

Skänker till Vetenskaps-Akademien's Bibliotek.

(Forts. fr. sid. 12.)

Från Linnean Society i Sydney.

Proceedings, Vol. 7: 3.

Från Colonial Museum & Geological Department of New Zealand i Wellington.

Report on the colonial museum, 17.

» » geological explorations, 1881.

HULTON, F. W. Report on the New Zealand Diptera, Orthoptera, Hymenoptera. Wellington 1881. 8:o.

Från Académie des Sciences i Paris.

LAPLACE, Oeuvres, T. 4—5. Paris 1880—1882. 4:o.

Från Société de Géographie i Paris.

Bulletin, 1882: 3; 1883: 1—3.

Compte rendu, 1882: 17; 19; 1883: 1—7; 10—11; 13—18.

Från K. Nederländska Regeringen i Haag.

Flora Batava, Afl. 257—264.

Topographische en geologische Beschrijving van... Sumatras Westkust, Text & Atlas. Amsterd. 1883. 8:o & Fol.

Från K. Akademie der Wissenschaften i Berlin.

Politische Correspondenz Friedrichs des Grossen, Bd 10.

Från Physikalische Gesellschaft i Berlin.

Fortschritte der Physik, Jahrg. 36: 1—3.

Från Statistisches Bureau i Dresden.

Zeitschrift, Jahrg. 27: 1—4; 28: 1—2; 29: 1—2.
Kalender, 1883.

Från Ferdinandeum i Innsbruck.

Zeitschrift (3) H. 27.

Från Universitetet i Kiel.

Schriften, 1882/1883. 25 st.

(Forts. å sid. 120.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademien's Förhandlingar, 1884. No 1.
Stockholm.

Om bestämning af små kalkmängder vid närvaro af mycket magnesia.

AF F. L. EKMÄN.

Arbetet utfördes under författarens ledning å Tekniska Högskolans laboratorium af Hrr J. W. SKOGLUND och S. WILLMERS.

[Meddeladt den 9 Januari 1884.]

Genom ingenjör C. D. EKMÄNS method att för beredning af pappersmassa af ved eller andra växtdelar använda en lösning af surt magnesiumsulfid under högt tryck, har magnesiten för nämnda fabrikation blifvit ett viktigt råämne. För någon tid sedan blef jag af honom anmodad att angifva en method för magnesiters analys, som borde vara enkel till utförandet, men tillåta en fullt noggrann bestämning af den i magnesiterna vanligen ingående lilla kalkhalten.

Vid åtskilliga analyser, utförda i England och Frankrike, hade nemligen Herr EKMÄN fått temligen olika uppgifter om kalkhalten i samma magnesit. Det syntes honom sannolikt att detta härrörde från någon ofullkomlighet i metoden, hvilken likväl här bör vara skarp, enär det ligger vikt derpå att kalkhalten, såväl som jernhalten, i den magnesit, som för detta ändamål skall användas, är möjligast liten.

Det är anmärkningsvärdt att, fastän metoden att skilja kalk från magnesia i form af oxalat varit så ofta diskuterad och de försigtighetsmått, som dervid äro af nöden, blifvit särskildt genom R. FRESSENIUS upprepade gånger så tydligt fram-

hållna, så felas ej sällan ännu mot dessa föreskrifter, hvarigenom ganska felaktiga resultat kunna erhållas, då magnesiens mängd är stor och kalkens liten. Men ehuru oxalsyremethoden, rätt utförd, i de flesta fall är användbar, är den likväl stundom omständligare än den method, som SCHEERER¹⁾ redan 1859 angaf, och som går ut på att skilja kalk från magnesia på grund af kalksulfatets olöslighet i alkohol, en method, som sannolikt användes mindre, än hvad den förtjenar. Jag föranleddes därför att å härvarande laboratorium låta närmare undersöka vissa villkor för denna methods tillförlitlighet, samt att med särskild hänsyn till teknisk analys af magnesiter gifva den en möjligast enkel form. I hvad mån methoden i denna form må vara lämplig för analys af mer kalkrika karbonater, såsom dolomiter, öfverlemnar jag åt andra att afgöra.

Enligt SCHEERERS method har man att dekomponera magnesiten med utspädd svafvelsyra, affiltrera lösningen från en liten mängd olöslig mängd bergart, som i mineralet plägar förekomma, tvätta samt fälla gipsen med alkohol. Fällningen utföres enligt SCHEERERS föreskrift så, att alkohol tillsättes till vätskan under ständig omrörning till dess en konstant, svag grumling inträder. Gipsen, som faller i form af ett *kornigt*, kristalliniskt pulvver, affiltreras efter några timmars förlopp. SCHEERER anmärker emellertid att det fordras någon öfning att afpassa alkoholmängden rätt, och att det lätt inträffar, att fina *nålförmiga* krystaller af magnesiumsulfat efteråt utfälla bland gipsen. Skulle denna sednare fällning hafva blifvit mycket stor, aflägsnar han den genom *försigtig* tillsats af vatten till lösningen. Han finner i alla händelser nödvändigt att återupplösa den erhållna fällningen, sedan den blifvit afskiljd från vätskan, och sedan utfälla kalken som oxalat, för att med säkerhet få den fri från magnesia.

