

XXXIX.

Ueber die Analyse des Schiesspulvers.

Von

R. F. Marchand.

(Schluss von der Bd. XXXII, S. 62 abgebrochenen Abhandlung.)

In dem ersten Theil dieser Abhandlung habe ich die Methoden untersucht, welche von den verschiedenen Chemikern vorgeschlagen worden sind, die Zusammensetzung des Schiesspulvers zu ermitteln. Ich habe gesucht, die Mängel der einzelnen Verfahrensarten, wo ich dergleichen wahrzunehmen glaubte, nachzuweisen, und will nun die zweckmässig erscheinenden Vorschriften praktisch prüfen und daraus eine Vorschrift für die Analyse des Schiesspulvers zusammenstellen, welche den Anforderungen entspricht, mit möglichst grösster Genauigkeit, in kürzester Zeit und mit geringster Schwierigkeit die Zusammensetzung des Pulvers zu ermitteln.

I. Bestimmung des Wassergehaltes.

Aus den von mir angestellten Versuchen ergibt sich, dass die Pulverkohle im Zustand der höchsten Feuchtigkeit, und bei grösster Vertheilung, im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen ausgetrocknet werden könne. (A. a. O. S. 56.)

Mit demselben Erfolge kann man sich eines vollkommen trocknen Luftstroms bedienen, den man durch eine mit dem Schiesspulver angefüllte Röhre mehrere Stunden lang leitet. Dieses Verfahren ist unbequem; einfacher ist es, den mit dem Pulver gefüllten Tiegel in einen Trockenapparat zu bringen, wie er sonst schon öfter angewendet ist, aus einer weithalsigen Flasche bestehend, an deren Stöpsel man ein Gehänge angebracht hat, in welches das Gefäss gesetzt wird. Der Boden der Flasche wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche man noch an den Wänden derselben umherschwenkt. In einer solchen

völlig trocknen Atmosphäre trocknet das Pulver sehr schnell, und vollständig *).

1) 5,612 Grm. Schiesspulver **) verloren in der Trockenflasche nach 24 Stunden an Gewicht 0,063 Grm. Nach drei Tagen war das Gewicht nicht weiter unter 5,549 gesunken; diess beträgt 1,13 % Feuchtigkeit.

2) 4,961 Grm. lufttrocknes Pulver verloren im Vacuum über Schwefelsäure nach drei Tagen 0,055 Grm. Feuchtigkeit; darauf sank das Gewicht nicht weiter; diess beträgt 1,10 % Wasser.

In Ermangelung einer Luftpumpe kann man sich daher sehr gut der Trockenflasche bedienen.

Am zweckmässigsten verfährt man, wenn man das zu untersuchende Pulver in eine eingeschliffene Stöpselflasche bringt und dasselbe lufttrocken zu den Analysen benutzt. Die Zeit über, welche zu der chemischen Untersuchung erfordert wird, lässt man die zu trocknende Pulverprobe in der Flasche und berechnet sodann die gewonnenen Resultate auf die trockne Masse ***).

II. Bestimmung des Salpeters.

Um den Salpeter mit Schnelligkeit und Sicherheit zu bestimmen, habe ich verschiedene Methoden angewendet. Zuerst suchte ich den Kaligehalt des Pulvers dadurch zu erfahren, dass ich das Pulver im Platintiegel mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure vermischte und bei einer Temperatur unter 200° erhielt. Das salpetersaure Kali wird zersetzt, der Schwefel entweicht zum Theil und nach einigen Stunden bleibt ein Rückstand, den man scharf erhitzen kann, ohne dass er noch detonirt. Dieser wurde in saures schwefelsaures Kali und dann auf bekannte Weise in neutrales verwandelt. 100 Theile schwefelsaures Kali entsprechen 116 Th. Salpeter.

Zuweilen explodirte die Masse noch, wenn schon alles salpe-

*) Unter einer Glocke, welche eine mit Schwefelsäure gefüllte Schale bedeckt, ist die Atmosphäre meist nicht so trocken, daher die Exsiccation nicht so vollständig.

**) Zu diesem, wie zu allen folgenden Versuchen wurde eine und dieselbe Pulversorte, hier in Halle käufliches sog. Berner Jagdpulver angewendet.

***) 2 Graumen ausgeglühter Pulverkohle wurden mit Wasser befeuchtet und in die Trockenflasche gebracht. Nach drei Tagen hatte das Gewicht sich wieder auf 2,001 Grm. vermindert.

tersaure Salz zersetzt zu sein schien, und wenn es mir auch einige Mal glückte, den Versuch ohne Unfall durchzuführen, so kann ich diese Methode doch auf keine Weise empfehlen.

Nicht viel besser war das Resultat, als ich dem Pulver eine acht- bis zehnfache Menge Salmiak zumischte, glühte und den Rückstand in schwefelsaures Kali verwandelte. Die Verluste, welche hierbei unvermeidlich eintreten, sind zu gross, um selbst bei einer sehr sorgfältigen Ausführung ein gutes Resultat zu gestatten.

Bei folgenden zwei Methoden bin ich stehen geblieben:

1) *Auslaugen und Eindampfen des Salpeters.*

Diese Methode, dem Schiesspulver durch Auswaschen zuerst den Salpeter zu entziehen, ist die fast allgemein befolgte, und es sind nur wenige Worte, welche ich hier anzuführen habe.

Das unzerriebene Pulver, 5—6 Grm., wird in einem Becherglase mit heissem Wasser übergossen und häufig umgerührt.

Nach einer Stunde filtrirt man die Lösung durch ein bei 100° oder in der Trockenflasche getrocknetes und gewogenes, 5 Zoll im Durchmesser haltendes Filter. Der Rückstand wird im Becherglase noch einige Mal mit heissem Wasser übergossen und zuletzt mit auf das Filter gebracht, wo er vollständig ausgesüsst wird.

Während des Auswaschens wird die Lösung schon eingedampft, und zwar am besten auf dem Wasserbade. Sind alle Waschwässer vereinigt und eingedampft, so schmilzt man den Salpeter in der Schale, während man diese, um Verlust durch Spritzen zu verhüten, mit einer Glasplatte bedeckt hält. Die Schalen, welche die Porcellanfabriken zu Meissen, Berlin, Sèvres herstellen, sind leicht und hinreichend gross, um hierzu angewendet werden zu können. Man wählt sie vom Gewicht zu 60 Grm., diese sind $3\frac{1}{2}$ Zoll breit und $\frac{3}{4}$ Zoll tief und fassen etwa 60 Grm. Wasser; sie sind dann nicht zu schwer für die gewöhnlichen feinen chemischen Wagen.

