

gestülpt wird. Man bedeckt ihn sodann mit einem Uhrglas, an welchem sich die aus dem Wasserbade aufsteigenden Dämpfe kondensieren. Je nachdem nun das Uhrglas mit der konvexen oder konkaven Fläche aufliegt, wird das verdichtete Wasser in das Filter hineintropfen und den Niederschlag auswaschen oder ausserhalb der ganzen Vorrichtung abfliessen. — Der abgesprengte Zylinder dient fernerhin bei Schmelzpunktapparaten als Schutzmantel zur Verhütung von Temperaturschwankungen.

Den Bauch von Rundkolben kann man durch Absprengen zur Herstellung von schalenförmigen Gefässen verwenden, während der Hals als Vorstoss an einen Kühler befestigt werden mag.

Die vorliegende Arbeit enthält noch die Beschreibung eines mit einem solchen Vorstoss verbundenen Rückflusskühlers, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei.

**Kautschukstopfen mit Asbestfüllung** werden von der Firma Heinrich Göckel, Berlin<sup>1)</sup>, in den Handel gebracht. Sie zeichnen sich durch einen billigeren Preis den gewöhnlichen Kautschukstopfen gegenüber aus, besitzen die gleiche Haltbarkeit und können in allen Fällen, in denen jene Verwendung finden, ebenfalls benutzt werden.

## II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

**H. Weber.**

Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliziumdioxyd. C. Friedheim und C. Castendyck<sup>2)</sup> haben bei der Analyse der »Silikovanadinmolybdate« zur Trennung des Siliziumdioxyds von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd ein Verfahren benutzt, nach welchem das in einem Platinschiffchen befindliche Gemenge der drei Säuren in einem mit angeschliffener Absorptionsvorlage versehenen Glasrohre unter Durchleiten eines Stromes gasförmiger, trockener Chlorwasserstoffsäure bei eben beginnender Rotglut erhitzt wird. Azichloride des Vanadins und Molybdäns destillieren in die mit Wasser beschickte Vorlage über, während das Siliziumdioxyd im Schiffchen zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 49. 44.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 33, 1611.

Dieses Verfahren lässt sich nach C. Friedheim, W. H. Henderson und A. Pinagel<sup>1)</sup> auf die Trennung des Siliziumdioxids von Vanadinpentoxyd und Wolframtrioxyd, sowie des Siliziumdioxids von Wolframtrioxyd übertragen. Man benutzt hierbei den gleichen Apparat, beschickt jedoch die Vorlage von Anfang an mit starker Chlorwasserstoffsäure. Ferner ist für die Verflüchtigung des Wolframtrioxyds eine viel höhere Temperatur — fast Kirschrotglühhitze — notwendig und es vollzieht sich dieselbe schwerer und um so langsamer, je höher die Temperatur war, bei welcher die Substanz vorher entwässert wurde. Ein Teil des Sublimats bleibt an der inneren Wandung des Glasrohres ziemlich fest haften, kann jedoch mittels eines starken Platindrahts herausgeschafft werden. Diese Methode ist zuerst von Périllon angegeben worden.

