

Hälfte des $\text{Ca}_2^{\frac{1}{2}}$ als $\text{Ca}_2^{\frac{1}{2}}$ ist es im Calcit. Das Metall selbst erscheint als eine Combination des Calciums der Bleireihe mit dem Calcium der Magnesiumreihe, beide als Leichtmetalle in den doppelten Raum ausgedehnt.

Karlsruhe, 4. Januar 1879.

Correspondenzen.

34. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 18 Heft 1) beschreibt Hr. Kessler ausführlich die Operationen zur Trennung des Mangans vom Eisen in Eisenmanganlegirungen.

Hr. R. Popper bespricht in einer zweiten Mittheilung (die erste ist bereits 1877 in demselben Journal erschienen) eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Niederschlägen ohne Filtriren, Auswaschen und Trocknen, welche in der Bestimmung des Gewichts der Flüssigkeit ohne den Niederschlag und dann der Flüssigkeit mit dem Niederschlag in einem Pyknometer beruht. Ist das specif. Gew. der niedergeschlagenen Verbindung bekannt, und sie kann leicht nach derselben Methode mit Hilfe des aus gewogener Substanzmenge erhaltenen Niederschlags bestimmt werden, alsdann sind auch alle Daten zur Berechnung der Quantität des Niederschlags gegeben durch die Gleichung:

$$G = g + N - \frac{N}{S} s, \text{ also } N = \frac{S}{S - s} (G - g),$$

worin g das Gewicht des mit der klaren Flüssigkeit angefüllten Pyknometers, G das Gewicht des mit der Flüssigkeit und dem Niederschlag angefüllten Pyknometers, N das Gewicht des Niederschlags, S sein bekanntes specif. Gewicht und s das leicht zu findende specif. Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Hr. Popper giebt eine grosse Reihe von nach dieser Bestimmungsmethode ausgeführten Beleganalysen.

Hr. C. H. Wolff beschreibt eine Anzahl von ihm ausgeführter, quantitativer Analysen mittelst der Spectralanalyse.

Hr. C. Dölter schlägt vor, bei der Bestimmung von Eisenoxydul in Silicaten diese mit gewöhnlicher Flusssäure aufzuschliessen, aber die Flusssäure im Kohlensäurestrom völlig zu verjagen, ehe das Oxydul mit Chamäleon titrirt wird.

Hr. Pillitz giebt eine Analyse mit genauer Beschreibung der von ihm befolgten Methoden vom Zsadányer Meteoriten.

Hr. E. Reichert beschreibt eine vereinfachte Methode zur Prüfung der Butter auf ihre Verfälschungen mit anderen Fetten, welche darin besteht, dass die verseifte Butter mit Schwefelsäure übersättigt der Destillation unterworfen und die Quantität der überdestillirten Fettsäuren mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge titirt wird, wie bereits Hehner es versucht hat. Man erhält hierbei übereinstimmende Resultate, wenn stets dieselbe Menge Butter mit derselben Menge Alkali verseift und eine bestimmte Menge der Flüssigkeit abdestillirt und auf ihren Säuregehalt geprüft wird. Hr. Reichert verwendet 2.5 g wasserfreies Butterfett, 1 g festes Kaliumhydrat, 20 ccm 80proc. Weingeist, erwärmt die Mischung im Wasserbad, bis sie nicht mehr schäumt und keine schmierige Masse mehr bildet. Dann werden 50 ccm Wasser hinzugegeben und nach erfolgter Lösung 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 ccm Schwefelsäure : 10 ccm Wasser), genau 50 ccm abdestillirt und sofort titirt. Bei reiner Butter erfordert das Destillat ca. 14 ccm Lauge (im Minimum gefunden 13.4, im Maximum 14.95 ccm). Für je 20 pCt. zugesetzten, fremden Fetts gebraucht man ca. 2.8 ccm Lauge weniger, so dass man aus dem Minderverbrauch an Lauge die Grösse der Verfälschung annähernd feststellen kann.