Der auf dem Filter gesammelte Rückstand von Schwefel und Kohle kann zur Controle in die Trockenflasche gebracht und nach einigen Tagen gewogen werden. Nach 24 Stunden wird die Wägung wiederholt und dadurch die Trockenheit der Substanz nachgewiesen, wenn das Gewicht sich nicht geändert hat.

3) 4,906 Grm. trocknes Pulver gaben 3,879 Grm. Salpeter =
79,06 %.

Der Rückstand von Kohle und Schwefel wog 1,032 Grm.
= 21,03 %.

Der Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ Procent ist ein zu übersehender Beobachtungsfehler.

Die Extraction des Salpeters auf die angegebene Weise erfordert immer eine ziemlich lange Zeit; man kann die Operation sehr abkürzen, wenn man das Pulver in einen Deplacirungsapparat bringt. Eine Röhre von nebenstehen der Form, 7—8 Zoll lang und $\frac{3}{4}$ Zoll breit, ist unten in der Kugel mit ein wenig Asbest verstopft; 5—6 Grm. Pulver werden darein geschüttet und mit heissem Wasser übergossen. Durch einen gut schliessenden Kork bringt man auf die Röhre eine drei Fuss lange zweite Röhre, welche man mit Wasser anfüllt. Das Auswaschen geht dadurch so schnell von Statten, dass die ganze Operation mit dem Eindampfen des Salpeters in drei Stunden vollendet ist. Hat man den Asbest hinreichend dicht eingelegt, so geht keine Kohle mit hindurch; liegt er zu dicht, so fliesst die Lösung zu langsam ab; man erneuet sodann am besten den Apparat mit der Füllung. Nach einiger Uebung schon trifft man das richtige Maass.



Will man das Gewicht des Rückstandes bestimmen, so legt man die Röhre horizontal und verbreitet durch gelindes Klopfen ihren Inhalt auf die eine Fläche der Röhre, so dass ein Luftstrom hindurch geleitet werden kann, ohne etwas mit sich fort zureissen. Ein trockner Luftstrom, durch einen Aspirator erregt, welcher Tage lang hindurch geht, und zuletzt ein längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure trocknet die Masse vollständig aus.

4) 5,549 Grm. trocknes Pulver gaben auf diese Weise 4,400 Grm. Salpeter oder 79,29 %.

5) 4,053 Grm. lufttrocknes Pulver gaben 3,172 Grm. Salpeter; von trockenem Pulver also (4,009) = 79,12 %.

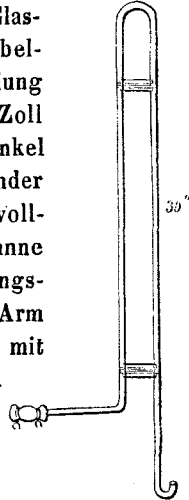
6) 5,851 Grm. lufttrocknes Pulver gaben 4,576 Grm. Salpeter, vom trockenem (5,787) = 79,07 %.

2) Bestimmung des Stickstoffes im Schiesspulver.

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts im Pulver kann mit

rate macht denselben bedeutend bequemer. Man kann den Kork *b* an der Verbrennungsröhre mit einer 3—4 Zoll langen Glasröhre versehen und mittelst Kautschuk-Verbindung diese an den Messingapparat anbringen.

Auf diese Weise kann man die Verbrennungsröhre leicht versiegeln und nachher aufklopfen. Ferner ist eine grosse Unbequemlichkeit, den Quecksilber-Apparat auf die Erde zu stellen, um das 30 Zoll lange Glasrohr anwenden zu können. Diesem Uebelstande begegnet man durch die Anwendung einer zuerst aufsteigenden und sodann 30 Zoll hinabsteigenden Glasröhre. Beide Schenkel sind durch kleine Korkstückchen mit einander verbunden und erhalten auf diese Weise vollkommene Festigkeit. Die Quecksilber-Wanne wird nun unmittelbar neben den Verbrennungstisch gestellt. Am Glockenhalter wird ein Arm angebracht, welcher das beim Auspumpen mit Quecksilber gefüllte Rohr vor dem Umfallen schützt.



Beim Auspumpen steigt das Quecksilber in den hinabsteigenden Schenkel auf; ein sehr heftiges Pumpen muss vermieden werden, um das Quecksilber nicht in die Pumpe zu schleudern. Wenn das Rohr lang genug gewählt ist, so tritt diess niemals ein.

Der Verbrennungsofen und das Kohlenfeuer kann zweckmässig mit der von Erdmann und mir beschriebenen Verbrennungslampe vertauscht werden.

Um zu prüfen, eine wie grosse Sicherheit das Verfahren darbietet in Beziehung auf die Salpeterbestimmung, so wurde reiner Salpeter dieser Zerlegung unterworfen.

Es besteht derselbe aus KO 589,9
 N 175,0
 O 500,0.

Darnach enthalten 100 Th. 13,835 Th. Stickstoff.

Ein Gramm Luft nimmt bei 0° und 760 Mm. das Volumen von 769,54 Cb. C. ein; das spec. Gew. des Stickstoffs ist 0,97137.

Ein Grm. Stickstoff nimmt also das Vol. von 792,23 Cb. C. ein; daher 0,13835 Grm. das Vol. von 109,60 Cb. C.

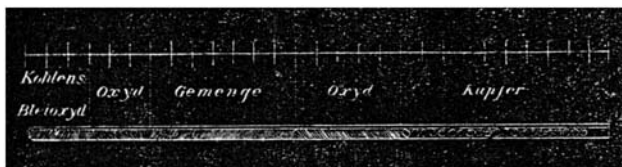
100 Cb. C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. entsprechen also 0,91216 Grm. Salpeter.

7) 1,376 Grm. Salpeter wurden mit der sechsfachen Menge metallischen Kupfers gemengt und die Mischung in das Verbrennungrohr gebracht, dessen hinteres zugeschmolzenes Ende mit kohlen-saurem Bleioxyd, und dessen vorderes mit metallischem Kupfer erfüllt wurden. Das Auspumpen wurde, während die Kohlensäure sich reichlich entband, zwölf Mal wiederholt. Es wurden dabei erhalten 160 Cb. C. trocknes Stickgas bei 13° C. und 752 Mm. B., auf 0° und 760 Mm. reducirt also 151 Cb. C. *). Der Rechnung nach hätte man erhalten müssen 150,8 Cb. C.

