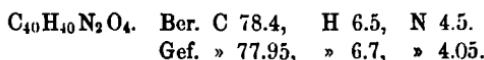
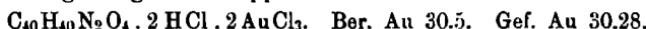


Das Staphisagroïdin entsteht im Sinne der Gleichung:



Das zugehörige Golddoppelsalz:



Breslau, den 12. Juni 1899.

253. P. Jannasch und H. Weber: Ueber die Aufschliessung der Silicate durch Borsäureanhydrid.

(Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

I. Die Aufschliessung des Disthens.

Vor einigen Jahren¹⁾ theilte der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Heidenreich die obige neue Methode der Silicatanalyse mit, welche sich sehr bald als allgemein anwendbar herausstellte. Eine merkwürdige Ausnahme beobachtete ich aber damals bei dem Disthen (Cyanit), einem Aluminiumsilicat der Andalusitreihe (a. a. O. 219). Versuche, auch diese Mineraliengruppe der Borsäureschmelze zugänglich zu machen, beschäftigten uns bereits seit geraumer Zeit, und es waren erst vielfache Erfahrungen nöthig, ehe wir das uns gesteckte Ziel erreichten. Weder feinstes oder vorher stark durchgeglühtes Material konnte mit Borsäure aufgeschlossen werden, selbst nicht durch stundenlanges Glühen vor der Gebläseflamme; noch lieferte die Verwendung von Gemischen des Bortrixyds mit Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat oder Ammoniumborat positive Ergebnisse. Nur einmal gelang es uns, Disthenpulver durch Erhitzen mit Hydraxinsulfat und nachträgliches Schmelzen des Einwirkungsproductes mit Borsäure bis zu 85 pCt. aufzuschliessen, während die vorhergenannten Gemenge nur Zersetzung bis zu 40 pCt. aufwiesen. Wie widerstandsfähig Aluminiumsilicate sind, bewiesen uns fernerhin specielle Aufschliessungsversuche mit Flusssäure — Schwefelsäure, wovon Disthen nur wenig angegriffen wird u. desgl. mit Fluorammonium²⁾, resp. Gemischen des Letzteren mit Ammoniumsulfat, womit es ebenfalls nicht möglich ist, ihn zum Zwecke seiner vollständigen Analyse auch nur annähernd hinreichend zu zersetzen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2822 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 208.

²⁾ Diese Berichte 22, 218 und W. Kalb, Inauguraldissert. Göttingen 1890, S. 16.

Was wir durch verschärfteste chemische Angriffsmittel nicht zu zwingen vermochten, das versuchten wir nun durch die Steigerung der Schnelltemperatur unter Benutzung eines Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses zu erreichen und zwar, wie gleich die ersten Versuche zeigten, mit geradezu überraschendem Erfolge. Freilich waren auch hier viele Schwierigkeiten zu überwinden, ehe wir die Schmelzen völlig in unsere Gewalt bekamen.

Wir verfahren jetzt hierzu äusserst einfach und sicher in der folgenden Weise: Vermittelst zweier oder dreier Gabeltheilungen lässt man Leuchtgas aus wenigstens 5—6 gewöhnlichen Zufuhrhähnen in eine mit weit ($2\frac{1}{2}$ mm) durchbohrter Aufsatzspitze versehene Gebläselampe eintreten und durch deren zweiten Hahn einen Sauerstoffgasstrom aus einer Elkan'schen Eisendruckbombe, dessen Regulirung sich durch Uebung rasch erlernt. Man stelle sich zunächst eine genügend hohe und recht breit brennende Flamme ein und suche den unteren leuchtenden Theil derselben möglichst einzuschränken. Mit dem Platin darf natürlich nur nichtleuchtende Flamme in Berührung kommen. Zur Aufschliessung des Silicates schmilzt man jetzt ca. 0.5° feinstes Pulver¹⁾ mit 15 g zerkleinertem Borsäureanhydrid, nach vorausgegangenem sorgfältigem Mischen, in der Weise über der gewöhnlichen Flamme und am Ende über dem Luftgebläse bis zum rubigen Fluss zusammen, wie dieses früher am angegebenen Orte des Nähern beschrieben wurde, was aber nur eine zähe und trübe bleibende Masse giebt, schichtet jetzt 2—3 g feines Bortrioxydpulver darauf und glüht nunmehr über der Sauerstoffgebläseflamme, bis eine vollständig durchsichtige, glasklare Schmelze vorliegt, wozu man unter richtiger Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen 10 bis höchstens 15 Min. Zeit gebraucht. Beim Erkalten muss die ganze Masse vollkommen klar bleiben. Trübt sie sich, so röhrt dieses von ausgeschiedener Kieselsäure her, welche die spätere Auflösung der Schmelze unnöthig verlangsamt. Nach Abkühlung des noch glühend heißen Tiegels in kaltem Wasser lässt man die Schmelze in eine geräumige Porzellschale von 21.5 cm im Lichten und 6.5 cm Tiefe²⁾ fallen, überdeckt letztere sogleich mit einer runden Glasplatte und überschüttet sie