Hr. G. Bischoff schlägt vor, bei Bestimmungen sehr geringer Mengen Blei, z. B. in Mineralwässern, sich zwar der von Pelouze angegebenen, colorimetrischen Bestimmung mittelst Schwefelwasserstoff zu bedienen, jedoch, um richtige Resultate zu erzielen, zu der Lösung, die freie Salzsäure enthält und daher einen Theil des Bleis als Chlorblei zurückhält, nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff erst einen möglichst geringen Ueberschuss von Ammoniak hinzuzufügen und dann wieder mit einigen Tropfen Salzsäure anzusäuern.

Hr. E. Donath giebt eine Methode an, um in Lösungen Monochromate neben Dichromaten und umgekehrt und ebenso freie Chromsäure neben ihren Salzen zu erkennen. Um einen geringen Gehalt an neutralem Chromat in einer Bichromatlösung zu erkennen, setze man zur kochenden Lösung einen Tropfen Mangansulfatlösung. Bei Anwesenheit von Monochromat entsteht sofort ein schwerer schwarzbrauner Niederschlag $Mn_2CrO_5 + 2H_2O$. Um Bichromat neben Monochromat zu erkennen, setze man die heisse Lösung desselben zu einer kochenden nicht zu concentrirten Lösung von Natriumhyposulfit. Es würde alsdann ein Niederschlag oder wenigstens eine deutliche Trübung entstehen von braunem Chromsuperoxyd $H_2Cr_4O_9$. Die Gegenwart freier Chromsäure endlich neben ihren Alkalisalzen lässt sich durch Jodkalium nachweisen.

Hr. J. Grossmann schlägt vor, bei der Analyse eines Gemenges von Natriumsulfit und Natriumhyposulfit sich der indirecten Methode zu bedienen, und zwar erst mit Jod zu titiren und dann die Menge des entstandenen Sulfats nach der Oxydation mit Chlor oder Brom zu

bestimmen. Beide Daten genügen, um die Menge des Sulfits und des Hyposulfits zu berechnen.

Im Journal für praktische Chemie (Bd. 18. Heft 17—20) berichtet Hr. E. v. Meyer „über Knallplatine“, Verbindungen, welche durch Zersetzung des Platinsalmiaks durch Kalilauge entstehen. Diese Verbindungen, in denen stets das Atomverhältniss zwischen Platin und Stickstoff wie 1:1 ist, wechseln in ihrer Zusammensetzung je nach der Concentration der Kalilauge und je nach der Art der Zersetzung des Platinsalmiaks. Sie enthalten ausserdem Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, sind kaum in Wasser löslich, vereinigen sich nicht mit Säuren, lösen sich in Alkalien, ohne mit diesen bestimmte Verbindungen einzugehen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Explosion.

Durch tropfenweis hinzugesetzte, ungenügende Menge Kalilauge entsteht aus dem Platinsalmiak die Verbindung $\text{Pt}_4\text{N}_4\text{NClO}_3$, deren Formel jedoch vervierfacht werden muss, Tetrachlorknallplatin $\text{Pt}_4\text{N}_4\text{Cl}_4\text{O}_{12}\text{H}_{24}$ in welchem sehr leicht (durch Digeriren mit Ammoniak in gelinder Wärme) 2 Cl und leicht (durch mehrmaliges Eindunsten mit Ammoniak) noch 1 Cl ausgetauscht werden können (wahrscheinlich gegen Amid), während das vierte Cl sehr fest gebunden ist. Es oxydirt bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure Oxalsäure sehr lebhaft zu Kohlensäure. Bei 150° verliert es $4\text{H}_2\text{O}$.

Bei schnellem Zusatz ungenügender Mengen Kalilauge zu Platinsalmiak entsteht Trichloroxyknallplatin $\text{Pt}_4\text{N}_4\text{Cl}_3\text{O}_{13}\text{H}_{25}$. Durch Ammoniak werden 2 Cl gegen 2NH_2 ausgetauscht. Oxalsäure wird lebhaft oxydirt. Bei 150° verliert es $3\text{H}_2\text{O}$.

Beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Kalilauge in mässigen Portionen, bis bei schwach alkalischer Reaction keine Ammoniakentwicklung mehr bemerkbar war, entstand Dichlorknallplatin $\text{Pt}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{H}_{22}$. Es verliert bei 145° $3\text{H}_2\text{O}$, oxydirt leicht Oxalsäure und wird ebenso wie die vorhergehende Verbindung bei gelindem Erwärmen im Wasserstoffstrom unter Elimination von, wie es scheint, $\frac{3}{4}$ des Stickstoffs reducirt. Beim Erhitzen von Platinsalmiak endlich mit Kalilauge, das auf einmal zugesetzt war, entstand Chloroxyknallplatin $\text{Pt}_4\text{N}_4\text{ClO}_{13}\text{H}_{23}$, welches bei 152° $4\text{H}_2\text{O}$ verliert, Oxalsäure nicht oxydirt, durch Wasserstoff unter Elimination von 2 N zersetzt wird. Es stehen demnach diese vier Verbindungen in einfachem Verhältniss zu einander:

$\text{Pt}_4\text{N}_4\text{Cl}_4\text{O}_{12}\text{H}_{24}$ Tetrachlorknallplatin

$\text{Pt}_4\text{N}_4\text{Cl}_3(\text{OH})\text{O}_{12}\text{H}_{24}$ Trichloroxyknallplatin

$\text{Pt}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{O}_{11}\text{H}_{22}$ Dichlorknallplatin

$\text{Pt}_4\text{N}_4\text{Cl}(\text{OH})\text{O} \cdot \text{O}_{11}\text{H}_{22}$ Chloroxyknallplatin.

Hr. O. Grothe hat die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metajodbenzoësäure (dargestellt mittelst der Diazverbindung aus der

Metamidobenzoësäure) entstehenden Jodnitrobenzoësäuren untersucht. Es entstehen drei Nitrojodbenzoësäuren, welche durch Ueberführung in die Barytsalze und fractionirte Krystallisation derselben von einander getrennt wurden. Die α -Metajodnitrobenzoësäure schmilzt bei 235° , ist in Wasser, namentlich in salzsäurehaltigem, schwer löslich, in den Lösungen der β - und γ -Säure leicht löslich. Das Bariumsalz enthält $3 \text{ H}_2\text{O}$ und bildet weisse, glänzende Nadeln, das Calciumsalz enthält $3 \text{ H}_2\text{O}$ und bildet lange, gelbe Blätter, das Strontiumsalz enthält $4 \text{ H}_2\text{O}$, glänzende, weisse Nadeln, das Ammoniumsalz enthält $1 \text{ H}_2\text{O}$, schlecht ausgebildete Nadeln, das Natriumsalz enthält $3 \text{ H}_2\text{O}$, schlecht ausgebildete Nadeln, das Magnesiumsalz bildet hygroskopische Blättchen. Das Zink-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich. Der Aethyläther schmilzt bei 84° .

Die β -Metajodnitrobenzoësäure ist gelblich weiss, schmilzt bei 174° , ist, namentlich in angesäuertem Wasser leicht löslich und schmilzt beim Kochen darunter zu einem klaren Oel. Das Bariumsalz enthält $6 \text{ H}_2\text{O}$, welche es schon an der Luft verliert, hellgelbe derbe Nadeln, das Calcium- und Strontiumsalz sind wasserfrei, das Ammoniumsalz, honiggelbe Tafeln, enthält $1 \text{ H}_2\text{O}$, das Kaliumsalz, honiggelbe, hexagonale Prismen, enthält $3 \text{ H}_2\text{O}$, das Natriumsalz, monosymmetrische, gelbe Tafeln, enthält $4 \text{ H}_2\text{O}$. Das Lithiumsalz, röthliche Nadeln, enthält $1 \text{ H}_2\text{O}$. Das Zink-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich. Der Aethyläther bildet grosse, gelbe Tafeln und schmilzt bei 64° .