Diese vollständige Genauigkeit zeigt hinreichend die Anwendbarkeit der Methode.

Bei dem Schiesspulver wurde die Bestimmung des Stickstoffes auf eine ganz ähnliche Weise angeführt.

Das fein geriebene, vorher gewogene Pulver wurde mit dem zwanzig- bis dreissigfachen Gewichte feinen Kupferoxyds *sehr innig* gemengt und dieses Gemenge in die Verbrennungsröhre ge-



bracht. Die Länge derselben beträgt 700 Mm.; davon sind 120 Millim. (circa 60 Linien) mit kohlen-saurem Bleioxyd angefüllt, darauf aber ungemengtes Kupferoxyd, sodann die Mischung, ein wenig Kupferoxyd und endlich gegen 300 Millim. metallisches Kupfer, am besten aus Oxyd durch Reduction mittelst Wasserstoff gewonnen. Die Verbrennung dauert drei Viertelstunden. Das Auspumpen vor Beginnen der Verbrennung wird 10 — 12mal wiederholt.

8) 1,559 Grm. lufttrocknes Pulver gaben bei 14° C. und 756 Mm. 142 Cb. C. trocknes Stickgas, entsprechend 1,225 Grm. Salpeter, oder von trockenem Pulver 79,3 %.

*) Das Gas zeigte nicht die geringste Reaction auf Stickoxyd.

9) 1,868 Grm. desselben Pulvers bei 14,5° C. und 764 Mm. gab 168 Cb. C. trocknes Stickgas, oder 1,464 Grm. Salpeter, vom trocknen Pulver 79,2 %.

Die Uebereinstimmung ist so gross, als man sie nur irgend wünschen kann, mit dieser und den Analysen 3, 4, 5, 6.

Es ist so eben angenommen worden, dass der Stickstoffgehalt des Schiesspulvers allein von dem darin enthaltenen Salpeter herühre; diess ist nicht ganz richtig. Die Kohle enthält eine gewisse Quantität davon gleichfalls. Die Menge desselben ist sehr gering, aber sie ist wahrnehmbar. Bei einer sorgfältigen und ausführlichen Untersuchung über die Verkohlung des Holzes habe ich gefunden, dass der Stickstoffgehalt dieser Substanz grossentheils in der Kohle zurückgehalten wird. Glüht man diese sehr scharf, so entweicht Ammoniak; diess tritt daher sehr reichlich am Schluss einer sehr vollständigen Verkohlung ein.

Der Fehler, welcher hierdurch herbeigeführt wird, kann noch nicht ein halbes Procent betragen, und somit liegt er wahrscheinlich innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers, der freilich durch ihn, im Fall eines unglücklichen Zusammentreffens, vergrössert werden kann.

Ich habe ferner versucht, den Salpeterauszug durch Platinchlorid mit einiger Schnelligkeit zu bestimmen; indessen ist, auch wenn man die Gay-Lussac'sche Fällungsmethode mit der Burette hier in einer möglichst alkoholischen Lösung vornimmt, die Operation jedenfalls langwieriger als das Eindampfen der Lösung, abgesehen davon, dass die Zusammensetzung des Platinchloridkaliums nicht mit völliger Sicherheit bekannt ist. Die Versuche, welche ich über die Zusammensetzung dieses Salzes angestellt habe, gaben eine merkliche Abweichung von den bisher angenommenen. Endlich muss ich noch einmal auf die Methode zurückkommen, welche Becker vorgeschlagen hat *). Dieses Verfahren ist, auch wenn man sich der genauesten Bestimmung des spec. Gew. der Salpeterlösung bedient, dennoch nicht geeignet, die Menge des Salpeters in der Flüssigkeit zu berechnen, da die Lösung nicht in demselben Maasse, als ihr Salzgehalt zunimmt, auch an Dichtigkeit gewinnt. Die Dichtigkeit nimmt vielmehr bei grösserer Sättigung verhältnissmässig weniger zu.

*) Vergl. d. Journ. Bd. XXXII, S. 52.

III. *Bestimmung des Schwefels.*

Die Gesammtmenge des Schwefels und der Kohle ergibt sich aus der Salpeterbestimmung. Durch directe Wägung des ausgezogenen Rückstandes wird die gefundene Zahl controlirt (An. 3). Die Menge des Schwefels kann direct bestimmt werden, oder dadurch, dass man die Menge der Kohle feststellt, der Verlust giebt sodann die Quantität des Schwefels.

Am sichersten, bei allen Analysen, ist es, alle Substanzen direct zu bestimmen, so dass die Verluste sich nicht auf einen einzigen Bestandtheil werfen. Den Schwefel aus dem Verlust zu bestimmen, ist nicht zweckmässig, weil die Bestimmung der Kohle die meisten Schwierigkeiten darbietet. Soll eine Substanz aus dem Verlust gefunden werden, so geschieht diess am besten mit der Kohle.

1) *Bestimmung des Schwefels als schwefelsaurer Baryt.*

Dieses Verfahren ist von den meisten Chemikern angewendet worden; den Schwefel in das Barytsalz umzuwandeln, hat man sehr verschiedene Mittel. Der Umstand, dass 1 Th \ddot{S} \ddot{B} a noch nicht den siebenten Theil Schwefel enthält ($100,000 \ddot{S} \ddot{B} = 13,717 S, 34,295 \ddot{S}$) macht diese Gewichtsbestimmung genauer wie viele andere.

Die Oxydation des Schwefels durch ein Gemenge des Pulvers mit kohlsaurem und salpetersaurem Baryt bietet am wenigsten Schwierigkeiten dar, geht am schnellsten vor sich und giebt die genauesten Resultate. Ich halte daher dieses Verfahren für das zweckmässigste. Löwig*) hat vor mehreren Jahren ein Gemenge des kohlsauren Baryts mit dem salpetersauren vorgeschrieben, um dadurch, ganz nach Art der organischen Verbrennungen, den Schwefel zu bestimmen. Man kann es mit Vortheil auf die Analyse des Schiesspulvers anwenden. Eine Mischung von 1 Th. Barytnitrat mit 3 Th. Barytcarbonat wird zur 12fachen Menge mit dem Pulver innig gemischt und in eine Glasröhre gebracht, welche an einem Ende zugeblasen ist. Darauf wird eine Schicht des Salzgemenges ohne Pulver geschüttet, etwa 3—4 Zoll lang, und die Röhre auf der Verbrennungslampe, oder im Verbrennungssofen von vorn nach hinten geglüht.

