SiO_2 , 0.1695 g Al_2O_3 , 0.0907 g Fe_2O_3 , 0.0206 g CaO , 0.0686 g MgO , 0.2160 g K_2PtCl_6 , 0.0321 g Na_2SO_4 , 0.0012 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0008 g P_2O_5 (aus der Thonerde bestimmt, cf. Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse, 1897, 210).

1.0132 g Sbst., mit Flusssäure und Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre aufgeschlossen, verbrauchten 1.5 ccm Permanganatlösung, von welcher 1 ccm = 0.008083 FeO .

1.0774 g Sbst. verloren bis 108° erhitzt 0.0438 g und beim Glühen noch weitere 0.1266 g.

1.0073 g Sbst. gaben 0.0251 g CO_2 oder 2.49 pCt. (directe Wägung); andere Bestimmungen gaben 1.36 und 1.69 pCt.

Keuper II. 1.0029 g Sbst. gaben 0.1940 g SiO_2 , 0.0497 g Al_2O_3 , 0.0320 g Fe_2O_3 , 0.2024 g CaO , 0.1581 g MgO , 0.0654 g K_2PtCl_6 , 0.0193 g Na_2SO_4 , 0.0016 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0010 g P_2O_5 .

1.0044 g Sbst. verbrauchten 0.6 ccm Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I.

1.0244 g Sbst. verloren bis 108° erhitzt 0.0122 g und beim Glühen noch weitere 0.3477 g.

0.8261 g Sbst. gaben 0.2561 g CO_2 .

Keuper III. 1.2150 g Sbst. gaben 0.5283 g SiO_2 , 0.0980 g Al_2O_3 , 0.0326 g Fe_2O_3 , 0.1378 g CaO , 0.1293 g MgO , 0.1723 g K_2PtCl_6 , 0.0281 g Na_2SO_4 , 0.0013 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0008 g P_2O_5 .

1.0052 g Sbst. verbrauchten 1.0 ccm Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I.

1.0073 g Sbst. verloren bis 108° erhitzt 0.0115 g und beim Glühen noch weitere 0.1788 g.

0.8500 g Sbst. gaben 0.1476 g CO_2 .

Keuper IV. 1.0074 g Sbst. gaben 0.4691 g SiO_2 , 0.1407 g Al_2O_3 , 0.0662 g Fe_2O_3 , 0.0517 g CaO , 0.1974 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.2354 g K_2PtCl_6 , 0.0212 g Na_2SO_4 .

1.0075 g Sbst. verbrauchten 1.2 ccm Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I.

1.0525 g Sbst. verloren bis 108° erhitzt 0.0360 g und beim Glühen noch weitere 0.1226 g.

Tübingen, den 11. Juli 1899.