

Werner beigetreten sind, vermag ich mich vorläufig nicht anzuschliessen. Für die Beurtheilung der Constitution von Körpern, welche so leicht Umlagerungen erfahren, und zwar nicht nur bei Gegenwart von Wasser, wie die Benziloxime, dürften die Beweise Goldschmidt's doch noch nicht bindend sein, zumal wenn noch so umwandlungsfähige Körper herangezogen werden wie das Carbanil.

Dass sich die besprochene Vorstellung auch auf die Benzhydroxamsäuren anwenden lässt ist leicht ersichtlich, doch halte ich diese Frage noch nicht für spruchreif. Ebenso könnten bei den isomeren Azo- und Azoxykörpern Janovsky's noch andere Verhältnisse in Frage kommen.

Leipzig, den 7. Februar 1890.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

68. A. Hilger und Heinrich Haas: Ueber die Trennung und quantitative Bestimmung von Zinn und Titan mit specieller Berücksichtigung der Silicatanalyse.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

[Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Das gleichzeitige Vorkommen der Zinn- und Titansäure in Silicaten, besonders dem Glimmer, und die damit im natürlichen Zusammenhang stehende Verbreitung dieser beiden Metalloxyde in den krystallinischen Gesteinen sind feststehende Thatsachen, welche Denen, welche sich mit chemisch-mineralogischen und geologischen Fragen beschäftigen, bei der Durchführung der nöthigen chemisch-analytischen Arbeiten manche Mühe und Störung bringen können, da es sich in solchen Fällen vielfach nur um Bestimmung geringer Mengen dieser beiden Körper handelt. Es war besonders eine grössere Arbeit über die Granite des Fichtelgebirges¹⁾, von Herrn Fr. A. Böttiger durchgeführt, welche zur näheren Prüfung der bestehenden Trennungs-

¹⁾ Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium f. angew. Chemie von A. Hilger 1889, I. Heft, S. 1. München. M. Rieger's Verlag.

methoden von Zinnsäure und Titansäure und deren Verwerthung für die Silicatanalyse aufforderte.

Ohne auf die Einzelheiten der ausgedehnten, langwierigen, mühsamen Versuche einzugehen, welche hier nothwendig waren, um ein Ziel zu erreichen, seien hier nur die Thatsachen und Methoden festgestellt, welche für die analytische Praxis beachtenswerth erscheinen.

Als zweckmässigste Trennungsmethode der Zinnsäure von Titansäure wurde jene erkannt, welche sich auf die Thatsache gründet, dass Gemenge von Zinnsäure und Titansäure bei schwacher Rothgluth im Wasserstoffstrome in der Weise reducirt werden, dass Zinnsäure in Metall umgewandelt wird, Titansäure nicht, und das reducirte Metall leicht mit 20 pCt. Salzsäure aus diesem Gemenge gelöst werden kann, ohne dass Titan in Lösung übergeht.

Die Einzelheiten dieser Trennung sind folgende:

Das Gemenge von Zinnsäure und Titansäure wird in einem schwer schmelzbaren 15—20 cm langen Glasrohre bei schwacher Rothgluth unter Anwendung eines einfachen Bunsen'schen Brenners im Wasserstoffstrome circa $\frac{1}{4}$ Stunde geglüht und in diesem Gasstrome erkalten gelassen.

Hierauf wird diese reducirte Masse mit wenig Wasser, event. mit Anwendung einiger Tropfen Salzsäure, in ein Becherglas gespült, mit 30 ccm 20procent. Salzsäure übergossen und $\frac{1}{2}$ Stunde unter Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit im gelinden Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt. Aus dem schwach sauren Filtrate wird das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelzinn mit Ammonacetat enthaltendem Wasser gewaschen, hierauf abermals im Wasserstoffstrome reducirt und endlich dann das reducirte Zinn mit Hülfe von Salpetersäure in Zinnsäure umgewandelt und als Zinndioxyd gewogen.

Der Inhalt des Filters, nach der Behandlung mit Salzsäure erhalten, das Titan einschliessend, wird sammt Filter verbrannt, geglüht und mit der zehnfachen Menge Kaliumcarbonat im Platintiegel geschmolzen. Die Schmelze wird mit circa 200 ccm Wasser aufgeweicht, bis zur Lösung des sauren Kaliumtitanates allmählig tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, hierauf mit festem Natriumcarbonat neutralisirt, abermals 2 g concentr. Schwefelsäure zugegeben und nun, nachdem das Gesamtvolumen der Flüssigkeit auf 400 ccm gebracht ist, 6 Stunden im Kochen erhalten. Sämmtliche Titansäure wird abgeschieden, welche nach Filtration, Auswaschen, Glühen endlich als Titandioxyd gewogen wird.