Die Verfasser zeigten, dass sich dieses Verfahren bei der Analyse der Silikowolframate vorteilhaft verwenden lässt. Während die Reaktion bei den Ammoniumverbindungen glatt verläuft, wenn die bei möglichst niedriger Temperatur erhaltenen Glührückstände mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, tritt bei der Untersuchung der Kalkum- und Natriumverbindung eine störende Nebenreaktion auf. Bei der Zersetzung des Säuregemisches wird leicht etwas Wolframtrioxyd zu niederem Oxyd reduziert, welches sich im Chlorwasserstoffgas nicht verflüchtigt und deswegen durch Erhitzen bei Luftzutritt reoxydiert werden muss. Zu diesem Zweck stellt man bei auftretender Grünfärbung des Schiffcheninhalts den Gasstrom und die Brenner ab und lässt sofort durch ein vor der Eintrittsstelle des Chlorwasserstoffgases eingeschaltetes, bis dahin verschlossenes T-Stück trockene Luft in das sich langsam abkühlende Rohr eintreten. Sobald das Trioxyd regeneriert ist, wird wieder geschlossen und unter Durchleiten des Gases weiter erhitzt. Gleichzeitig bildet sich aber aus dem Gemenge von Chlorwasserstoff und Luftsauerstoff Chlor, welches das Platin, und zwar besonders stark bei Gegenwart der Chloride des Kaliums und Natriums, angreift. Hieraus ergibt sich, dass man bei Benutzung der Methode in erster Linie auf die Darstellung luftfreier Chlorwasserstoffsäure zu achten hat. Die Verfasser entwickelten das Gas aus möglichst grossen Stücken sublimierten Salmiaks und konzentrierter Schwefelsäure. Das verflüchtigte, zum Teil auch in Form loser Metallschüppchen zurückbleibende Platin stört jedoch die Genauigkeit der Analysen nicht.

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 45, 396.

Marignac hat bei der Analyse der Silikowolframate beide Säuren durch Merkuronitrat unter tropfenweisem Zufügen von Ammoniak bis zum Auftreten einer Schwärzung gefällt und zur Trennung von Wolframtrioxyd und Siliziumdioxyd das gewogene Glühprodukt mit Kaliumbisulfat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser und Ammoniumkarbonat behandelt. Die Verfasser haben jedoch festgestellt, dass diese Methode zu falschen Ergebnissen führt, da bei der Fällung mit Merkuronitrat wohl das Wolframtrioxyd nicht aber das Siliziumdioxyd vollständig abgeschieden wird, und schon Marignac selbst die angewandte Trennungsmethode als nicht vollkommen sicher bezeichnet hat.

Die Trennung beider Säuren durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure ist Marignac nicht gelungen. F. Kehrmann und B. Flürscheim<sup>1)</sup> haben dagegen in ihrer Arbeit über die Kiesewolframsäure die Methode wieder aufgenommen. Die Silikowolframate wurden mit Chinolinchlorhydrat gefällt und die Niederschläge bei möglichst niedriger Temperatur gegläht. Bei Anwendung der Fluorwasserstoffmethode zur Trennung der beiden Säuren liessen sich nur dann befriedigende Resultate erreichen, wenn das Säuregemisch wiederholt mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, diese abgeraucht und der schwach geglähte Rückstand mehrmals mit dem Platinspatel zerstoßen wurde.

Friedheim, Henderson und Pinagel bezweifeln, dass das Siliziumdioxyd durch Chinolinchlorhydrat vollständig gefällt wird, und halten daher die von Kehrmann und Flürscheim angewandte Fällungs- und Trennungsmethode beider Oxyde nicht für einwandfrei. Es ist zwar nicht unmöglich, aus einem gewogenen Gemenge von geglähtem Wolframtrioxyd und Siliziumdioxyd letzteres quantitativ durch Fluorwasserstoffsäure zu verflüchtigen und aus der Differenz zu bestimmen — bei einem mechanischen Gemenge beider Oxyde gelingt dies ohne weiteres, ebenso wenn man beide durch Säuren abgeschieden hat, wie es bei der Analyse des Wolframstahls der Fall ist — sobald aber die Säuren zusammen durch Merkuronitrat oder Chinolinsalz abgeschieden und durch Glühen des Niederschlags erhalten worden sind, ist dies, besonders wenn die Menge des Wolframtrioxyds überwiegt, nicht mehr möglich. Ein grosser Teil des Siliziumdioxys ist dann von dem Wolframtrioxyd so fest umhüllt, dass die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure verhindert wird, wenn man nicht die oben erwähnte umständ-

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **39**, 98.

liche Arbeitsweise benutzt. Diese wird aber durch die vorgeschlagene Chlorwasserstoffmethode gänzlich überflüssig.