Beträffande den mängd alkohol, som erfordras i förhållande till vätskans volum, då gipsen på detta sätt utfälles, lemnar

¹⁾ Journ. f. pr. Ch. 76, 427.

SCHEERER ingen uppgift. G. C. WITTSTEIN¹⁾ har i den undersökning, som han, utan kännedom om SCHEERERS arbete, publicerade år 1863, angifvit, att ur en blandning af mycket klor-magnesium och litet klorcalcium föll kalken fullständigt för svafvelsyra, då så mycket alkohol tillsattes, att blandningens alkoholhalt blef 60 proc., men att magnesiumsulfat lätt medföljde, om alkoholhalten var större. A. CHIZYNSKI²⁾ använde en egendomlig modifikation af denna method, hvarvid han erhöi kalk- och magnesiumsulfaterna i fast form och sedan genom tvättning med 35—40-procentig alkohol på filtrum utlöste magnesiumsulfatet från gipsen. Vid försök som här anställdes att ur magnesitens lösning i svafvelsyra utfälla gipsen med alkohol, befanns den mängd 97-procentig alkohol, som behöfde tillsättas, för att träffa den punkt, som SCHEERER angifvit, utgöra ungefär $\frac{4}{5}$ af vätskans volum.

Huru mycket alkohol, som kan tillsättas utan att magnesiumsulfat faller, måste i alla händelser mycket bero på lösningens halt af detta salt. Men en anmärkning ligger här nära till hands. FRESSENIUS uppgifver att gips är *nästan olöslig* i 90-procentig alkohol, och föreskrifver i 6:e upplagan af hans bekanta lärobok att man vid dess fällning bör tillsätta 3—4 gånger så mycket alkohol som vätskans egen volum. Det kan då betviflas huru vida en verkligt noggrann kalkbestämning erhålles, då gipsen fälles ur en lösning, som innehåller blott 60 eller t. o. m. under 50 vol. procent alkohol. Denna anmärkning mot SCHEERERS method har också blifvit gjord af OEFFINGER³⁾, som menar att man för att få kalken noggrannt bestämd skulle vara tvungen att koncentrera det alkoholiska filtratet från gipsfällningen, för att deri taga reda på den gips, som undgått att fällas. Af detta skäl gifver OEFFINGER företräde åt en af honom angifven method, som består deri att han upphettar kloriderna af calcium och magnesium i torr syrgas, hvar-

¹⁾ Journ. f. anal. Ch. 1863, s. 325.

²⁾ Journ. f. anal. Ch. 1865, 348.

³⁾ Journ. f. anal. Ch. 8, 457.

vid klormagnesium förvandlas till oxid, men klorcalcium ej förändras, och derföre efteråt kan med vatten utlösas, hvarefter det genom upprepad fällning i form af karbonat renas från något oförändradt klormagnesium. Förmodligen skulle dock de flesta kemister ganska ogera uthyta SCHEERERS method mot OEF-FINGERS.

Följande försök af Herr S. WILLMERS vid härvarande laboratorium synas visa att man ej har mycket att befara af den ifrågasatta felkällan. Han använde dervid en lösning af ren gips, hvari fanns på 20 cc. enligt två bestämningar 0,0130 och 0,0132, medium 0,0131 gr. kalk. Kalken fälldes dervid som oxalat och vägdes som CaO. Då 10 cc. af denna gipslösning tillsattes till en lösning, som på omkr. 60 cc. innehöll 3 gr. kristalliseradt magnesiumsulfat¹⁾ och derpå fälldes med alkohol enligt SCHEERERS method, så erhöles ur fällningen, sedan den åter blifvit upplöst i saltsyra, förvandlad till oxalat och glödgad, 0,0063 gr. CaO i stället för 0,00655, som borde erhållits. Vid fällningen hade användts ungefär $\frac{1}{3}$ af lösningens volum alkohol.

Till närmare utredning af frågan lät jag anställa följande försök, som utfördes af Herr J. V. SKOGLUND. Då en tillräckligt noggrann bestämning af kalkhalten i magnesit syntes fordra att minst 1 gr. magnesit användes till analysen, hvilken, om den vore ren, skulle gifva 2,8 gr. kristalliseradt magnesiumsulfat, så användes alltid 3 gr. af detta salt till hvarje försök. Saltet, som i sig sjelf borde vara rent, underkastades för säkerhets skull omkristallisering under trublering, och medelst ammon-oxalat kunde intet spår af kalk deri upptäckas, vare sig direkt, eller efter fraktionerade fällningar med mycket alkohol.