Unter diesen Vorsichtsmaassregeln gelang stets die Scheidung der beiden Sauerstoffverbindungen, und besonders die vollkommene Ab-

scheidung der Titansäure, wie folgende Uebersicht gewonnener Resultate beweist:

Angewendet		Gefunden	
SnO ₂	TiO ₂	SnO ₂	TiO ₂
0.0665	0.0327 g	0.0650	0.0322 g
0.0921	0.0425 »	0.0912	0.0393 »
0.0585	0.0411 »	0.0584	0.0400 »
0.0673	0.0601 »	0.06725	0.0592 »
0.0723	0.0502 »	0.0721	0.0470 »
0.0704	0.0482 »	0.0703	0.0455 »

Nachdem hiermit die Bedeutung und Zuverlässigkeit der oben geschilderten Trennungsmethode der Zinn- und Titansäure bewiesen war, wurden nun zinn- und titanenthaltende Silicate in Untersuchung gezogen, um einen Weg festzustellen, welcher gestattet, die Abscheidung von Zinn und Titan womöglich im bei Silicaten ja meistens nöthigen Flusssäureaufschluss durchzuführen.

Folgendes Verfahren hat sich auf Grund eingehender Versuche als sehr zweckmässig bewiesen:

5—10 g des fein gebeutelten Mineralen werden in einem geräumigen Platintiegel oder noch besser in einer Platinschaale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) versetzt, bis dünnflüssige Beschaffenheit eingetreten ist, und nun unter allmählichem Zusatz von rauchender Flusssäure bis zur vollständigen Beseitigung der Kieselsäure behandelt, wobei besonders hohe Temperaturen zu vermeiden sind. Ist die Zersetzung des Minerals vollständig und die Flusssäure verflüchtigt, so wird die Masse im Wasserbade bis zu einer breiigen Masse gebracht, hierauf mit Wasser in ein Becherglas (oder besser in Porzellankasserole) gebracht, mit Kalium- oder Natriumhydroxyd neutralisirt, mit 2 g concentr. Schwefelsäure versetzt, das Gesamtvolumen mit Wasser auf 400 ccm gebracht und 6 Stunden ununterbrochen im Kochen erhalten. Die vorhandenen Mengen von Zinn- und Titansäure werden hierbei vollkommen im Hydratzustande zur Abscheidung gebracht, vorausgesetzt, dass die Mengen der concentr. Schwefelsäure nicht willkürlich gewählt werden, man sich überhaupt an das Verfahren strenge hält. In dem sich hierbei bildenden Niederschlage, welcher im höchsten Falle noch etwas Eisen enthalten kann, wird die Scheidung von Zinn und Titan in der bereits genau festgestellten Weise vorgenommen. Das Filtrat von diesem Niederschlage dient zur Bestimmung der übrigen Silicatbestandtheile.

Die Titansäure, welche auf diese Weise aus den Silicaten abgetrennt wird, zeigt nur hie und da eine Beimengung von Eisenoxyd,

welches aber sehr leicht dadurch beseitigt werden kann, dass man den Reductionsprocess im Wasserstoffstrome wiederholt und nochmals mit 20procent. Salzsäure auskocht. Die dann zurückbleibende Titansäure ist stets eisenfrei.

Erlangen, im Februar 1890.

69. A. Hilger und O. Buchner: Zur chemischen Charakteristik der Bestandtheile des isländischen Mooses.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Knop und Schnedermann¹⁾ haben sich zunächst eingehend mit der Isolirung und dem Studium zweier Bestandtheile des isländischen Mooses beschäftigt, der Lichestearinsäure und Cetrarsäure, über welche früher von Herberger²⁾, Bolley³⁾ und Anderen gearbeitet worden war. Die Lichestearinsäure, welcher Strecker auf Grund der Analysen von Knop und Schnedermann die Formel $C_{14}H_{24}O_3$ und deren Salzen $C_{14}H_{23}MO_3$ zuweist, bildet weisse, lockere, aus perlglänzenden Blättchen bestehende Massen, ohne Geruch, von kratzendem, aber nicht bitterem Geschmack, Schmelzpunkt 120° , in Alkohol löslich.

Die Cetrarsäure, $C_{13}H_{16}O_3$, bildet ein schneeweisses, lockeres Gewebe von glänzenden, haarfeinen Nadeln, in Alkohol löslich. Reichlich zu Gebote stehendes Material, isländisches Moos (*Cetrarea islandica*) gab Veranlassung, die Darstellung dieser beiden Körper, sowie die chemische Charakteristik derselben weiter zu verfolgen.

Lichestearinsäure.

In Betreff der Darstellung dieses Körpers wurde folgender Weg der Arbeit als der zweckmässigste erkannt.

Die Flechte wird zerkleinert zu grobem Pulver, mit Petroleumäther vollkommen extrahirt und dieser Auszug durch Abdestilliren zur Trockne gebracht. Der erhaltene Rückstand wurde mit siedendem Wasser angerührt und hierauf während des Siedens kleine Zusätze von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 55, 164.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 21, 137.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 143 und 86, 50.