C. Matignon und F. Bourion<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass bei der Einwirkung eines Gemenges von Chlorgas und Chlorschwefel auf Wolframsäure zwei flüchtige Oxychloride  $W O Cl_4$  und  $W O_2 Cl_2$  gebildet werden. Diese Reaktion lässt sich nach F. Bourion<sup>2)</sup> zur Bestimmung der Wolframsäure und ihrer Trennung von anderen Körpern benutzen, die durch Chlor nicht verändert werden oder nicht flüchtige Chloride bilden. Die zu untersuchende Substanz bringt man in ein Porzellan- oder Quarzschiffchen, das in eine Glasröhre eingeschoben wird. Zwischen die Röhre und den Calorentwicklungsapparat wird ein Kolben mit Chlorschwefel eingeschaltet, den man sehr gelinde erwärmt. Das Chlorgas darf nur ganz geringe Mengen von Chlorschwefel enthalten, da sich sonst Schwierigkeiten ergeben, welche die Bestimmung erschweren oder unmöglich machen. Die Röhre, durch deren vorderes Ende der Gasstrom zugeführt wird, ist am anderen Ende leicht gebogen und mit einer mit Wasser beschickten Vorlage verbunden. An letztere ist noch eine Will-Varrentrapp'sche Röhre angeschlossen, die gleichfalls Wasser enthält. Die Substanz wird zuerst etwa 45 Minuten auf eine Temperatur von  $180-190^{\circ} C.$ , dann die gleiche Zeit auf  $220-250^{\circ} C.$  und schliesslich noch 5—15 Minuten auf  $250-500^{\circ} C.$  erhitzt. Nach Beendigung der Operation wird das Schiffchen mit den nicht flüchtigen Bestandteilen gewogen. Ist in dem Glührückstand ein unverändertes Oxyd, zum Beispiel Kieselsäure, neben einem löslichen Chlorid vorhanden, so wird letzteres durch Behandlung mit Wasser entfernt, das Oxyd auf einem Filter gesammelt und zur Wägung gebracht. In manchen Fällen ist es nötig, den Inhalt des Schiffchens vor der Wägung in einem Luftstrome zu erhitzen, weil die Kieselsäure eine kleine Menge Chlor und Chlorschwefel zurückhält.

Die Röhre wird ausgespült und die Waschlüssigkeit mit dem Inhalt der Absorptionsgefässe vereinigt; etwa an den Wandungen der Röhre fest haftende Wolframsäure wird in verdünntem Ammoniak gelöst. Hierauf werden die immer stark sauren Flüssigkeiten auf dem Wasserbade eingedampft und mit Salpetersäure behandelt, um die Ammonsalze zu zerstören und die niederen Oxydationsprodukte des

1) Comptes rendus 138, 760.

2) Comptes rendus 146, 1102.

Schwefels in Schwefelsäure überzuführen. Alsdann verdampft man auf dem Sandbade zur Trockne und verjagt die freie Schwefelsäure. Der Rückstand wird mit einer Lösung von Ammonnitrat, der man bei Gegenwart von Eisen etwas Salzsäure zugibt, aufgenommen und die Wolframsäure abfiltriert.

Der Verfasser erhielt günstige Resultate bei der Analyse des Natriumwolframats, der Silikowolframsäure, des Ytterbiumsilikowolframats und eines Gemenges von Wolframsäure und Kieselsäure und hat die Methode weiter bei der Analyse des Wolframits und des Scheelits benutzt.

