

ist jede neue Beobachtung bis zu einem gewissen Grade eine Kritik des Vorgängers —, diese ist aber niemals verletzend, wenn man den richtigen Ton wahr und auch gleichzeitig das Verdienstliche und Richtige anerkennt. Ich suche mir bei dem Studium einer Arbeit immer das Wort Goethes vor Augen zu halten: „Du mußt von einem Mann nicht alles fordern, und dieser bietet, was er Dir verspricht“ — auf persönliche Ausfälle ist man aber leider gezwungen, ebenso zu antworten.

Ing. Karl Fabich. Feststellung des Alkaliengehaltes in Kalziumkarbonat für die Alkalienbestimmung in Silikatgesteinen. (Ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt in Wien.)

Für die Aufschließung der Silikatgesteine zur Alkalienbestimmung nach Lawrence Smith benötigt man besonders reine, alkalifreie Sorten von Ammoniumchlorid und Kalziumkarbonat. Bis vor kurzem reichte im hiesigen Laboratorium der von Herrn Bergtrat Dr. O. Hackl vor vielen Jahren hergestellte Vorrat an Kalziumkarbonat aus und bei der nunmehrigen Erschöpfung mußte an die Beschaffung eines neuen Präparates gedacht werden.

Da doch inzwischen die Herstellung der chemischen Reagenzien, besonders der reinen, „pro analysi“ gewiß viele Verfeinerungen erfahren hat, so wurden die im Handel befindlichen Sorten (von den Firmen Merck und Schering-Kahlbaum) zuerst einer Prüfung unterzogen, bevor wieder an die Selbsterstellung geschritten wurde.

Laut Vorschrift in dem Buche von E. Merck „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit“, 3. Auflage, wird auf Alkalien in Kalziumkarbonat geprüft, indem man hiervon 5 g mit 50 cm³ Wasser kocht und dann filtriert. Das Filtrat soll nach dem Verdampfen und Glühen höchstens 0.001 g Rückstand hinterlassen.

Der erwähnte Gehalt von 1 mg Alkalien in 5 g Kalziumkarbonat ließe sich vermutlich durch oftmaliges Waschen mit heißem Wasser noch verringern, oder aber es könnte auch der einmal in einer Probe festgestellte Betrag ganz einfach in Abzug gebracht werden.

Die nun nach Mercks Vorschrift erfolgte Prüfung ergab folgende Werte in 4 g¹⁾ Einwage:

Merck, Calcium carbonicum praecipitat. pro analysi	0.0021 g
Kahlbaum, Kalziumkarbonat, gefällt, zur Analyse	0.0017 g
Selbst hergestelltes Präparat	0.0008 g

Nimmt man jedoch den geglühten Rückstand mit wenig Wasser auf, fällt das darin gelöste Kalzium²⁾ aus, filtriert ab und verdampft

¹⁾ Es würden nicht 5 g, sondern 4 g als Grundlage genommen, um sofort ohne Umrechnung mit den nach der L. Smithschen Methode erhaltenen Ergebnissen vergleichen zu können.

²⁾ 100 Teile kochenden Wassers lösen ungefähr 0.002 g Kalziumkarbonat: nach Angaben im Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. Erdmann und im Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie von A. Hofmann.

das Filtrat wieder, glüht und wägt, so verringern sich die Zahlen ganz wesentlich:

Kahlbaum ¹⁾	0.0008 g
Selbst hergestelltes Präparat	weniger als 0.0001 g

Es ist daraus ersichtlich, daß nicht die Alkalien den Hauptteil des Rückstandes darstellen, sondern der beim Kochen in Lösung gegangene Kalk und diesen nun erhaltenen Zahlen zufolge wären die käuflichen Sorten ohne weiteres mit der entsprechenden Korrektur, welche aber vorher jedenfalls festzustellen ist, verwendbar. Mercks Prüfungsvorschrift übergeht also ganz den Umstand, daß die Löslichkeit des Kalziumkarbonats in Wasser verhältnismäßig groß ist und auch ein vollständig alkalienfreies Produkt einen Rückstand von ungefähr 1 mg aus 5 g Kalk in 50 cm³ Wasser geben muß. Wollte man auf diese Weise die in Lösung gegangenen Alkalien bestimmen, so wäre natürlich unbedingt die Abscheidung des Kalkes vorzunehmen.