¹⁾ Wozu man bei einiger Uebung und Benutzung glatter und geräumiger Achatschalen $\frac{1}{2}$ —1 Stunde brauchen wird. Die Zeit für das Feinpulvern der Silicate kann gegenüber der Gesamtdauer der ganzen Analyse wohl kaum in Betracht kommen. Die groben Borsäurestücke zerschlägt man vor ihrem späteren Zerreiben in der Achatschale zweckmässig in einem grösseren Stahlmörser. Eine Verunreinigung durch Eisenspuren ist hierbei absolut ausgeschlossen (siehe meinen Leitfaden der Gewichtsanalyse, S. 196, Anm. I.).

²⁾ Dem hiesigen analytischen Laboratorium steht eine grosse Platinschale von 16 cm Weite und 8 cm Tiefe im Gewichte von ca. 400 g zur Verfügung, deren Benutzung grosse Vortheile bietet.

darin direct mit Salzsäure-Methylester, worauf man die Bedeckung bei Seite legt und unmittelbar auf dem Asbestdrahtnetz mit etwa zollhoher Flamme unter Umrühren bis zum Kochen erhitzt. In 10—15 Min. hat man so bei zeitweisem Ersatz der verdampften Flüssigkeit etc. die Schmelze klar gelöst, um alsdann bis auf ein kleines Volumen einzudampfen und am Schluss auf dem Wasserbade zu trocknen. Der Rückstand wird 3—4 Mal unter besonderer Beachtung der Randpartien und des Rührstabes mit Zuhilfenahme einer kleinen Spritzenflasche von Neuem mit Salzsäure-Methylester überschichtet und wiederholt eingetrocknet, um die letzten Reste noch vorhandener Borsäure zu verflüchtigen. Der im Platintiegel verbliebene, ganz unbedeutende Rest Schmelze ist rasch in etwas Salzsäure-Methylester auf dem Wasserbade (unter Bedeckung des Tiegels) gelöst und der Hauptflüssigkeit quantitativ zugefügt. Stellt man unter die mit Salzsäure-Methylester übergossene Aufschliessungsmasse in passendem Abstand ein leuchtendes, kaum fingerbreites Flämmchen, so kann man den ganzen Lösungsprocess rubig sich selbst überlassen, ebenso auf einem nicht bis zum Sieden erhitzen Wasserbade.

Obige Art der Zersetzung der Silicatschmelze bezeichnet eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der früheren Auflösung derselben in verdünnter kochender Salzsäure, nachheriger Eintrocknung und Behandlung des daraus hergestellten Trockenrückstandes mit Salzsäure-Methylester zur Verjagung der Borsäure. Wir haben diese werthvolle Modification für die Borsäuremethode auf eine grosse Reihe von Silicaten angewandt und bewährt gefunden unter Feststellung der nachstehenden Verhältnisse:

I. Etwa 1 g Quarzporphyr wurde mit 10 g Borsäure vor dem Bunsonbrenner und der einfachen Gebläseflamme aufgeschlossen. Die erhaltene farblose und durchsichtige Schmelze löste sich in 20 Min. in Salzsäure-Methylester auf.

II. 0.7132 g Titaneisenerz aus Canada (Geschenk des Hrn. Prof. Nikol daselbst) + 5 g B_2O_3 lieferten eine unter den gleichen Bedingungen eine dunkle Schmelze mit hellröhlichen Partien, welche sich in Salzsäure-Methylester in 25 Min. löste. Die gewogene Kieselsäure betrug 0.0358 g, abzüglich eines in schwefelsäurehaltiger Flusssäure unlöslichen Rückstandes von Eisen-titanat = 0.84 pCt., was einem Kieselsäure-Gehalt von 4.18 pCt. in dem vorliegenden Titanit entspricht.

III. Orthoklas und Oligoklas, je 0.75 g + 8 g B_2O_3 , ergaben farblose, durchsichtige Gläser, welche sich in 15—25 Min. völlig lösten.

IV. Ebenso verhielt sich eine gleiche Menge Gneiss.

V. Schwarzer Turmalin von Tamatave auf Madagaskar lieferte eine dunkle, grünlich gefärbte Schmelze, die sich rasch in 5 Min. lösen liess.

Analytische Resultate.

