

über die obere Kappe zu stehen kommen. Das Gewicht des Apparates¹⁾ im Gebrauch beträgt ca. 65 g.

Da die mit diesem Apparate schon zahlreich ausgeführten Kohlen-säurebestimmungen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, so zweifle ich nicht, dass derselbe in Bälde mit Rücksicht auf die äusserst bequeme Handhabung, namentlich was Füllung und Reinigung anbelangt, sich neue Freunde gewinnen wird.

Karlsruhe, im Januar 1891.

48. Paul Jannasch: Ueber eine neue Methode zur Aufschliessung der Silikate.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die nachstehende Mittheilung enthält ein neues Verfahren zum Aufschliessen derjenigen Silikate, welche durch Salzsäure unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht vollkommen zersetzbar sind und infolge dessen durch Schmelzen mit Soda, sowie zur Bestimmung der Alkalien durch eine besondere Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen werden müssen. Meine Methode hat vor Allem den Zweck, den üblichen, sehr umständlichen systematischen Gang dieser Analysen bedeutend zu vereinfachen und dadurch wesentlich an Zeit und auch an Genauigkeit zu gewinnen. Am Geeignetesten zur Erreichung des obigen Zieles erwies sich mir die Behandlung der bisher durch Salzsäure quantitativ nicht aufschliessbaren Silikate mit dieser Säure unter Druck bei höherer Temperatur. Versuche hierüber im blossen Glasrohr sind schon angestellt worden²⁾, mussten aber für die quantitative Analyse bedeutungslos bleiben, insofern ja das Glas selbst ein Silikat ist und in variablen Mengen ebenfalls mit angegriffen wird. Ich habe mich von diesen Nebenwirkungen dadurch völlig unabhängig gemacht, dass ich die Aufschliessung in einem besonderen Platingefäss vornehme und das Glasrohr nur als Umhüllungsrohr benutze. Nach diesem Princip ist die Möglichkeit gegeben, jede Silikatanalyse in eine einfache Zeolithanalyse zu verwandeln, ein Vortheil, dessen Tragweite für den Analytiker klar zu Tage liegt.

¹⁾ Derselbe wird von der Firma Cornet Heinz in Aachen zu einem mässigen Preise in tadelloser Ausführung geliefert.

²⁾ Auf die speciellen Literaturnachweise komme ich später in einer ausführlichen Abhandlung über die Methode zurück.

Diese Art der Aufschliessung habe ich zunächst mit Erfolg bei einem Feldspath ausgeführt. Ich wählte hierzu den Labrador von der St. Paulsinsel, dessen Löslichkeitsverhältnisse und Zusammensetzung mir durch eine frühere Untersuchung desselben genau bekannt waren ¹⁾.

Der von mir für die Ausführung der Analyse construirte Apparat (cf. beifolgende Zeichnung desselben) stellt ein unten geschlossenes und oben mit einer besonderen Aufsatzkapsel versehenes, nach unten zu ein wenig conisch verlaufendes Platinrohr dar. Das Rohr wird offen gehalten durch eine in der Verschlusskapsel eingelöthete Platinröhre, welche etwa bis zur Hälfte in den Innenraum derselben hinabreicht. Die Gesamtlänge der Platinröhre ist 178 mm, wovon 151 mm auf das Hauptrohr allein und 43 auf die Kapsel kommen, und greift letztere bei dem geschlossenen Apparate 16 mm über. Das Communicationsrohr misst 32 mm (nach aussen 23 und nach innen 9 mm) und schliesslich beträgt die Weite des Hauptrohres im obersten Theile 15, die der Kapsel = 17 und diejenige der angebrachten Mittenröhre = 5 mm im Lichten. Der ganze Apparat wiegt 57.5 g (das blosse Rohr 39.4 g, die Kapsel 18.1 g). Der Fassungsraum der Platinröhre (ohne Verschluss) ist = 26 ccm ²⁾. — Die Art der Ausführung der Analyse, die Füllung des Platinapparates u. s. w. geschieht in der folgenden Weise.



^{1/3} natürl.
Grösse.

Vorausgesetzt wird ein vollkommen fein gepulvertes Material. Verfügt man über eine grosse Achatschale, so erreicht man diesen Zweck bei ausdauerndem und geschicktem Zerreiben in einer halben Stunde, sodass man das immerhin missliche Beuteln der Substanz umgehen kann. Man spannt sodann das Hauptplatinrohr in eine eiserne Klammer lose ein, giebt das Silicat durch einen Einfülltrichter hinein und fügt hierauf 10 ccm Salzsäure von der Concentration 4 Vol. Salzsäure zu 1 Vol. Wasser hinzu. Die innige Mischung des Pulvers mit der Säure erfolgt nun vermittelt eines langen starken, am Ende kreisförmig umgebogenen Platindrahtes, den man beim Herausziehen mit 5 ccm derselben Säure abspritzt. Als Spritzflasche habe ich mir für diese Zwecke einen kleinen engen, graduirten Maasscylinder eingerichtet. Das mit der Kapsel dicht verschlossene Rohr lässt man jetzt behutsam in das unten zugeschmolzene Kaliglasrohr gleiten, was bei einiger Aufmerksamkeit und bei passender Neigung der beiden Röhren leicht und sicher von Statten geht, worauf man in das Glasrohr soviel Salzsäure füllt, dass sich das Hauptplatinrohr bis zur Hälfte etwa in