γ -Metajodnitrobenzoësäure entsteht in verhältnissmässig geringster Menge, ist intensiv gelb, schmilzt bei 192° , ist leicht in Wasser löslich und schmilzt nicht beim Kochen unter demselben. Das Bariumsalz, intensiv gelbe Blättchen, enthält $3 \text{ H}_2\text{O}$, die es über Chlorcalcium verliert, das Calciumsalz, gelbe Blättchen, enthält $3\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$, das Strontiumsalz, gelbe Nadeln, enthält $4 \text{ H}_2\text{O}$, das Natriumsalz, seidenglänzende, gelbe Nadeln, enthält $1 \text{ H}_2\text{O}$. Das Zink-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich.

Die Amidirung der drei Nitrosäuren gelingt nur in eisessigsaurer Lösung, in wässriger Lösung tritt Zersetzung unter Entwicklung von Joddämpfen ein.

α -Metaamidojodbenzoësäure dunkelbraune, leicht lösliche Krystalle, bei 137° schmelzend. Das Chlorhydrat bildet klare, bald röthlich werdende Nadelchen. Das Bariumsalz rechtwinklige Täfelchen, enthält $1 \text{ H}_2\text{O}$. Das Strontiumsalz ist hygroskopisch, das Blei, Silber, Quecksilber und Kupfersalz sind unlöslich.

β -Metaamidojodbenzoësäure bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln und schmilzt unter starker Zersetzung bei 209° . Die Säuresalze sind unbeständig. Das Barium- und Strontiumsalz sind wasserfrei, das Calciumsalz enthält $2 \text{ H}_2\text{O}$. Das Blei-, Silbersalz etc. sind

unlöslich. Durch nascirenden Wasserstoff werden beide Säuren in die bei $143\text{--}144^{\circ}$ schmelzende Orthoamidobenzoësäure verwandelt.

Hr. Ostwald hat eine grosse Anzahl von Bestimmungen ausgeführt über die Volumenveränderungen bei der Neutralisation der Alkalien durch verschiedene Säuren und berechnet daraus die relative Affinität der verschiedenen Säuren zu den Alkalien, indem er die Affinität der Salpetersäure = 100 setzt (vergl. Ber. XI 147).

Hr. C. Counciler hat eine Reihe organischer Borverbindungen studirt. Borsäureallyläther $B(OC_3H_5)_3$ wurde nach der Methode von Schiff durch Erhitzen von Allylkohol mit Borsäureanhydrid in geschlossenen Röhren und Rectification des Produkts dargestellt. Er siedet zwischen $168\text{--}175^{\circ}$, besitzt einen zu Thränen reizenden Geruch und wird durch Wasser augenblicklich unter Borsäureabscheidung zersetzt. Durch Einwirkung von Zinkäthyl wurde daraus eine zwischen $110\text{--}121^{\circ}$ siedende Flüssigkeit erhalten, die der Analyse zufolge Borylglyceryl C_3H_5B zu sein scheint. Ihr Dampf entzündet sich schon bei gelinder Erwärmung an der Luft, so dass auch mit ihr alle Operationen in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden mussten. In Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Brom tropfenweise versetzt addirt der Borsäureäther $6Br$ und geht in $(C_3H_5Br_2O)_3B$ über, eine dicke bräunliche Flüssigkeit, die beim Erhitzen auf über 120° ohne zu sieden sich unter reichlicher Entbindung von Bromwasserstoffsäure zersetzt und durch Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol zerfällt.

Der Borsäureisobutyläther $B(OC_4H_9)_3$ in derselben Weise dargestellt, ist eine leicht bewegliche, bei 212° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser allmählig zersetzt wird. Durch Ammoniakgas, Anilin und Schwefelkohlenstoff wird er nicht verändert, durch Phosphor-pentasulfid, welches bei gelindem Erwärmen heftig auf den Aether reagirt, scheint der entsprechende geschwefelte Aether zu entstehen, konnte jedoch, da er auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung siedet, nicht in reinem Zustande gewonnen werden.