Magnesiumsulfatets fällbarhet af alkohol. I hvarje af de till följande prof använda 10 lösningarna, som voro utspädda till 5 olika volumer, fanns 3 gr. rent kristalliseradt magnesium-

¹⁾ Saltet visade vid profning med salmiak och ammon-oxalat i stort öfverskott ingen reaktion på kalk.

sulfat. Då dessa lösningar försattes med dels 100, dels 80 procent af deras volum alkohol¹⁾, förhöllo de sig sålunda:

Tab. I.

Försökets nr.	Lösningens volum i cc.	Tillfugt af alkohol.	Vol.-proc. alkohol.	Lösningens förhållande.
1	20	20	100	Inom en timma stelnad af krystaller.
2	"	16	80	" " " " " "
3	40	40	100	" två timmar " " "
4	"	32	80	" en timma krystaller utfädda.
5	60	60	100	" " " " " "
6	"	48	80	Ännu efter 4 timmar alldeles klar.
7	80	80	100	" " " " " "
8	"	64	80	" " " " " "
9	100	100	100	" " " " " "
10	"	80	80	" " " " " "

Då ytterligare 20 cc. alkohol tillsattes till provet 9 utkristalliserade snart en del af saltet.

Man kan således försätta den lösning som erhålles, då en gramm magnesit dekomponeras med svafvelsyra, med dess lika volum alkohol, om lösningen förut blifvit utspädd till 80 cc., eller med $\frac{1}{5}$ af dess volum alkohol, om lösningen förut blifvit utspädd till 60 cc., utan att något magnesiumsulfat utfaller. Men man kan ej försätta den med mycket mer än dess lika volum alkohol, så framt man ej förut utspäddt den till betydligt mer än 100 cc. Att vid analys af magnesit utspäda dess lösning i svafvelsyra till 100 cc., innan den fälles med alkohol, innebär så till vida en fördel, att man då ej behöfver frukta att gips kunde innehållas i den olösliga återstoden, efter mineralets behandling med svafvelsyra, äfven om dess kalkhalt vore betydligt större, än hvad i magnesiten plägar vara fallet. Om man nemligen räknar gipsens löslighet i vätskan vid vanlig värmegrad

¹⁾ I denna uppsats menas öfverallt alkohol af 96 å 97 volumprocent.

till blott 0,2 gr.¹⁾ på 100 cc., så skulle gipsen kunna gå i lösning då 1 gr. magnesit användes, äfven om mineralet innehölle 6,4 proc. CaO.

Följande försök, som jag sjelf anställde för att utröna, huruvida något spår af kalk fanns i magnesiassulfatet, kunna tjena att fullständiga ofvanstående iakttagelse om saltets förhållande till alkohol.

1:o. Då 3 gr. salt löstes i 100 cc. vatten och lösningen i slutet kärl försattes med 100 cc. alkohol, så afsatte sig först efter 3 dygns förlopp några få, fina saltnålar, tydligen magnesiassulfat. Men efter vidare tillsatts af blott 5 cc. alkohol uppkom inom 12 timmars förlopp en större fällning, som vägde 0,113 gr.

2:o. Då 3 gr. salt löstes i 100 cc. och försattes med 150 cc. alkohol uppkom ingen fällning förr än blandningen, som värmdes sig genom alkoholens tillsats, hunnit svalna; men efter dygnets förlopp var kärlet nästan fyllt af kristallnålar. Vätskan afsögs medelst vattenluftpump, kristallerna löstes åter i 100 cc. vatten och denna lösning försattes åter med 150 cc. alkohol, hvarvid efter ett dygn erhöles en nästan lika stor fällning som första gången. Då denna fällning ånyo behandlades på samma sätt blef fällningen efter ett dygn obetydlig, och alkoholmängden ökades derföre till 190 cc. mot 100 cc. lösning, då en fällning erhöles som vägde 0,192 gr. De vid dessa fraktionerade fällningar erhållna filtraten indunstades och återstoden glödgades lindrigt och vägdes.

De anförda vägningarna leda till följande ungefärliga siffror för magnesiassulfatets lösligheter i några olika blandningar af vatten och 97-procentig alkohol.

¹⁾ Dess löslighet i rent vatten vid vanlig värmegrad skulle vara 0,232 gr. på 100 cc. Särskilda försök visade att den likväl är något svårare i vatten, som håller mycket magnesiassulfat.

