

Jodwasserstoff entbindet und dass aus einer Mischung von Jodkalium und von Kaliumjodat auch im Dunklen Jod frei gemacht wird. Das directe Sonnenlicht könne aber aus Jodkaliumlösung Jod entbinden, ohne dass dabei etwa Kohlensäure oder Ozon mitwirke. Dies könne auch bei der Färbung des Ozonoskop-papiers von Einfluss sein.

G. Pellagri (Gazz. chim.) beschreibt das folgende Verfahren zur Entdeckung von sehr geringen Mengen von Morphin. Die nöthigen Falls bei gelinder Wärme getrocknete Substanz wird in concentrirter Salzsäure gelöst und nach Zusatz einer geringen Menge von reiner concentrirter Schwefelsäure auf dem Oelbad bei 100—120° abgedampft. Es entsteht dann eine Purpurfärbung, welche selbst bei Gegenwart von sich verkohlenden Substanzen leicht zu erkennen sei. Nach dem Verdampfen der Salzsäure füge man eine neue Menge derselben zu, neutralisire mit Natriumbicarbonat, worauf eine an der Luft sich nicht verändernde, violette Färbung hervortrete, welche an Aether nichts abgibt. Auf Zusatz von wenigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Jod in Jodwasserstoff gebe das Violett in Grün über und die grüne Substanz sei dann in Aether mit Purpurfarbe löslich. Die Reaction beruht auf Bildung von Apomorphin, welches in der That dieselben Erscheinungen zeigt. Auch Codein gebe dieselbe Reaction, könne aber durch Aether vom Morphin getrennt werden. Brucin, in gleicher Weise behandelt, gebe beim Neutralisiren mit Natriumbicarbonat eine blaue Färbung, welche auf Zusatz von Jod in eine rothe übergehe. Letztere Reaction sei übrigens nicht sehr empfindlich.

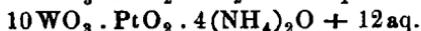
359. W. Gibbs, aus Amerika, 15. Juni 1877.

Ueber complexe anorganische Säuren. Ich habe die Resultate von Marignac über Silicowolframsäure zu verallgemeinern versucht und bin zu interessanten Ergebnissen gelangt. Kocht man ein saures wolframsaures Salz mit Platinoxidhydrat, $Pt(OH)_4$, so löst sich letzteres ziemlich leicht auf und man erhält das alkalische Salz einer neuen Säure, die ich als Platinwolframsäure bezeichnen werde. Die Salze dieser Reihe entsprechen in fast jeder Beziehung denen des „Acide silico-deci-tungstique“ von Marignac und ich habe bis jetzt blos die Verbindungen dieser Reihe erhalten. Geht man von einem sauren wolframsauren Natron aus, so bekommt man eine grünliche Auflösung, welche bei Concentration roth wird und endlich grosse und schöne, olivengrüne Krystalle absetzen lässt. Diese Krystalle stellen das Natronsalz der neuen Reihe dar. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und giebt mit den Salzen der schwereren Metalloxyde natürliche flockige oder undeutlich krystallinische Niederschläge. Ebenso verhält

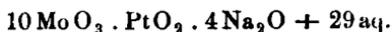
sich die Lösung zu den Salzen der höheren Alkaloide. Das Natronsalz hat die Formel



Es giebt aber ein zweites isomerisches oder metamerisches Natronsalz, welches sich in grossen, honiggelben, diamantglänzenden Krystallen ausscheidet und den Ausgangspunkt einer zweiten Reihe bildet. Ich habe auch die Kalium- und Ammoniums Salze der zweiten oder gelben Reihe analysirt. Sie haben respective die Formeln



Hierbei muss ich aber ausdrücklich bemerken, erstens, dass, möglicher Weise die angegebenen Formeln verdoppelt werden müssen und zweitens, dass die Grenze der Basicität wahrscheinlich etwas höher ist, denn die angeführten Salze zeigen alle drei eine sehr deutliche saure Reaction. Ich erwarte natürlich auch saure Salze und diese sollten beim gelinden Glühen Pyrosalze liefern. Was die Isomerie der gelben und grünen Reihen betrifft, so wird man sich erinnern, dass Marignac zwei isomerische Silicowolframsäuren erhielt. Diese enthalten aber zwölf Moleküle Wolframoxyd anstatt zehn. Saures molybdänsaures Natron, mit Platinoxydhydrat gekocht, liefert ebenfalls eine grüne Auflösung, welche bernsteingelbe, tafelfartige Krystalle des platinmolybdänsauren Natrons abscheidet. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und giebt Niederschläge mit den Salzen der Alkaloide und der schweren Metalle. Das Silbersalz ist blass grünlich und krystallinisch. Das Natronsalz hat die Formel

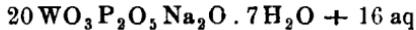


Platinwolframsäure und Platinmolybdänsäure lassen sich aus den entsprechenden Silbersalzen durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure darstellen. Sie sind alle beide grünlich oder gelbgrün und krystallinisch. Ich habe ein zweites Natronsalz der Platinmolybdänsäure erhalten, welches wahrscheinlich mit dem eben beschriebenen isomerisch ist.