Nach Ed. Defacqz<sup>1)</sup> gibt die von Marignac bei der Trennung von Kieselsäure und Wolframsäure benutzte Methode mit Kaliumbisulfat stets zu hohe Werte für Kieselsäure. Die von Friedheim, Henderson und Pinagel angegebene Trennung mittels gasförmigen Chlorwasserstoffs erfordert andauerndes Erhitzen bei hoher Temperatur, so dass zuweilen die Anwendung eines Porzellanrohrs nötig wird. Defacqz hat sich daher einer neuen Methode bedient, die in allen Fällen eine genaue Trennung von Kieselsäure und Wolframsäure gestattet. Die Methode beruht darauf, dass Wolframsäure bei 600–900° C. durch Wasserstoff in niedrigere Sauerstoffverbindungen und selbst in Metall übergeführt wird und in diesem Zustande dann leicht durch Chlorgas als Hexachlorid, beziehungsweise Oxychlorid, verflüchtigt werden kann, während die Kieselsäure bei gleicher Behandlung unverändert zurückbleibt. Bei Anwendung der Methode wird das Gemenge von Kieselsäure und Wolframsäure in einem Schiffchen im Wasserstoffstrome bis zur Rotglut erhitzt. Nach beendeter Reduktion bringt man das Schiffchen in eine Röhre, die gebogen und mit einer Vorlage verbunden ist, und erhitzt in einem Strome von trockenem Chlorgas bis zur Rotglut. Wenn die Röhre vollkommen frei von Luft ist, und die Wolframsäure vollständig reduziert war, verflüchtigt sich ein Gemenge von Hexachlorid und Oxytetrachlorid, die an schön rubinroten Nadeln kenntlich sind, andernfalls bildet sich ein Gemenge von rotem und gelbem Oxychlorid. Vorlage und Röhre, welche die flüchtigen Produkte enthalten, werden mit verdünntem Ammoniak behandelt, und das Wolfram wird in den vereinigten Flüssigkeiten auf bekanntem Wege bestimmt. Die in dem Schiffchen zurückbleibende Kieselsäure wird gewogen, nachdem man

<sup>1)</sup> Comptes rendus 146, 1319.

das anhaftende Chlor durch Erhitzen an der Luft oder besser im Wasserstoffstrom verjagt hat. Bei der letzteren Operation müssen die Kieselsäure und das Schiffchen vollkommen weiss bleiben, und die Kieselsäure darf nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat keine der empfindlichen Farbenreaktionen auf Wolfram zeigen, die Defacqz<sup>1)</sup> früher angegeben hat.

In ähnlicher Weise wie bei den vorstehenden Methoden lässt sich nach P. Nicolardot<sup>2)</sup> die Trennung von Wolframsäure und Kieselsäure auch in einem mit Tetrachlorkohlenstoff beladenen, nicht vollständig getrockneten Luftstrom ausführen. Das Verfahren bereitet jedoch insofern Schwierigkeiten, als man nicht über 450<sup>o</sup> C. erhitzen darf, weil sich der Tetrachlorkohlenstoff bei etwa 440<sup>o</sup> C. unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt, die Wolframsäure aber unterhalb dieser Temperatur nur sehr langsam angegriffen wird. Mit Chloroformdämpfen kann die Temperatur dagegen bis auf 500<sup>o</sup> C. gesteigert werden, ohne dass sich Kohlenstoff abscheidet. Das Chloroform liefert ein Gemenge von Chlor und Chlorwasserstoffgas, das bei der genannten Temperatur sehr energisch auf Wolframsäure einwirkt. Nicolardot schlägt daher zur Trennung von Wolframsäure und Kieselsäure vor, das gewogene Gemisch beider Säuren bei 500<sup>o</sup> C. mit einem Gemenge von Chloroformdämpfen und Luft zu behandeln.

### III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

**P. Dobriner** unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

#### 1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

**Eine neue allgemeine Reaktion der Aldehyde** haben L.-J. Simons und A. Conduché<sup>3)</sup> gefunden. Diese Reaktion ist ein Analogon der Reaktion der Aldehyde mit dem Azetessigeste (Hantzsch) und mit dem Cyanessigeste (Guareschi).<sup>4)</sup> Mischt man die konzentrierten, wässrigen Lösungen von Oxalessigeste und einem Aldehyd in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, so fällt ein Ammoniaksalz aus,

1) Comptes rendus **123**, 308.

2) Comptes rendus **147**, 795.

3) Annales de Chimie et de Physique [8. Série] **12**, 5.

4) Liebigs Annalen **325**, 205.