Blandn. af vatten + alkohol.	100 cc. blandning löste vid vanlig värmegrad
100 vol. 100 vol.	1,50 gr. ($MgO_2SO_2 + 7H_2O$)
" " 105 "	1,41 "
" " 150 "	0,36 "
" " 190 "	0,34 "

De slutliga fällningarna, som vid dessa båda försöks-serier erhöles, och i hvilka kalkhalten, om sådan fanns, borde enligt SCHEERERS uppgift vara samlad, provades på kalk med ammonoxalat. Deras halt af magnesia var nu blott 2 till 3 centigram. De löstes i 20 cc. vatten och försattes med 2 equiv. salmiak och 4 equiv. ammonoxalat i förhållande till magnesiämängden. Men icke ett spår till kalk kunde dervid upptäckas.

Gipsens fällbarhet af alkohol. För att utröna huru mycket gips som stadnar i lösningen, da man för dess fällning använder blott 1 till 2 gånger vätskans volum alkohol, anställdes följande försök. Till 100 cc. af en ren gipslösning, som innehöll 0,58 gr. ($CaO_2SO_2 + 2H_2O$) per liter, sattes 100, 120, 150 och 200 cc. alkohol (97-procentig). Fällningarna upptogs på filtrum dels efter 2, dels efter 4 timmars förlopp, hvarefter filtraten koncentrerades till ringa volum, och den deri befintliga lilla gipsmängden förvandlades till oxalat, som titrerades med svag chameleonslösning (omkring 2 gr. chameleon per liter). Dervid erhöles följande siffror.

Tab. II.

Prof. nr.	cc. alkohol tillsatt.	Filtrerat efter timmar.	Gr. CaO i filtratet.	CaO i nedslaget på 100 cc. filtrat.
1	100	2	0,0018	0,0009
2	"	4	0,0016	
3	120	2	0,0016	0,0006
4	"	4	0,0012	
5	150	2	0,0014	0,0005
6	"	4	0,0011	
7	200	2	0,0008	0,0003
8	"	4	0,0009	

Ehuru resultaten äro litet ojemna, såsom man finner vid jämförelse af t. ex. 3 och 5, 7 och 8, så visa de dock tillräckligt:

1) att gipsens löslighet i en blandning af lika volymer vatten och alkohol är tillräckligt stor, för att kunna föranleda en afsevärd kalkförlust, då lösningens volum uppgår till 200 cc., och att det utan tvifvel är befogadt att, såsom FRESSENIUS föreskrifver, använda 3—4 gånger lösningens volum alkohol för utfällning af kalk i form af gips, då ej andra omständigheter förhindra detta;

2) att föga mer gips utfälles efter 4 timmars förlopp än efter 2;

3) vid jämförelse med de nyss förut anförda iakttagelserna öfver magnesiumsulfatets löslighet finner man att det vid analys af magnesit efter denna metod icke skulle tjena till mycket att använda mer alkohol än lösningens lika volum. Den stora mängden magnesiumsulfat gör det nemligen omöjligt att använda så mycket mer alkohol, att något väsentligt dermed vore vunnet med hänsyn till gipsens fullständiga utfällning. Visserligen kunde man återupplösa och med alkohol omfälla fällningen ett par tre gånger, men methoden blefve då mer omständlig än önskligt.

Man finner att resultatet af dessa försök ej rätt öfverensstämmer med den ofvan anförda iakttagelsen, att ur en lösning, som innehöll 3 gr. magnesiumsulfat och 0,00635 gr. CaO i form af gips, kalken kunde utbekommas med en förlust af blott 0,00025 gr., då den fälldes enligt SCHEERERS method och med användning af blott $\frac{1}{5}$ af vätskans volum alkohol. Hr SKOGLUND anställde därför äfven följande försök öfver

Gipsens fällbarhet af alkohol vid närvaro af magnesiumsulfat. Dertill användes en ren gipslösning, hvars halt beständes dels genom afdunstning till torrhet och lindrig glödning af återstoden, dels genom kalkens fällning som oxalat, och oxalats titrering med svag chameleonlösning. Två bestämningar af förra slaget gäfvö 0,0528 och 0,0530, en bestämning af senare

slaget 0,0529 gr. CaO_2SO_2 på 25 cc., motsvarande i medeltal 0,0218 gr. CaO. Man utspädde 25 cc. af denna lösning med vatten till 100 cc., upplöste deri 3 gr. af det ofvannämnda magnesiumsulfatet och tillsatte sedan 100 cc. alkohol. Efter 2 timmars förlopp upptogs gipsfällningen på askfritt filter¹⁾, tvättades först med 50-procentig, sedan med 75-procentig alkohol, glödgades under vanliga försigtighetsmått och vägdes. Vigten utgjorde 0,0532 gr. motsvarande 0,0219 gr. kalk. Den öfverfördes sedan till oxalat, som vid chameleontitrering gaf 0,0216 gr. kalk. Samma försök upprepades med blott den skillnad att gipsfällningen först efter 4 timmars förlopp skildes från lösningen. Dervid erhöles 0,0216 gr. kalk beräknad af gipsens vikt och 0,0217 beräknad af chameleontitreringen. Medeltalet af dessa bestämningar, hvilkas olikheter tydligen äro att hänföra till observationsfel vid vägning och titrering, utgör 0,0217 gr., motsvarande således nästan fullkomligt den använda kalkmängden, som var 0,0218 gr.