*) D. Journ. Bd. XVIII, S. 128.

Das Gemenge schmilzt nicht und lässt sich leicht aus der Röhre entfernen. Diese wird mit verdünnter Salzsäure ausgespült und in derselben die geglühte Masse gelöst. Die Flüssigkeit wird im Becherglase, oder einer Porcellanschale im Wasserbade mehrere Stunden nahe der Siedehitze gehalten und kann dann sogleich filtrirt werden. Es tritt fast niemals ein, dass der Niederschlag dann noch trübe durch das Filter ginge.

Das Auswaschen des Niederschlags wird mit siedendem Wasser lange Zeit fortgesetzt.

10) 2,414 Grm. lufttrockenes Pulver gaben 1,710 \ddot{S} Ba oder 0,23457 Grm. Schwefel = 9,71 %, vom trocknen Pulver (2,388) 9,82 % Schwefel. Die Quantität des schwefels. Baryts fällt hier ein wenig zu hoch aus, indem sich die sandigen Beimengungen mit diesem mischen. Sie betragen aber 0,5 vom ganzen Pulver, s. Vers. 22.

Ganz ähnlich ist die Methode von Gay-Lussac; doch ist dieselbe, da die Verbrennung in einem Tiegel vorgenommen wird, nicht ohne, wenn auch unbedeutenden Verlust auszuführen.

Es wird das Pulver innig gemischt mit der gleichen Menge Salpeter, kohlensaurem Natron und der vierfachen Menge Kochsalz. Das Gemenge wird im Platintiegel weiss gebrannt, die Lösung in Salzsäure lässt eine kleine Menge Sand entdecken, welche bei dieser und den folgenden Methoden abgeschieden werden kann.

11) 5 Grm. Pulver gaben auf diese Weise 3,432 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 0,47075 Grm. Schwefel = 9,41 %, von dem trocknen Pulver (4,945) = 9,52 % Schwefel.

Diese Quantität ist etwas geringer wie die bei Vers. 10 und 13 gefundene, da eine kleine Menge Schwefel unverbrannt entweicht und schon durch den Geruch bemerkt werden kann. Deutlicher lässt sich diess nachweisen, aber zugleich vermeiden, wenn man die Oxydation in einer Glasröhre vornimmt, in welche man die Mischung einfüllt, und sie darauf mit einem Theil des pulverfreien Salzgemenges überschüttet. Bei der ersten Einwirkung der Hitze sublimirt Schwefel, welcher über das Salzgemisch hinstreicht und hier völlig verbrennt.

12) 5 Grm., auf ganz dieselbe Weise behandelt, gaben 3,521

Grm. \ddot{S} Ba oder 0,48295 Schwefel = 9,65 %, von dem trocknen Pulver (4,945 Grm.) = 9,76 % Schwefel.

Das angewendete Gemenge schmilzt in der Röhre; beim Erkalten springt dieselbe leicht, daher das Gemenge des kohlen- und salpetersauren Baryts den Vorzug vor dieser Mischung zu verdienen scheint.

Ausser dieser Bestimmung des Schwefels auf trockenem Wege lässt sich dieselbe mit Sicherheit auf nassem Wege ermitteln. Im Grunde ist die von Ure angewendete Methode die, welche am zweckmässigsten angewendet wird *), nur dass man, wie Millon diess besonders empfohlen hat, anstatt der Chlorwasserstoffsäure und des chloresauren Kali's, eine Mischung von Salpetersäure mit chloresaurem Kali benutzt.

In einem Glaskolben werden 2—3 Grm. Pulver mit concentrirter Salpetersäure übergossen und etwa 1—2 Decigr. chloresaures Kali hinzugefügt. Die Masse wird in schwachem Sieden erhalten; sobald der Geruch nach chloriger Säure verschwunden ist, oder selbst früher, fügt man von Neuem eine gleiche Menge des chloresauren Salzes hinzu. Sowohl Schwefel als Kohle oxydirt sich, und man erhält nach längerer Einwirkung eine ganz farblose Flüssigkeit. Diese wird mit vielem Wasser versetzt und zu der heissen Menge Chlorbaryum hinzugefügt. Lässt man den Niederschlag längere Zeit nahe bei 100° stehen, so kann er bald ohne Schwierigkeiten filtrirt werden. Auch hier muss das Aussüssen sehr lange Zeit fortgesetzt werden.

13) 1,431 Grm. lufttrocknes Pulver gaben 1,003 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,13759 Grm. Schwefel = 9,61 %, vom trocknen Pulver (1,416) = 9,72 %.

14) 5,000 Grm. trocknes Pulver gaben 3,572 Grm. \ddot{S} Ba u. 0,0022 Grm. geschmolzenen Schwefel = 0,4921 oder 9,84 % S.

Nimmt man die Reaction in einer Retorte vor und fängt die abdestillirende Flüssigkeit in einer Vorlage auf, so findet man kleine Mengen von Schwefelsäure darin. Bei einer Probe, in der 5 Grm. Pulver auf diese Weise oxydirt wurden, ergab das Destillat 0,006 Grm. schwefelsaure Baryterde; man verfährt daher am sichersten, wenn man die Destillation in einer tubulirten Retorte vornimmt,

*) D. Journ. Bd. XXXII, S. 51.

den Hals derselben unter Wasser taucht und nach Beendigung der Reaction den Inhalt der Retorte mit dem der Vorlage vermengt und die Spülwässer hinzufügt, um in der ganzen Menge die Schwefelsäure zu bestimmen.

Diese Methode, deren Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt, hat den einzigen Uebelstand, dass sie lange Zeit erfordert, während welcher das Kochen der Säure fortgesetzt werden muss. Ausserdem sind die sich entwickelnden Dämpfe beschwerlich.