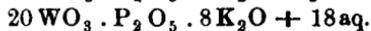
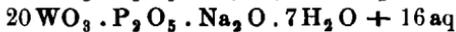
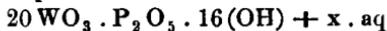
Es ist meine Absicht, die oben erwähnten Resultate soweit wie möglichst zu verallgemeinern. Es steht zu erwarten, dass die Hydrate der anderen Platinmetalle, $\text{I}_2(\text{OH})_4$, $\text{Ru}(\text{OH})_4$, $\text{Os}(\text{OH})_4$ ähnliche Verbindungen bilden werden. Nicht minder wahrscheinlich scheint es, dass die Hydrate, welche dem Kieselerdehydrat am nächsten stehen, $\text{Z}(\text{OH})_4$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ und selbst $\text{Sn}(\text{OH})_4$, sich auf eine ähnliche Weise verhalten werden.

Phosphorwolframsäure. Scheibler entdeckte vor etwa fünf Jahren zwei verschiedene Phosphorwolframsäuren und gab dafür Formeln, die er nur als vorläufige betrachtete. Da er aber seit der Zeit nichts weiteres über den Gegenstand herausgegeben hat, so habe ich

es für erlaubt gehalten, auch diese Säuren in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Zur Bereitung der Säuren habe ich aber vorgezogen, neutrales wolframsaures Natron, $\text{WO}_4\text{Na}_2 + 2\text{OH}_2$, mit phosphorsaurem Natron, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{OH}_2$, zu mischen und der Lösung Salpetersäure bis zur sauren Reaction zuzufügen. Setzt man dann eine bedeutende Menge Salpetersäure zu, so scheidet sich eine kleine Quantität eines unlöslichen Natronsalzes ab. Dampft man die Lösung ab, so erhält man Krystalle von salpetersaurem Natron und dann prächtige Krystalle eines sehr sauren Natronsalzes, dem wahrscheinlich die Formel



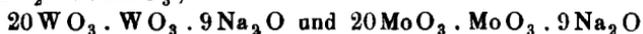
zukommt. Ist die Menge der Salpetersäure sehr gross, so kann man auch eine grössere oder kleinere Menge der krystallisirten Phosphorwolframsäure erhalten, aber die Zersetzung des Natronsalzes ist gewöhnlich nicht vollkommen. Das Natronsalz bildete den Ausgang meiner Untersuchungen. Ich habe bis jetzt nur die Salze der Säure, welche 20 Moleküle Wolframoxyd enthält, studirt. Folgende Formeln stellen meine hauptsächlichsten Resultate dar:



Das 8 atomige Kaliumsalz ist vollkommen neutral, alle anderen mehr oder weniger sauer. Die Säure krystallisirt in grossen, wasserhellen, farblosen und glänzenden Octaedern, die aber sehr leicht effloresciren. Das 7 atomige Kaliumsalz erscheint in farblosen Prismen und kystallisirt sehr gut aus heissen Lösungen. Das 8 atomige Kaliumsalz ist wenig auflöslich und ebenfalls farblos. Aus diesen Formeln ersieht man, dass in der Säure die Basicität nicht durch die Phosphorsäure bestimmt wird, wenigstens nicht durch diese allein. Das 8 atomige Kaliumsalz zeigt, soweit meine Erfahrung geht, die Grenze der Basicität an, aber es ist wohl zu früh, über diesen Punkt ein Urtheil auszusprechen. Ich habe wie gesagt noch nicht die zweite Phosphorwolframsäure studirt, habe aber verschiedene neue Säuren der oben angeführten Reihe entdeckt. Arsenwolframsäure, $20\text{WO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5(\text{OH})_{16}$, kann man wie die entsprechende Phosphorwolframsäure erhalten.

Die Salze dieser Reihe ähneln denen der Phosphorreihe sehr stark. Operirt man mit oxyfluorwolframsaurem Natron, $\text{WF}_4\text{O}_2\text{Na}_2$, und schwefelsaurem oder arsensaurem Natron, so bekommt man zwei neue Säuren, welche Fluor enthalten. Man erhält ebenfalls neue Säuren, wenn man oxyfluorarsonsäures Kalium, AsOF_4K , mit gewöhn-

lichem wolframsauren Natron oder auch mit dem Oxyfluorsalz zusammenbringt. Ich habe angefangen, meine Resultate noch weiter auszudehnen durch Anwendung anderer, dem phosphorsauren Natron analoger Salze und habe schon ganz klare Andeutungen der Existenz einer Vanadwolframsäure und einer Antimonwolframsäure. Möglicherweise werden Niob- und Tantsäure ähnliche Verbindungen eingehen. Es ist meine Absicht auch die Phosphormolybdänsäure von Dehay zu studiren, besonders mit Rücksicht auf die Vertretung der Phosphorsäure durch andere Säuren und auf die Grenze der Basicität. Die Anzahl der complexen anorganischen Säuren verspricht eine sehr grosse zu sein. Ihr Studium wird hoffentlich Licht über die Molekulargewichte anorganischer Verbindungen verbreiten. Ich halte es zum Beispiel für möglich, dass die wahre Formel der bekannten $\frac{7}{2}$ -Salze, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3$ und $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3$,

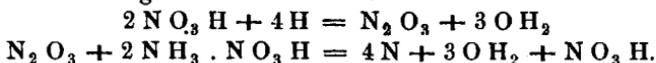


geschrieben werden muss und werde diese Frage speciell zu beantworten versuchen.