Af dessa försök framgår att gipsen faller magnesiäfri och kan direkt vägas, om de ofvan angifna proportionerna iakttagas. Men dessutom leda försöken till den slutsats, att gipsens löslighet i utspädd alkohol så godt som fullständigt upphäfves, då vätskan samtidigt innehåller magnesiumsulfat till så stor mängd, som någorlunda motsvarar den alkoholiska vätskans löslighetsförmåga för detta salt, och att den invändning, som kunnat göras och gjorts mot SCHEERERS method på grund af gipsens löslighet i omkring 50-procentig alkohol, således icke är giltig.

Denna slutsats kunde synas desto mer befogad, som magnesiumsulfat, enligt hvad ofvan blifvit anmärkt, äfven uti en mättad lösning af gips i vatten utfäller något gips. Men innan den kunde antagas för säker borde tillses, huruvida icke det till

¹⁾ Vid alla bestämningar, hvarvid en kalkhalt i filterpapperet kunde inverka på resultatet, användes de slags filter, som SCHUTCHER et SCHÜLL nyligen bragt i handeln, hvilka genom behandling med chlorvätesyra och fluorvätesyra blifvit möjligast befriade från askbeständsdelar. De filterna mycket snabbt, men för fina fällningar är ofta behöfligt att omfiltrera, för att få fullt klart filtrat.

försöken använda magnesiumsulfatet kunnat innehålla spår af gips, oaktadt denna ej kunnat upptäckas medelst den bästa hittills mer kända method, nemligen SCHEERERS. I så fall kunde nemligen gipsens löslighet i alkoholblandningen maskeras af magnesiassulfatets egen gipshalt, i det denna kunde räcka till att mätta alkoholblandningens löslighetsförmåga för gips; den särskildt tillsatta gipsmängden kunde då naturligtvis fullständigt utfällas.

För att afgöra detta valde jag följande utväg. Magnesiumsulfat sönderdelas som bekant vida lättare i hetta än kalksulfat. Man borde således kunna vid lagom glödningstemperatur sönderdela det mesta magnesiumsulfatet, sedermera neutralisera den bildade magnesian med saltsyra, och derpå med alkohol skilja klormagnesium från kalksulfat och en rest magnesiumsulfat. Då klormagnesium är lösligt i alkohol kunde detta ske med en så liten mängd och så stark alkohol, att dervid ingen gips kunde upplösas. I den olösta resten kunde sen kalken upptäckas med ammon-oxalat.

Sedan Herr SKOGLUND anställt några förkänningsförsök angående den glödningshetta som gips med säkerhet kunde uthärda utan sönderdelning¹⁾, provade han magnesiumsulfatet på följande sätt. I en betäckt platinaskål upphettades 3 gr. af sulfatet för en måttligt stark glasblåsarlampas under 1/2 timma. Därefter tillsattes vatten och ren saltsyra, öfverskottet af saltsyran afdunstades och återstoden behandlades med litet vatten och alkohol till flerdubbla volum. De dervid olösta sulfaterna, som syntes utgöra omkring hälften af den ursprungliga mängden, behandlades åter på samma sätt, och den nu erhållna lilla återstoden af sulfatet löstes i vatten och försattes med salmiak och ammon-oxalat i tillräcklig mängd. Dervid erhöles verkligen efter en tid en liten fällning af oxalsyrad kalk, hvilken af mig bestämdes genom titrering med svag chameleonlösning.

¹⁾ Den glödande gipsen behandlades med 1/3 normalsvafvelsyra, och blandningen återtitrerades med 1/3 normalnatron. Visade sig dervid ingen förbrukning af svafvelsyra så var gipsen oförändrad.

På detta sätt erhöles ur 3 gr. af magnesiumsulfatet 0,00074 gr. kalk, och ur lika mycket af samma salt, innan det genom trablerad kristallisation blifvit renadt, 0,0014 gr. kalk. För att kontrollera bestämningens rättighet, och samtidigt se huruvida genom användning af lindrigare glödning under längre tid, möjligen en större mängd kalk kunde erhållas, gjorde jag själf följande bestämning.