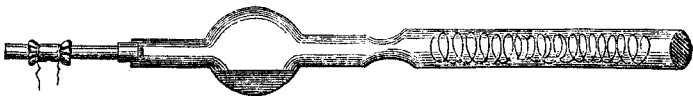
Um dem langweiligen Filtriren und Auswaschen des schwefelsauren Baryts zu entgehen, so hat Gay-Lussac vorgeschrieben, die Menge der Schwefelsäure mittelst einer gradirten Lösung zu bestimmen. (A. a. O. S. 55.) Nach den jetzt angenommenen Aequivalentzahlen würden 152,63 Th. krystallisirtes Chlorbaryum 20,00 Th. Schwefel entsprechen. Wenn jedoch diese Methode für die meisten Anforderungen hinreichend genau ist, so hat sie doch einen kleinen Fehler, welcher darin besteht, dass der niedergefallene schwefelsaure Baryt immer eine kleine Menge Chlorbaryum mit einschliesst, welche selbst durch Auswaschen mit siedendem Wasser nicht entfernt werden kann.

Da diese Quantität bei dieser Art zu fällen gar nicht zerlegt, sondern unmittelbar niedergerissen, und doch als zerlegt berechnet wird, so ist die aus dem verbrauchten Chlorbaryum sich ergebende Schwefelmenge ein wenig zu hoch.

IV. *Trennung des Schwefels von der Kohle.*

Man kann, um das relative Verhältniss der Kohle und des Schwefels zu bestimmen, die von Wöhler angewandte Methode benutzen. Sie ist Bd. XXXII, S. 58 ausführlich beschrieben.

Am besten verfährt man, eine ungewogene Menge der Mischung des Schwefels und der Kohle möglichst trocken (etwa ein Grm.) in die Röhre zu bringen, den Schwefel in das Kupfer zu



treiben, die durch einen trockenen Luftstrom vom Wasserstoff befreiten Röhren zu wägen, nachdem man ihr Gewicht, mit Kupfer angefüllt, ebenfalls genommen, die Kohle auszuschüt-

ten und wieder zu wägen. Dadurch erhält man die relative Menge der Kohle zum Schwefel.

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Kohle meist zu gering gefunden wird. Die Hitze, welche man anwenden muss, um die Kohle völlig vom Schwefel zu befreien, ist meist grösser als die, bei welcher sie dargestellt war, sie verkohlt sich daher unter nicht unbedeutendem Gewichtsverlust noch vollkommener. Man bemerkt aus diesem Grunde während des Abtreibens des Schwefels, wenn dieser auch völlig vom glühenden Kupfer zurückgehalten wird, einen starken Geruch nach Holzsäure; Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen neben Wasser und andern Stoffen.

Ich habe Faulbaumholzkohle, welche 28 % Ertrag bei der Verkohlung gegeben hatte, in einer Wasserstoffatmosphäre, nachdem ich sie völlig ausgetrocknet hatte, heftig geglüht und dabei folgende Resultate gefunden:

15) 1,764 Grm. Kohle verloren 0,204 Grm. = 11,5 %.

Eine andere Menge derselben, gleichfalls sorgfältig getrockneten Kohle wurde eine Stunde lang heftig geglüht:

16) 3,236 Grm. Kohle verloren 0,479 Grm. = 14,7 %.

Weiter konnte der Verlust nur durch eine ausserordentlich anhaltende Hitze und starkes Kohlenfeuer getrieben werden.

Diese Zersetzung der Kohle zu vermeiden, ist ausserordentlich schwer, namentlich da man leicht den entgegengesetzten Fehler begehen kann, Schwefel bei der Kohle durch zu schwaches Glühen zurückzuhalten.

17) Ueberschuss der Röhre nach langem, aber schwachem Glühen 1,459 Grm.

Davon Schwefel 0,666 Grm.

„ Kohle 0,793 „

S : C = 100 : 119.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Kohle so heftig geglüht, als die Hitze der Berzelius'schen Lampe es gestattete.

18) Gewichtsüberschuss nach dem Glühen 0,737 Grm.

Davon Schwefel 0,3525 „

„ Kohle 0,3845 „

Verhältniss des S : C = 100 : 109.

Durch das Glühen ist die Kohle hier wesentlich zersetzt worden, so dass man wohl einen Verlust von $\frac{1}{10}$ der ganzen Menge an-

nehmen darf (Vers. 15, 16); dadurch würde das Verhältniss auf 100 : 120 etwa kommen.

Bei Anwendung dieser Methode wird es immer rathsam sein, die Kohle stark zu glühen, um gewiss allen Schwefel zu entfernen, und sodann für die Kohle $\frac{1}{10}$ der gefundenen Menge hinzuzunehmen.

Man kann die Menge der Kohle auf die Weise bestimmen, dass man die in der Deplacirungsröhre nach dem Ausziehen des Salpeters zurückgebliebene Masse trocknet und die Kohle im Wasserstoffstrom glüht. Dabei tritt jedoch derselbe Umstand ein, dass die Kohle stärker zu erhitzen ist, als sie ohne weitere Zersetzung verträgt, daher auch hier von der gefundenen Menge $\frac{1}{10}$ etwa noch hinzugerechnet werden muss.

19) 5,780 trocknes Pulver (An. 6) gaben 0,560 Grm. stark ge-
glühte Kohle = 9,6 %; rechnet man dieses Zehntel hinzu, so er-
geben sich 10,56%, eine Zahl, die mit den übrigen Versuchen
stimmt.

Anstatt die Kohle durch Abdestilliren von dem Schwefel zu befreien und sie dadurch einer wesentlichen Zersetzung zu unterwerfen, hat man gesucht, den Schwefel durch Auflösungsmittel fortzuschaffen. Ich habe angeführt, dass man hierzu namentlich des schwefligsauren Natrons, Schwefelkaliums und des Schwefelammoniums sich bedient hat; zu demselben Zwecke habe ich den Schwefelkohlenstoff angewendet.

Sind die Extractionsmittel Salze mit fixen Basen, so ist es nicht unmöglich, dass ein Theil derselben von der Kohle hartnäckig zurückgehalten werde, wodurch die Menge derselben natürlich zu gross ausfallen muss. Hat man daher die Kohle so lange ausgewaschen, dass sie nichts Auflösliches mehr abgiebt, so trocknet man sie, am besten im Vacuum bei 100°, bei welcher Temperatur auch das Filter getrocknet sein musste, bestimmt ihr Gewicht und verbrennt einen Theil derselben. Sie darf dann keinen Rückstand hinterlassen, der mehr als 5—6 % betrage. Vergl. An. 22. Der andere Theil wird in einer, an einer Seite zugeschmolzenen Röhre erhitzt; es darf kein Schwefel sublimiren.