Wir theilen im Folgenden zwei von uns nach der Borsäure-Methode ausgeführte Disthen-Analysen mit, wohl die ersten vollständi-

digen Analysen derjenigen Silicate, welche sogar einer Aufschliessung mit Ammoniumfluorid widerstehen und daher bislang nur durch Kaliumcarbonat zersetzt wurden, ein Verfahren, welches ja die gleichzeitige Bestimmung der Alkalien ausschliesst.

Ein Beispiel, dass die Aufschliessung derartiger Mineralien nach der Bleioxydmethode¹⁾ etwa durchgeföhrt wurde, ist uns nicht bekannt.

Daran schliessen wir noch zwei Analysen des im Schwarzwald sehr verbreitet vorkommenden hellen Quarzporphyrs, dessen Borsäureschmelze nach der neuen, soeben mitgetheilten Auflösungsart behandelt worden ist.

**Analyse des Disthens
von Lincoln Co. (N.-Carolina).**

| I. Analyse. | II. Analyse. |
|---|-----------------------|
| $\text{SiO}_2 = 37.21 \text{ pCt.}$ | 37.11 pCt. |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 = 60.78 \text{ »}$ | 61.00 » |
| $\text{CaO} = 0.33 \text{ »}$ | 0.34 » |
| $\text{K}_2\text{O} = 1.35 \text{ »}$ | 1.34 » |
| $\text{Na}_2\text{O} = 0.52 \text{ »}$ | 0.41 » |
| | 100.19 pCt. |
| | 100.20 pCt. |

Der Glühverlust von 0.7532 g Disthenpulver betrug = 0.0003 g, daher das Mineral als wasserfrei anzusehen ist.

**Analyse eines Quarzporphyrs
aus dem Kinzighthal.**

| I. Analyse. | II. Analyse. |
|--|----------------------|
| $\text{SiO}_2 = 71.84 \text{ pCt.}$ | 71.68 pCt. |
| $\text{TiO}_2 = \text{Spuren}$ | Spuren |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.56 \text{ pCt.}$ | 16.60 pCt. |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.67 \text{ »}$ | 1.84 » |
| $\text{CaO} = 0.69 \text{ »}$ | 0.66 » |
| $\text{MgO} = 0.83 \text{ »}$ | 0.82 » |
| $\text{K}_2\text{O} = 5.06 \text{ »}$ | 5.02 » |
| $\text{Na}_2\text{O} = 0.60 \text{ »}$ | 0.44 » |
| $\text{H}_2\text{O} = 2.63 \text{ »}$ | 2.58 » |
| | 99.85 pCt. |
| | 99.64 pCt. |

II. Die Aufschliessung des Topases.

Dieses Mineral, dessen Constitution klar zu legen dem Einen von uns zusammen mit J. Locke und zur selben Zeit auch S. L. Penfield glückte, erwies sich fast noch hartnäckiger gegen alle Aufschliessungsversuche mit Borsäureanhydrid als der Cyanit. Nur äusserst feines Material konnte in ganz kleinen Mengen von 0.1–0.2 g bei gleichzeitiger Verwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Schmelzmittel und dann nur nach stundenlangem Gebläsefeuer bis auf geringe Procentantheile zersetzt werden. Auch bei dem Topas ausserte wiederum die Sauerstoffflamme eine erstaunliche Wirkung, indem hierbei die Aufschliessung spielend leicht vor sich ging.

Wir schmelzen zur Erreichung des Aufschlusses 0.5 g sehr feines Pulver wie früher mit 5 g Borsäure zunächst nur über dem Bunsebrenner und schliesslich über dem Luftgebläse zusammen, wozu etwa 20 Minuten Zeit gehören. Hierauf schichten wir noch 7 g Borsäurepulver auf die erkaltete Masse und erhitzen neuerdings über der Sauerstoff-Leuchtgas-Flamme (6 Zufuhrhähne). Unter reichlicher Bil-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 364.

dung von entweichenden Blasen, ohne dass dabei eine weitere Steigung der Masse eintritt, klärt sich das Ganze zusehends rasch, und in durchschnittlich 10 Minuten ist die Aufschliessung vollendet. Als sehr vortheilhaft bewährte sich uns das zeitweilige Umrühren mit einem kurzen und dicken Platinspatel, wobei man zweckmässig die Augen vor der intensiven Lichtwirkung durch schwarze Brillengläser schützt. Eine so erhaltene, glasklare, stellenweise einen schwachen opalisirenden Schimmer aufweisende Schmelze löst sich in 15 Minuten ohne Hinterlassung von Resten in Salzsäure-Methylester auf. Die in der Lösung befindliche Kieselsäure scheidet sich erst aus der stark eingeengten Flüssigkeit gelatinös ab.