Tre gramm af det omkristalliserade magnesiumsulfatet upphettades först till 100° å 250° för att utjaga vattnet och sedan medelst fulla lågan af en vanlig god BUNSENS lampa under 17 timmar, allt i platinaskål med lock. Den glödade massan försattes sen med ren titrerad saltsyra under lindrig uppvärmning emellanåt, tills blott en ytterst liten mängd olöst magnesia återstod. Af saltsyreförbrukningen befanns att 41 proc. af saltet hade sönderdelats. Sedan tillsattes vätskans 5-dubbla volum alkohol. Det olösta sulfatet upptogs på en tratt med platinakon, vätskan afsögs medelst vattenluftpumpen, och återstoden tvättades med alkohol. Filtratet var fullkomligt klart, ehuru intet filtrum användts, hvilket jag här helst ville fullkomligt undvika. Saltet löstes sen i vatten, indunstades till torrhet, samt glödades åter på samma sätt, som förut. För att erfara huru mycket magnesiumsulfat, som ännu fanns odekomponerat, omvägdes saltet emellanåt. Då den ännu vid svafvelsyra bundna magnesian nedgätt till inu emot 4 centigramm, hvartill åtgick omkr. 20 timmar, afskiljdes med saltsyra och alkohol den frigjorda magnesian, resten löstes i vatten och kalken fällades som oxalat. Fällningen skiljdes genom några dekanteringar utan användning af filtrum från vätskan, löstes i saltsyra ännu en gång, omfällades med ammonoxalat och upptogs nu på filtrum, tvättades och titrerades med chameleon. Jag erhöles dervid 0,00069 gr. CaO. I det kalkoxalat, som hr SKOGLUND afskiljt ur samma salt, hade jag funnit 0,00074. Alltså erhöles kan man säga samma mängd kalk, 0,0007 gr., ur 3 gr. af det renade magnesiumsulfatet antingen det dekomponerats genom sammanlagdt 1 timmas glödning för glasblåsar-

lampen¹⁾, eller 37 timmars glödning för en vanlig BUNSENS lampas, och sålunda hade de olika omständigheterna vid glödningen intet märkbart inflytande på methodens resultat.

At det anförda följer

1) att den skarpaste hittills kända method att upptäcka små mängder gips i magnesiumsulfat är att dekomponera saltet till alla största delen genom glödning, och derefter afskilja den frigjorda magnesiumoxiden med saltsyra och alkohol, och ur det lösta slutligen kalken med ammonoxalat.

2) att kalkhalten i en magnesit noggrannast skulle kunna bestämmas genom att lösa med saltsyra, filtrera från olöst bergart genom askfritt filterna, koncentrera, tillsätta en afpassad mängd svafvelsyra, afskilja klormagnesiet med stark alkohol och ur det lösta afskilja kalken med ammonoxalat.

3) med afseende på de ofvan anförda försök, som gingo ut på att fälla kalken som ren gips ur magnesitens lösning i svafvelsyra, hvarvid den filtrerade lösningen bragtes till en volum af ungefär 100 cc. och fälldes med dess lika volum alkohol, följer att en liten kalkförlust dervid eger rum, ehuru mindre än hvad som motsearar gipsens löslighet i en blandning af 100 cc. vatten och 100 cc. alkohol.

Vid de af Hr SKOGLUND anställda kontrollförsöken blef kalkförlusten blott 0,0001 gr. (se ofvan). På grund af gipsens löslighet i och för sig i sådan alkoholblandning borde förlusten ha utgjort 0,0017 gr. (se tab. II). Men då nu det till kontrollförsöket använda magnesiassaltet visade sig innehålla 0,0007 gr. CaO, så kan kalkförlusten i verkligheten vid sådan fällning uppskattas till 0,0008 gr. Att kalkförlusten sålunda blir dubbelt mindre än hvad af gipsens löslighet i alkoholblandningen skulle beräknas, beror påtagligen derpå att närvaron af magnesiumsulfatet förminskar dess löslighet.

Den nämnda korrektionssiffran, 0,0008 gr., borde rätteligen ännu bestämmas under användning af absolut kalkfritt magne-

¹⁾ Blåstern erhöles medelst en Müschers vattenluftpump.

siumsulfat¹⁾, hvilket tiden nu icke medgifvit. Sannolikt skulle emellertid den ifrågavarande kalkförlusten kunna betydligt minskas, om man utfällde gipsen med alkohol vid högre temperatur. Vid försöken öfver magnesiumsulfatets löslighet i alkoholblandningar syntes den vara betydligt större i varma sådana än i kalla, under det man tvärtom kan vänta att gipsen är lösligare i de kalla än i de varma. Om derföre gipsens fällning med alkohol skedde i ett tillslutet kärl vid t. ex. 80° värme, så torde vid passande proportion af vatten och alkohol kalkförlusten blifva betydelselös. Men jag får, som sagdt, för närvarande lemna denna möjlighet åsido.