Der Schwefelkohlenstoff kann leicht angewendet werden und erlaubt eine genaue Bestimmung der Kohle, namentlich wenn man das in der Extractionsröhre mit Wasser erschöpfte Pulver zunächst mit absolutem Alkohol in der Röhre übergiesst, dass

das Wasser verdrängt wird, darauf Schwefelkohlenstoff *) giesst, bis derselbe beim Verdampfen keinen Schwefel mehr hinterlässt, und den Schwefelkohlenstoff durch Alkohol auswäscht. Man thut noch besser, den Schwefelkohlenstoff gemischt mit absolutem Alkohol anzuwenden und die Extractionsröhre in einen Trichter zu stecken, welcher mit warmem Wasser gefüllt ist. Die Röhre geht durch den Schnabel des Trichters, mittelst eines Korks luftdicht eingesetzt. Ist die Kohle ausgewaschen, so leitet man durch die Röhre mittelst des Aspirators einen trockenen Luftstrom, während die Röhre selbst sich im Luftbade bei 120° befindet. Dadurch wird die Kohle bald vollkommen getrocknet und kann genau gewogen werden, natürlich indem man die Röhre sorgfältig verschlossen hält.

20) 5,549 Grm. trockenes Pulver (An. 4) hinterliessen auf diese Weise 0,610 Grm. Kohle = 10,99 % Kohle.

Ein kleiner Verlust muss auch bei diesem Verfahren eintreten, nämlich durch das Auswaschen der Kohle, sowohl durch Wasser als namentlich durch Alkohol.

Schon bei der Erschöpfung des Pulvers durch Wasser findet man die Flüssigkeit nicht farblos abfliessend. Sie ist schwach gelblich gefärbt durch die Substanzen, welche die Kohle noch einschliesst und welche auch durch die Hitze zerstört werden. Diese Stoffe, wenn sie nicht durch Wasser vollständig ausziehbar sind, werden jetzt durch den Alkohol fortgeführt. Kocht man Alkohol mit namentlich schwach gebrannter Kohle (28proc.), so trübt sich die Flüssigkeit beim Erkalten, bei Zusatz von Wasser fallen weisse Flocken nieder. Es werden also Stoffe abgeschieden, welche zu der Zusammensetzung der Kohle gehörten; ihr Gewicht fällt daher jedenfalls zu gering aus.

Die Versuche, anstatt des Schwefelkohlenstoffes die obenerwähnten Lösungsmittel zu benutzen, haben mir nicht gute Resultate gegeben. Als ich das schwefligsaure Natron länger als 3 Stunden auf das Gemenge von Schwefel und Kohle in der Siedehitze hatte einwirken lassen, so fand ich die Kohle noch nicht von Schwefel erschöpft. Nicht anders war die Einwirkung des Schwefelkaliums. Besser gelang es mit dem Schwefelammonium, welches ausserdem als nicht fixe Basis haltende Substanz den Vor-

*) Den Schwefelkohlenstoff rectificirt man vor der Anwendung über Bleioxyd. D. Journ. Bd. XXV, 105.

zug verdienen möchte eben so wie das schweflige saure Ammoniak. Alle diese Mittel müssen sehr lange Zeit einwirken und sind dennoch zuweilen nicht erschöpfend; ausserdem hat man die Besorgniss bei einigen, dass die Kohle von den nicht flüchtigen Stoffen zurückhält.

Die Menge der Asche der Kohle zu bestimmen, gelingt nicht mehr, da die löslichen Antheile derselben natürlich ausgezogen sind; man kann aber durch Verbrennung der Kohle finden, ob das Pulver eine gewisse Menge sandiger Beimischungen enthält. Nicht so sicher findet man diese durch Schlämmen des Pulvers. Man kocht dasselbe, damit die Körner zerstört werden, und schlämmt die suspendirte Kohle von dem Rückstande, der schwerer ist, ab, sammelt diesen auf einem Filter, und untersucht ihn, namentlich ob Beimengungen von Bronzetheilchen darin enthalten sind. Durch Lösung in Salpetersäure findet sich das Kupfer sogleich. Meist sind diese Rückstände nur Sand, welcher beim Trocknen des Pulvers hinein fällt.

21) 100 Grm. Pulver, auf diese Weise geschlämmt, gaben einen Rückstand von 0,148 Grm. Sand, eine Zahl, die etwas zu gering sein muss.

Verbrennt man die Kohle, nach dem Ausziehen des Salpeters und dem Abdestilliren des Schwefels, so erhält man eine nicht unbedeutende Menge Asche, welche die sandigen Beimischungen einschliesst und die Verunreinigungen des Schwefels enthält. Aus der Menge der angewendeten Kohle kann man die des Pulvers berechnen, wenn man diese nicht vorher bestimmt hat. Für die Kohle kann man durchschnittlich 1 % Asche nehmen, der Rest würde auf Sand und Verunreinigungen des Schwefels kommen.

22) 2,3 Grm. Kohle (oder 21 Grm. Pulver) gaben einen Rückstand von 0,120 Grm. Davon kommen auf die Kohle etwa 0,020 Grm. Asche, auf Sand 0,030 Grm., so dass der Schwefel (1,94 Grm.) 0,07 Grm. fremde Beimischungen haben würde, also über 3%. Diess ist jedenfalls zu viel und man muss den grössten Theil für Sand rechnen. Beim Schlämmen der Asche wurden auch 0,085 Grm. Sand gefunden, so dass auf den Schwefel etwa 0,015 Grm. Verunreinigungen kommen könnten.

Die angeführten Analysen mit einander verglichen, geben folgende Resultate:

	1.	2.			
1) Wassergehalt des Pulvers	1,13 p. C.	1,10 p. C.			
2) Salpetergehalt des trockenen Pulvers:					
3.)	3.	4.	5.	6.	8.
79,06 p. C.	79,29	79,12	79,07	79,30	79,20.
3) Schwefelgehalt des Pulvers:					
10.	11.	12.	13.	14.	
9,82 p. C.	9,52	9,76	9,72	9,84.	
4) Kohlengehalt des Pulvers:					
	19*).	20.			
	10,56 p. C.	10,99.			
5) Verhältniss des Schwefels zur Kohle:					
	17.	18.			
	100 : 119	100 : 120.			
6) Fremde Beimengungen, Asche u. s. w.:					
	22.				
	0,57 p. C.				