Führt man aber die Prüfung nicht so, sondern der Gesteinsanalyse nachgebildet aus, indem man nach der Methode von Lawrence Smith den Platin-Fingerring mit 4 g des zu prüfenden Kalziumkarbonates und 0.5 g Ammoniumchlorids beschickt und nun wie bei einem Aufschluß verfährt, so erhält man viel höhere Werte, u. zw.:

Merck ²⁾	0.0198 g
Kahlbaum ²⁾	0.0316 g

Durch wiederholte Reinigung (Fällung der in Lösung befindlichen Kalziumreste) ließen sich diese Ergebnisse vielleicht noch um 1--2 mg verringern, aber dies wurde nicht mehr vorgenommen, weil in der Größenordnung der Beträge hiedurch keine Änderung einträte.

Es ist nun daraus im Vergleich mit den früheren Zahlen (beim bloßen Auskochen) zu ersehen, daß diese große Menge Alkalien im Kalk eingeschlossen ist und vom Wasser beim einfachen Auskochen nicht gelöst werden kann.

Fast zur selben Zeit wurde das Buch: Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse von J. Jakob (Sammlung naturwissenschaftlicher Praktika, Band 15) erworben und darin ist eine alkalifreie Sorte Kalziumkarbonat zur Smithschen Alkalienbestimmung angepriesen, hergestellt von der Firma A. G. vormalig B. Siegfried in Zofingen (Schweiz), welches in 10 g keine wägbaren Spuren von Alkalien enthalten soll. Dieses Präparat wurde sofort bestellt und nach dem Smithschen Verfahren geprüft, welcher Prüfung es aber nicht standhielt, denn in 4 g wurden 0.0023 g Alkalien gefunden, das ist in 10 g 0.0058 g, anstatt der nicht wägbaren Spur. Wenn es auch bedeutend reiner als die beiden vorherigen ist, so ist es doch noch nicht gut verwendbar.

¹⁾ Es handelt sich um dasselbe Präparat wie früher: Kalziumkarbonat, gefällt, zur Analyse.

²⁾ Dieselben Sorten wie vorher.

Durch diese nicht befriedigenden Ergebnisse veranlaßt, mußte nun wieder selbst ein entsprechendes Produkt hergestellt werden, wobei von der reinsten Sorte (Merck) ausgegangen wurde und zur Lösung und Fällung nur Reagenzien „pro analysi“ zur Anwendung kamen. Bei der Prüfung dieses nun erhaltenen Präparates wurden nach Smith in 4 g Einwage noch immer 0·0012 g Chloralkalien gefunden. Durch neuerliches Lösen und Fällern (wieder mit den reinsten Reagenzien pro analysi) konnte der Alkaliengehalt auf 0·0008 g in 4 g Kalziumkarbonat herabgedrückt werden und durch weitere Wiederholungen der Fällung wäre auch dieser Betrag noch zu verringern.

Mittlerweile erschien jedoch der neue Katalog von der Firma Schering-Kahlbaum und dieser enthielt ein Präparat von Kalziumkarbonat zur Smith'schen Alkalienbestimmung in Silikaten angegeben, welches sogleich beschafft und untersucht wurde. Dieses Produkt ist sehr rein und enthält im Durchschnitt in 4 g nur 0·00045 g Alkalien.

Auch die Firma Merck bringt nun eine Spezialsorte Kalziumkarbonat zur Silikatanalyse nach L. Smith in den Handel, welche ebenfalls gekauft und geprüft wurde. Die Menge an Alkalien wurde in 4 g Einwage durchschnittlich zu 0·00165 g gefunden.

Zur besseren Übersicht sind die Untersuchungsergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Bezeichnung der untersuchten Sorte	Untersuchungsergebnisse in 4 g nach der Methode		Anmerkung
	Merck	Smith	
Kahlbaum, Kalziumkarbonat, gefällt, z. Analyse.	0·0017 g ¹⁾	0·0316 g	1) Nach der Fällung des Kalziums: 0·0008 g
Merck, Calcium carbonicum praecipitat. pro analysi.....	0·0021 g	0·0198 g	
Siegfried in Zofingen (Schweiz).....	—	0·0023 g	2) Nach der Fällung des Kalziums weniger als 0·0001 g
Merck zur Silikatanalyse. Selbst hergestelltes Präparat	—	0·00165 g	
Dasselbe, nochmals gelöst und gefällt	0·0008 g ²⁾	0·0008 g	
Kahlbaum, zur Silikatanalyse	—	0·00045 g	

Aus diesen kurzen Darlegungen ist zu entnehmen, wie ungemein wichtig es ist, sich genauestens über die zu verwendenden Chemikalien durch eigene sorgfältige Prüfungen zu unterrichten, denn der Vermerk „zur Analyse“, „chemisch rein“ oder in diesem besonderen Falle „alkalifrei“ allein genügt nicht immer.