Fördelen af att vid analys af magnesiter använda svafvelsyran som lösningsmedel ligger i den särdeles enkla form, som analysen dervid kan antaga, åtminstone då den göres i och för tekniskt behof, och ett fel på en eller annan tiondedels procent af hufvudbeständsdelarne, magnesia och kolsyra, ej har något att betyda. Methoden blir då följande:

En grov pulfriserad magnesit dekomponeras med 100 cc. fjerdedels normalsvafvelsyra i värme, kolsyran bortkokas, och den åter afkylda vätskan återtitreras med fjerdedels normalnatron och fenolftalein. Derefter surgöres vätskan åter lindrigt med svafvelsyra i ändamål att upplösa kalk, som möjligen kunnat vid återtitreringen utfällas af fosforsyra, hvilken stundom spårvis förekommer i magnesit. Sedan affiltreras lösningen från olöst bergart, som tvättas, glödgas och väges. Filtratet koncentreras till ungefär 100 cc. volum och försättes med dess lika volum alkohol. Efter 2 timmar upptages den fällda gipsen på ett med saltsyra extraheradt filter, tvättas först något med 50-procentig och sedan med 75-procentig alkohol, samt glödgas och väges. Af gipsmängden, ökad med den behöriga korrektionssiffran för dess löslighet i vätskan, beräknas magnesitens halt af kalk och kalciumkarbonat. Af den vid titreringen iakt-

¹⁾ Sådant skulle säkrast beredas af chlormagnesium och svafvelsyra, sedan saltet först genom behandling med något svafvelsyra och mycket alkohol blifvit fullständigt befräddt från kalk.

tagma svafvelsyreförbrukningen, minskad med den, som motsvarar kalkmängden, beräknas halten af magnesia och magnesiumkarbonat. I särskildt prof af magnesiten bestämmes genom lösning i svafvelsyra, reduktion med zink och titrering med chameleon den mängd jern, som går i lösning, och som sedan beräknas till jernoxidulcarbonat, enär all anledning är att antaga att det lösta jernet befunnit sig i denna form. På särskildt prof bestämmes äfven mineralets halt af fugtighet.

Följande anmärkningar må tilläggas. Mot 1 gr. rent magnesiumkarbonat skulle till jemn mättning fordras 95,2 cc. $\frac{1}{4}$ normalsvafvelsyra; den föreskrifna mängden, 100 cc. innebär sålunda alltid ett tillräckligt öfverskott. Om man i stället använder 50 cc. halfnormalsyra eller 25 cc. helnormalsyra, så går nog kalken ändå sannolikt i lösning, i det magnesiternas kalkhalt plägar vara ganska ringa, men användningen af $\frac{1}{4}$ normal-lösningar innebär dock större skärpa i titreringen. Skulle man använda den ifrågavarande metoden på kalkmagnesiakarbonater, som hålla mer än 6 proc. kalk, och gipsen således ej fullständigt lösas äfven i 100 cc. vätska, så kunde man behandla den på filtrum upptagna bergarten och gipsen med ammonkarbonat, utdraga kalciumkarbonatet från bergarten med utspädd saltsyra och antingen fälla denna del af kalken särskildt eller koncentrera filtratet och förena det med hufvudportionen.

Innehåller magnesiten *jernoxidulcarbonat* jemte *kalcium- och magnesiumkarbonat*, så bör svafvelsyreförbrukningen ej anses som equivalent mot hela kolsyremängden, utan, som ofvan antagits, blott mot kolsyremängden i de sistnämnda karbonaterna. Till bevis må följande iakttagelse öfver jern- och mangansalters förhållande vid alkalimetrisk titrering anföras, hvilka jag förut för annat ändamål anställt. Två gramm ren krystalliserad jernvitriol löstes till en liter, 100 cc. afpipetterades och titrerades med natronlösning, hållande 0,01161 gr. NaOH pr cc. Den mörka fällningen afsatte sig lätt, så att fenoltaleinens indikation utan svårighet kunde iakttagas. Den inträdde varaktigt först då 4,74 cc. natronlut förbrukats. I den använda jernvitriolen

fanns 0,0575 gr. SO_3 , som skulle ha fordrat 4,96 cc. natronlut. Alltså fordrade den vid jernoxidulen bundna svafvelsyran 96 proc. af den mängd natronhydrat, som den i fritt tillstånd skulle ha fordrat för att neutraliseras. Ungefär på samma sätt förhöll sig neutral jernchlorid, vare sig med eller utan tillsats af ett alkalisulfat. Den lilla mängd syrsatt jern som i magnesiter kan förekomma utöfvar alltså vid ifrågavarande slags analys intet märkbart inflytande på titreringsresultatet.

Mangansulfatet förhåller sig vid alkalimetrisk titrering mycket annorlunda än jernsulfaterna. Då fjerdedels normalnatronlösning tillsattes till en med fenoltalein försatt lösning af mangansulfat, så framträdde indikationen redan då ungefär $\frac{2}{3}$ af den natronmängd ätgått, som skulle fordrats att neutralisera den vid manganoxidulen bundna svafvelsyran. Närvaro af mangankarbonat i ett kalk-magnesia-karbonat skulle derföre verka störande på titreringsresultatet. Men i magnesit har det, för så vidt jag vet, ej anträffats i bestämbar mängd, och det vore lätt att genom kvalitativt prof på förhand förvissa sig om manganens närvaro eller frånvaro. Andra karbonaters närvaro än de nämnda torde man icke hafva någon anledning att frukta.