Wider Erwarten ergab uns die quantitative Analyse der Lösung die überraschende, höchst werthvolle Thatsache, dass unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gar keine Kieselsäure verloren geht, sondern alles Fluor des Topases in der Form von Borfluorid entweichen muss. Es gehört hierzu aber auch der von uns angewendete Ueberschuss von Borsäureanhydrid, der jedoch den Gang der Analyse selbst in keiner Weise erschwert, da sich selbst viel grössere Mengen des Schmelzmittels als die hier benutzten in kürzester Frist durch Salzsäure-Methylester verjagen lassen. Wir führen hier nur zwei Kieselsäurebestimmungen im Topas von Schneckenstein aus Sachsen auf, weil wir später eine ganze Reihe von vollständigen Topasanalysen, nach unserer neuen Methode ausgeführt, mittheilen werden. Da die frühere Möglichkeit der Siliciumbestimmung durch Aufschliessen des Topases mit Kaliumcarbonat, Ausfällung der in Lösung gebrachten Kieselsäure durch Ammoniumcarbonat u. s. f. (a. a. O.) an mancherlei Unsicherheiten leidet und die zu umständliche Bleioxydschmelze nur in der Hand des erfahrenen Fachanalytikers genaue Resultate geben kann, so ist die weitere Anwendung der Borsäureschmelze auch auf natürliche Kieselfluoride und Fluoride (s. später) als ein willkommener Fortschritt für eine wirklich exakte, chemische Erforschung dieser wichtigen Verbindungen und ihrer Gemische zu betrachten. —

Analytische Resultate.

I. 0.5074 g Topas gaben = 0.1747 g SiO_2 = 34.43 pCt., welche nach ihrer Verflüchtigung mit $\text{FH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ einen Rückstand von 0.0053 g hinterliessen. —

II. 0.4934 g Topas gaben = 0.1669 g SiO_2 = 33.82 pCt., welche einen mit FH nicht flüchtigen Rest von 0.0021 g einschlossen. —

Analyse I.

Gefunden 33.39 pCt. SiO_2

Analyse II.

33.35 pCt. SiO_2 .

Die Methode der directen Kieselsäurebestimmung neben grossen Mengen von Fluor wurde gleichzeitig angewendet auf einen siliciumhaltigen Flussspath aus Freiberg i. Sachsen und damit in demselben

ein Gehalt von etwa 2 pCt. Kieselsäure aufgefunden. Eine Reihe exact durchgeführter Flussspath-, Kryolith- und verwandter Analysen soll später im Zusammenhang mitgetheilt werden.

Um auch einen andern Beweis der Nichtbildung von flüchtigem Siliciumfluorid bei der Borsäureschmelze zu bringen, mischten wir 0.2576 g siliciumfreien Kryolith und 0.2864 g reine Kieselsäure mit 15 g Bortrioxyd zusammen, schmolzen bis zum klaren Fluss und gewannen aus dem in Salzsäure-Methylester gelösten Glase 0.2859 g SiO_2 , wieder zurück, also annähernd die theoretische Menge. —

Mit der erfolgten Aufschliessung des Disthens und des Topases durch Borsäureanhydrid ist nunmehr die letzte Schranke gefallen, welche der vollständig allgemeinen Anwendung dieses Silicataufschliessungsverfahrens noch hindernd entgegenstand. Man ist jetzt überhaupt im Stande, jede Silicat-Analyse in kürzester Frist in eine einfache Zeolith-Analyse zu verwandeln. Die in der neuen Methode liegenden Vortheile sind, was Zeitersparniss und genaues Arbeiten anlangt, so überaus gross, dass ihr allmähliches Eintreten in die Stelle der älteren Vorschriften nur eine Frage der Zeit sein kann. Unter meinen Schülern hat sich dieselbe eine so allgemeine Beliebtheit und Anerkennung erworben, dass keiner mehr daran denkt, mit calcinirter Soda und schwefelsäurehaltiger Flusssäure seine quantitativ zu analysirenden Silicate aufzuschliessen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium. Juni 1899.

254. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Directe Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Wir haben vor etwa Jahresfrist¹⁾ gezeigt, dass sich Anilin bei Anwendung gewisser Oxydationsmittel in Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azoxybenzol, *p*-Amidophenol, *p*-Amidodiphenylamin etc. überführen lässt. Die Oxydirbarkeit des Anilins zu Nitrosobenzol ist — unabhängig von uns — auch von H. Caro²⁾ nachgewiesen und sogar zu einer Darstellungsmethode des Nitrosobenzols ausgearbeitet worden. Caro bediente sich nicht, wie wir, des Kaliumpermanganats, sondern

¹⁾ Diese Berichte 31, 1522; s. auch 32, 342.

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 845. Hr. Caro hat die neue, ausserordentlich elegante Darstellungsmethode des Nitrosobenzols bereits am 2. Juni 1898 zu Darmstadt in der Generalversammlung des Vereins Deutscher Chemiker mitgetheilt und am 1. Juni 1898 zum Patent angemeldet.