Mittel aus allen Analysen:

Salpeter	79,16 **)	
Schwefel	9,72	
Kohle	10,99	Kohle durch Verlust 11,12
	<u>99,87.</u>	

Verhältniss des Schwefels zur Kohle = 100 : 112. Aus dem Verlust 100 : 114.

Oder, wenn man die Asche mit berücksichtigt und der Kohle 1 p. C. Asche zuschreibt, so erhält man (die Kohle aus dem Verlust):

Salpeter	79,16
Schwefel	9,72
Kohle	10,65
Verunreinigung	0,47.

Unter allen Methoden scheinen mir den Vorzug zu verdienen

*) Corrigirtes Resultat, doch ungenau.

***) Diese Zusammensetzung stimmt nahe mit der des französischen Jagdpulvers überein:

Salpeter	78
Schwefel	10
Kohle	12.

Dumas Traité de Chimie app. aux arts, II. 776.

Journ. f. prakt. Chemie. XXXVIII. 4.

wegen Sicherheit und Schnelligkeit: die *Salpeterbestimmung mittelst des Deplacirungs-Apparats* oder *mittelst der Stickstoffbestimmung**), die *Schwefelbestimmung durch das Glühen des Pulvers mit dem Gemenge des kohlen-sauren und des salpetersauren Baryts*, oder *durch Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali*. Die *Kohle wird durch den Verlust bestimmt*. Zieht man die directe Bestimmung vor, so wendet man den Schwefelkohlenstoff an, was jedoch langwierig und weniger sicher ist.

Hat man auf diese Weise die Zusammensetzung des Pulvers erfahren, so ist damit noch nicht genau der Pulversatz gegeben, wie man ihn zur Bereitung des Pulvers anwendet. Hat man durch die chemische Analyse die Zusammensetzung eines Glases gefunden, die einer Metalllegirung, so ist damit noch nicht das Verhältniss gegeben, welches angewendet werden muss, um jene Verbindungen hervorzubringen. Eben so bei dem Pulver! Während des Mengens und der weitem Verarbeitng verstäuben die einzelnen Bestandtheile. Am meisten geht die Kohle verloren, am wenigsten der Salpeter. In welchem Maasse diess stattfindet, kann natürlich nur ein jeder Pulverfabricant bei seinen eigenen Apparaten durch Versuche erfahren. Es genügt hier, darauf hingewiesen zu haben.

Noch haben wir zu beachten, wie die Beschaffenheit der zu dem Pulver verwendeten Materialien war, und wie diess aus dem fertigen Pulver zu beurtheilen sei? Ob und welche fremde Beimengungen das Pulver enthielt? ob der Salpeter rein sei? ob der Schwefel keine Verunreinigungen enthalte? endlich, und diese Frage ist besonders wichtig, welchen Verkohlungsgrad die angewendete Pulverkohle besitze?

1) *Salpeter und dessen Beimengungen.*

Die Reinheit des Salpeters wird in der ausgelaugten Flüssigkeit auf die Weise geprüft, dass man diese bis zur Trockne eindampft, wieder auflöst und filtrirt, um die aus der Kohle abgeschiedenen Substanzen dadurch von der Lösung zu trennen. Mit Salpetersäure angesäuert, prüft man die Lösung durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersaure Baryterde auf Chlor und

*) Fürchtet man, dass man durch Wasser nicht die ganze im Pulver enthaltene Salpetermenge auslaugen kann, so hat man die Bestimmung des gasförmigen Stickstoffes vorzuziehen.

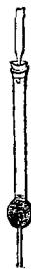
schwefelsaure Verbindungen. War Chlor darin enthalten, und vermuthet man noch ausserdem chloresaurer Salze, so dampft man einen zweiten Auszug bis zur Trockne ein, glüht ihn, bis die Salzmasse ruhig fliesst, löst ihn in Wasser, säuert ihn durch Salpetersäure an, wobei salpetrige Säure entweicht, und fällt die Lösung durch salpetersaures Silberoxyd.

Ist die Menge des Chlorsilbers grösser als die beim ersten Versuch gefundene, so enthielt das Pulver chloresaurer Salze (chlorsaures Kali). Aus der Differenz findet man die Menge. 100 Th. Chlorsilber entsprechen 85,495 Th. chloresaurem Kali.

Um eine Beimengung von Knallquecksilber zu entdecken, kann man nach Ure's Vorschrift verfahren *). Das Pulver wird mit Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure digerirt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geprüft. Ein entstehender Niederschlag, der durch etwa aufgelöste Bronzetheilchen erzeugt sein könnte, muss auf die bekannte Weise auf die Gegenwart des Quecksilbers geprüft werden.

2) Schwefel.

Die Untersuchung des Schwefels beschränkt sich auf die Prüfung eines etwaigen Arsenikgehalts und auf die erdigen Beimengungen; von den letzteren ist schon oben bei der Aschenbestimmung der Kohle gesprochen worden. (An. 22.) Ist der Arsenik in höchst geringer Spur vorhanden, so kann er vernachlässigt werden; man reicht zu seiner Entdeckung vollständig aus, wenn man das Gemenge von Kohle und Schwefel in der Extractionsröhre mit Ammoniak auszieht, die Flüssigkeit eindampft, ein wenig Ammoniak und sodann Säure hinzusetzt. Eine sehr geringe Menge Arsenik giebt sich durch den gelben Niederschlag zu erkennen, den man ferner auf Arsenik nach bekannten Methoden zu prüfen hat. Früher wurde von einigen Fabricanten Schwefelantimon dem Pulver zugesetzt, welche Beimischung auch in einer bedeutenden Artillerie vorschriftmässig geschah; jetzt ist diese Vorschrift aufgehoben; sollte man diesen Zusatz vermuthen, so wird man ihn leicht



*) Erdmann's Journ. für techn. und ökon. Chem. Bd. IX, S. 258.

durch Auskochen mit Königswasser und Prüfung auf die bekannte Weise auffinden.

3) Kohle.

Die wichtigste hier anzustellende Untersuchung ist die über die Zusammensetzung der Kohle. Diese ist verschieden zusammengesetzt nach dem Grade der Verkohlung, und diesen Grad zu erfahren, kann man die Zusammensetzung des Verkohlungsproducts benutzen. In einer besondern Untersuchung über die Zusammensetzung der Kohle nach ihren verschiedenen Verkohlungsgraden werde ich zeigen, wie sehr bedeutend die Differenzen in dieser Beziehung sein können, und wie man in der That aus der Zusammensetzung den Verkohlungsgrad bestimmen kann.