Ueber die Bereitung des Stickstoffs. Man findet in allen Lehrbüchern eine Methode zur Stickstoffbereitung, welche auf der Zersetzung des salpetrigen Ammoniaks beruht. Diese Methode ist aber in der Praxis werthlos, weil man vollkommen reines Salz anwenden muss und weil selbst bei der Zersetzung eines reinen Salzes, dessen Bereitung sehr mühsam ist, Spuren von Stickoxyd N_2O_3 fast unvermeidlich sind. Mischt man eine Lösung von käuflichem salpetrigen sauren Natron NO_2Na mit einer Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak, so entsteht in der alkalischen oder neutralen Lösung fast gar keine Zersetzung. Setzt man ein wenig Essigsäure zu, so entsteht ein Aufbrausen, aber der frei werdende Stickstoff enthält eine bedeutende Menge des Oxyds. Man vermeidet diesen Uebelstand vollständig dadurch, dass man dem Gemenge der beiden Salzlösungen eine starke Auflösung von saurem, chromsauren Kali $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zusetzt, bis das freie Alkali neutralisirt und ein ziemlich grosser Ueberschuss des chromsauren Salzes vorhanden ist. Dann erwärmt man das Ganze und erhält reinen Stickstoff unter Aufbrausen so leicht wie Kohlensäure. Enthalten aber die angewandten Salze Chlor, selbst in geringen Mengen, so hat der Stickstoff einen eigenthümlichen Geruch, ganz ähnlich dem Geruch, den man erhält bei der Mischung von Chlorkalk mit der Lösung eines Ammoniaksalzes. In diesem Falle ist es nur nöthig, den Stickstoff mit Kali- oder Natronlösung zu waschen, um ihn vollkommen rein zu erhalten.

Das saure chromsaure Kali hat den doppelten Zweck als Säure zu wirken und das entwickelte Stickstoffoxyd N_2O_3 in Salpetersäure zu verwandeln. Die Bereitung des Stickstoffs nach dieser Methode ist einer der leichtesten Processe der Chemie. Ich habe in einem

früheren Bericht an die Gesellschaft eine neue galvanische Kette beschrieben, welche sich von der Bunsen'schen Kette dadurch unterscheidet, dass man eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Ammoniak in Salpetersäure von 1.4 anstatt der Säure allein anwendet. Wenn man nun eine solche Lösung der Elektrolyse unterwirft, so erhält man an der einen Platinelektrode Stickstoff, an der anderen Sauerstoff, und zwar beide in reinem Zustande. Der Stickstoff ist natürlich das Produkt einer secundären Zersetzung, die man durch folgende Gleichungen veranschaulichen kann:



Hr. C. Loring Jackson und Hr. Woodbury Lowery haben der „American Academy of Arts and Sciences“ eine Abhandlung vorgelegt über „Parabrombenzyl-Verbindungen“. Hr. C. L. Jackson las auch über „substituirte Benzylbromide“. Endlich haben die HH. C. L. Jackson und C. H. Mabery eine Abhandlung über „Parajodbenzylverbindungen“ derselben Akademie präsentiert. Specielles über diese Gegenstände werden die genannten Herren nächstens der deutschen chemischen Gesellschaft mittheilen.

Cambridge, Mass., am 15. Juni 1877.

360. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Monatsberichte der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(Aprilheft.)

- Hofmann. Zur Kenntniss der Xylidine. S. 45 bis 56.
 Derselbe. Oxydation aromatischer Acetamine mittelst Kaliumpermanganat. S. 56 bis 61.
 Derselbe. Zur Kenntniss des Chrysoidins. S. 62 bis 68.

II. Zeitschrift für analytische Chemie.

(6. Jahrg., 3. Heft.)

- Eder, Joseph Maria. Ueber einige Methoden der Bestimmung der Salpetersäure. S. 267.
 Classen, Alexander. Quantitative Bestimmung des Mangans durch Fällung als Manganoxalat. S. 315.
 Derselbe. Zur Trennung des Mangans von Kalk. S. 318.
 Derselbe. Ueber die Abscheidung des Mangans als wasserfreies Sulfür. S. 319.
 Cech, Dr. C. O. Digestionssofen, Apparat zum Erhitzen von Substanzen in zugschmolzenen Glasröhren unter erhöhtem Druck für analytische und synthetische Operationen. S. 320.
 Leeds, Prof. Albert R. Neue Methode der Eisenoxydulbestimmung in Silicaten, welche in den gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind. S. 323.
 Mohr, Fr. Alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach Stolba. S. 326.