Hr. Counciler macht darauf aufmerksam, dass die Siedepunktsdifferenz je zweier Borsäureäther dreimal so gross ist als die der Alkohole; so ist die Differenz zwischen Aethyl- und Propylalkohol (78° und 96.5°) = 18.5° , die ihrer Borsäureäther (119° und 172°) = $3 \times 18.5^{\circ}$ etc.

Der Borsäureisopropyläther siedet bei 140° , durch Wasser wird er, da er damit nicht mischbar ist, nur allmählig zersetzt. Der Borsäurecapryläther konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden, da er sich bei der Destillation auch im Vacuum zersetzte. Wird derselbe im luftgefüllten Raum erhitzt, so destillirt bei 170° eine Flüssigkeit über, welche als Methylhexylketon, entstanden durch die Oxydation des Caprylkohols, erkannt werde.

Aus Glycol und Borchlorid hat Hr. Counciler ferner den Triäthylen-Monoborsäureäther dargestellt, $B(O \cdot C_2H_4OH)_3$, welcher eine gelblich weisse, feste, aus mikroskopischen Blättchen bestehende Masse ist, bei etwa 161° schmilzt, zuvor jedoch erweicht und erst tief unter dem Schmelzpunkte krystallinisch erstarrt. Auf Benzol wirkt Borchlorid nicht ein. Benzylalkohol wird dadurch unter Bildung von Benzylchlorid und Dibenzyl zersetzt, wahrscheinlich letzteres in secundärer Reaction aus dem, wie Cannizzaro nachgewiesen hat, zuerst entstehenden Benzyläther entstehend.

Endlich erhielt Hr. Counciler bei der Darstellung von Borchlorid häufig eine gelbgrüne Flüssigkeit, die durch Erhitzen auf 100° von allem Borchlorid befreit, die Zusammensetzung $BOCl_3$ zeigte, durch Wasser in Borsäure, Salzsäure und Chlor sich zersetzte, und glaubt daher Hr. Counciler aus dieser Verbindung schliessen zu können, dass das Bor auch fünfwerthig auftreten könne.

Hr. R. Schneider macht darauf aufmerksam, dass durch die jüngst von Hrn. Cooke ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Antimons die bereits vor längerer Zeit von ihm gefundene Zahl 120 als Atomgewichtszahl des Antimons bestätigt worden sei.

35. R. Gerstl, aus London, den 2. Januar.

In der Chemischen Gesellschaft am 5. December v. J. sprach Hr. C. M. Tidy, „Ueber die Bestimmung der organischen Verunreinigungen im Trinkwasser“. Es war dies eine kurze Angabe und skizzenhafte Kritik der üblichsten Methoden der Ermittlung und Bestimmung organischer Bestandtheile in Trinkwässern. Die verschiedenen Arten der sogenannten Verbrennungsprocesse — in denen das zu untersuchende Wasser zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zur Zerstörung der organischen Substanzen calcinirt wird — liefern die wenigst verlässlichen Resultate; Ursache sei der Verlust an organischen Körpern schon beim Verdampfen und nicht vollständiger Zerstörung derselben beim Calciniren; ferner auch Verlust beim Calciniren an unorganischen Stoffen. Die Vorsichtsmassregeln, welche im Processe von Frankland und Armstrong — der in diese Klasse gehört — zur Anwendung kommen, beugen jenen Uebelständen ein wenig vor; hier aber bietet der Zusatz von Schwefligsäurelösung besondere Schwierigkeiten dar; wenn die Menge der Nitrate eine gewisse Grenze überschreitet, so werden sehr grosse Quantitäten von Schwefligsäurelösung erfordert.

Weit bessere Ergebnisse gewinnt man, wenn man den Stickstoff direct im unverminderten Volum Wasser bestimmt. Von den zwei hierher gehörigen Verfahrungsweisen, dem Ammoniak- und dem Sauerstoffpro-