Hvad beträffar andra ämnen, hvilkas närvaro skulle kunna göra beräkningen oriktig, så skulle, vid en halt af gips i mineralet, kalkhalten visserligen blifva riktig, men mängden kalkkarbonat komme att beräknas för hög och mängden magnesiumkarbonat för liten. Det vore dock synnerligt lätt att öfvertyga sig om närvaron eller frånvaron af gips, eller vattenlösliga jordartföreningar öfverhufvud, om så skulle anses behöfligt. Neutralsalter af alkalier, som spärvis kunna förekomma i mineraler och bergarter, komme ej att hafva inflytande på beräkningen, utan blefve inbegripna bland förlusten. Föga anledning torde man hafva att frukta närvaro af sådana silikater, som af utspädd svafvelsyra sönderdelas, hvilket skulle leda till ett för högt tal för magnesiumkarbonat, och i fall kalk ur bergarten utdroges, äfven för kalkkarbonatet. Hvad beträffar den ej sällan förekommande lilla fosforsyrehalten i magnesit, så borde fosfor-

syrans inverkan på titreringsresultatet så till vida blifva ingen, som det af syran upplösta fosfatet utfälles igen vid återtitreringen. Men var fosforsyran bunden vid kalk i mineralet, så skulle likväl halten af kalkkarbonat blifva beräknad för hög och halten af magnesiumkarbonat för låg, enär den vid fosforsyra bundna kalken blefve bestämd och beräknad som karbonat.

De nu ifrågasatta anledningarne till fel torde emedlertid för analys af verkliga magnesiter icke alls hafva något afsevärdt inflytande. Genom en omsorgsfullt utförd kolsyrebestämning kan dessutom det af titreringen beräknade resultatet kontrolleras, och det får för öfrigt bero af analysens ändamål och ämnets beskaffenhet, huruvida äfven magnesian och de i små mängder förhandenvarande föreningar af fosforsyra m. m. böra bestämmas.

Till slut må som exempel på analyser, utförda enligt ifrågasatt method, anföras de, som utförts af Herr SKOGLUND på tre olika prof af magnesit, som från grekiska archipelagen genom franska och engelska firmor bringas i marknaden. Den vid analysen funna kalkmängden har blifvit ökad med 0,0008 gr. till korrektion för gipsens löslighet i alkoholblandningen (jmför ofvan). Analyserna äro omräknade på torr substans, sedan fugtigheten, som utgjorde 0,2 till 0,5 proc. afdragits.

	1.	2.	3.
Kolsyra	51,71	51,57	51,74
Magnesia	45,79	46,17	46,10
Kalk	1,60	0,77	1,31
Jernoxid	0,14	0,27	0,00
Olöslig bergart	0,73	1,18	0,66
	99,97	99,96	99,81.

Algologiska och mykologiska anteckningar från en botanisk resa i Luleå Lappmark.

Af G. LAGERHEIM.

[Meddeladt den 9 Januari 1884.]

Sommaren 1883 företog jag med understöd af K. Vet. Akademien en botanisk resa till Qvikkjokk i Luleå Lappmark. De samlingar af alger och svampar, som gjordes, har jag nu genomsett och lemna jag härmed en kortfattad redogörelse för resans gång och för de viktigare fynden. En noggrannare undersökning af det hemförda materialet hoppas jag blifva i tillfälle att framdeles företaga.

Afresan från Stockholm anträdde den 20 Juni.

Den 22 Juni ankom jag till Gelle, der ångbåten stannade ett par timmar, hvilka begagnades till en exkursion på den för botanister välbekanta brobänken. Af parasitsvampar anträffade jag här *Uromyces Acetosae* SCHROET. (II)¹⁾ på blad af *Rumex Acetosella* L., *U. Trifolii* (ALB. & SCHW.) WINT. (II) på *Trifolium pratense* L., acidier och uredo-formen af *U. Polygoni* (PERS.) WINT. på *Polygonum aviculare* L., *Puccinia suaveolens* (PERS.) WINT. (II) på *Cirsium arvense* (L.) SCOP. *β. ferox* HN., acidier af *P. Poarum* NIELS. på *Tussilago Farfara* L., *Peronospora Alsinearum* CASP. på *Spergularia campestris* (L.) ASCHS. och *P. alta* FUCH. på *Plantago major* L. På en brygga

¹⁾ De romerska siffrorna beteckna facerna af pleomorfin, der sådan förekommer.