Die Kohle darf für diese Bestimmung nicht von dem Schwefel befreit werden, weil alle Auflösungsmittel desselben auch aus der Kohle mehr oder weniger Stoffe ausziehen. Schon bei dem Auslaugen des Salpeters werden einige Substanzen aus der Kohle fortgeschafft, ein Uebelstand, der sich nicht vermeiden lässt, aber nicht vergrößert werden darf. — Das Gemenge von Schwefel und Kohle wird unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, bis es nichts mehr innerhalb 24 Stunden an Gewicht abnimmt. Auf die von Er d m a n n und mir *) angegebene Weise wird die Verbrennung der Kohle (mit Schwefel gemengt) vorgenommen. Das Gemenge wird aus dem Tiegel in die Verbrennungsröhre durch einen möglichst weiten Trichter geschüttet, und frisch ausgeglühtes Kupferoxyd, welches über Schwefelsäure oder in einer verschlossenen Röhre erkaltet ist, darauf geschüttet und mit dem Draht-Korkzieher innig gemengt.

Zwischen den Chlorcalcium- und den Kaliapparat muss ein Bleisuperoxydrohr, welches sorgfältig ausgetrocknet ist, gelegt werden. War die Temperatur nicht zu hoch bei der Verbrennung, so entweicht keine schweflige Säure. Jedenfalls wird sie durch das Bleisuperoxyd zurückgehalten.

23) 1,658 Grm. des trocknen Gemenges von Kohle und Schwefel gaben 2,7235 Grm. Kohlensäure und 0,1813 Wasser.

*) D. Journ. Bd. XXVII, S. 129.

Auf die 20,84 p. C. Rückstand kommen 10,65 Th. Kohle; daher auf 1,658 Grm. 0,8473. Davon gehen 0,0083 Grm. als Asche der Kohle ab, es bleiben also 0,839 Grm. Kohle. Diese enthielten nach der Analyse 0,74274 Grm. C und 0,02014 Grm. H, also 88,52 p. C. C und 2,40 p. C. H.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Kohle ist von ganz besonderer Wichtigkeit, und es ist daher wichtig, diese Analyse mit ganz besonderer Genauigkeit auszuführen. Wenn sie gleich noch, aus den angeführten Gründen, ein nicht ganz scharfes Resultat geben kann, so wird man sich doch durch das angegebene Verfahren so viel als möglich der Wahrheit nähern.

Schliesslich muss ich noch einer Abhandlung erwähnen von dem Königl. Württembergischen Oberst-Lieutenant L. v. Breithaupt, welche in Dingler's polytechn. Journ. Bd. XCIII, S. 342 (1844) erschienen ist: „Betrachtungen über die Kraft und die chemische Natur des Schiesspulvers.“

Wenn ich mich mit den Ansichten des Verfassers, welcher von absolut elektro-chemischen Voraussetzungen auszugehen meint und in dem Schiesspulver eine durch elektrische und chemische Affinität gebundene homogene Masse erblickt, abgesehen von den fernern Schlüssen, im Allgemeinen nicht wohl einverstanden erklären kann, so kann ich am allerwenigsten die vorgeschriebene Methode, das Mischungsverhältniss des Pulvers zu prüfen, für angemessen erachten. Das Verfahren der chemischen Analyse, sagt der Verf., ist für den Artilleristen nicht praktisch; er schlägt daher die Bestimmung des specifischen Gewichts vor. Auf welche Weise diess genommen werden soll, ist nicht angegeben, es ist nur gesagt, man solle Knirschpulver (zerriebenes Pulver) benutzen. Wie stark man dieses in das Gefäss einpressen soll, ist gleichfalls nicht gesagt; dennoch berechnet der Verf. mit grosser Uebereinstimmung mit dem Versuch, der 1,167 gab, für geknirshtes Musketenpulver 1,168, indem er die Zusammensetzung zu 77,25 Salpeter, 8,25 Schwefel, 14,50 Kohle annimmt und für den Salpeter das spec. Gew. 1,9, für den Schwefel 1,8

und für die Kohle 0,36 annimmt*). Das spec. Gew. des Salpeters ist 2,0 bis 2,1**), das des Schwefels ist 2,07. Das der gepulverten Kohle findet man zu 0,36, kann es aber durch Zusammenpressen natürlich höher hinauf bringen. — Wenn man nun auch annähme, dass das Verfahren von v. Breithaupt möglicher Weise das richtige spec. Gew. ergeben könnte, was durchaus nicht der Fall ist, so lässt sich nicht wohl einsehen, mit Hilfe welcher Formel man aus der *einen* bekannten Grösse 1,167 die *drei* unbekanntes x. 2,1; y. 2,08; z. 0,36 berechnen kann.

Wenn man die Zusammensetzung des Pulvers erfahren will, so wird man die Analyse nicht entbehren können, und wenn diese auch nicht für jeden Artilleristen praktisch sein kann, so wird eine jede Artillerie gebildete Officiere besitzen, welche im Stande sein werden, diese einfache Untersuchung mit Sicherheit auszuführen.

XL.

Ueber neue Verbindungen der Borsäure mit den Aethern und über den schwefligsauren Aether.

Von

Ebelmen und **Bouquet**.

(*Annal. de Chim. et de Phys.* III. Sér. 1846.)

Ebelmen lehrte vor Kurzem Verbindungen der Borsäure mit den Aethern kennen. Diese Verbindungen, die er durch directe Einwirkung der Borsäure auf die wasserfreien Alkohole erhielt, enthalten sechsmal so viel Sauerstoff in der Säure als in der Base und entsprechen dem wasserfreien Borax. In den kieselsauren Aethern dagegen beträgt der Sauerstoff in der Säure das 1-, 2- und 4fache von dem der Base. Die vorliegende Abhandlung enthält eine weitere Untersuchung über diese Aetherarten, sie wurden durch Behandlung der Alkohole mit Chlorbor dargestellt. Das

*) Die Uebereinstimmung der Rechnung mit dem Versuch muss auf einem Rechenfehler beruhen, denn nach Br.'s Zahlen würde sich das berechnete spec. Gew. = 1,66 ergeben.

**) Kopp setzt 2,0, Karsten fand 2,1.