¹⁾ cf. meine »Gesammelte chem. Forschungen«. Göttingen 1888, bei E. A. Huth, pag. 181 und Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1884, Bd. II, 42.

²⁾ Dieser Apparat ist mir von Heraeus in Hanau hergestellt worden.

der Säure befindet. Beabsichtigt man das Kaliglasrohr zwei- oder dreimal in Gebrauch zu nehmen, so ist hierzu die Platinkapsel dicht unter ihrer Spitze mit einer Oese versehen für einen daran zu befestigenden Platindraht, woran der ganze Apparat nach Beendigung des Versuches und Oeffnung des Glases mit der erforderlichen Vorsicht herausgezogen werden kann. Das Kaliglasrohr, welches für die Aufnahme des Platinapparates bestimmt ist, muss eine passende Weite und Glasdicke besitzen; auch hat man auf eine gute Qualität des Glases Rücksicht zu nehmen. Die durchschnittliche Weite im Lichten ist = 22 mm und die geringste Glasdicke = etwaß über 2 mm. Die Salzsäure im Glasrohr darf sich nicht capillar bis an den Rand der Kapsel hinaufziehen. Das mit dem gefüllten Platinapparat versehene Rohr wird weiterhin an der erforderlichen Stelle durch Ausziehen vor der Gebläseflamme stark verengt und schliesslich alle Luft durch Kohlensäure vollständig verdrängt, wobei zu beachten ist, dass man auch zeitweilig das Gas direct in den Platinapparat hineinleitet. Nach Erledigung dieser letzten Operation wird das Rohr mit allergrösster Sorgfalt zugeschmolzen und endlich im Bombenofen wenigstens 10 bis 12 Stunden auf 190—210° erhitzt. Bei den ersten Versuchen glaubte ich möglichst concentrirte Salzsäure und möglichst hohe Temperaturen (225—250°) anwenden zu müssen, was aber zur Folge hatte, dass die meisten Röhren heftig explodirten, besonders diejenigen, bei welchen in das Glasrohr selbst gar keine Salzsäure gegeben worden war. Später erzielte ich mit einer verdünnteren Salzsäure (4:1) und geringerer Hitze die gleichen aufschliessenden Wirkungen; auch wurde das Platin unter letzteren Verhältnissen weit weniger angegriffen und gelöst, wie unter den früheren Bedingungen¹⁾.

Die gleichzeitige Lösung von Platin durch Salzsäure unter Druck möglichst zu verhindern, hat mir viel Mühe gekostet. Im Durchschnitt waren auch bei den mit verdünnterer Salzsäure angestellten Experimenten immerhin noch 2—3 pCt. Platin in der Analyse zugegen, zum grössten Theil gelöst und zu sehr geringen Antheilen bei der Kieselsäure.

Nach einer Reihe von Abänderungen der Versuche erreichte ich endlich mein Ziel durch Verdrängung der Luft mit einem Kohlensäurestrom unmittelbar vor dem Zuschmelzen des Glasrohres. Auch ist gleichzeitig auf einen nicht allzu seltenen Chlorgehalt der zur Verwendung kommenden Salzsäure Rücksicht zu nehmen und daher auch diese mit Kohlensäure zu behandeln. Die zuletzt bei Gegenwart einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführten Aufschliessungen enthielten

¹⁾ Es muss hier ergänzend erwähnt werden, dass bis dahin alle Aufschliessungen bei Gegenwart von Luft in den Röhren angestellt waren.

noch ca. 0.5 pCt. Platin beigemengt. — Nach Beendigung der eintägigen Erhitzung des beschickten zugeschmolzenen Rohres und dem Erkalten desselben bricht man dessen Spitze ab, wozu es keiner Vorichtsmassregeln bedarf, da in dem Rohr so gut wie kein Druck vorhanden ist. Der Inhalt des Platinapparates lässt sich leicht quantitativ in eine Platinschale entleeren unter Zuhülfenahme einer Federfahne und eines Gummischlauch-Glasstabes, worauf man auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft, am Schluss unter Umrühren. Ein nachheriges Erhitzen des Rückstandes im Luftbade auf 108° ist überflüssig, da nach der Behandlung desselben mit Salzsäure und heissem Wasser so gut wie keine Kieselsäure in Lösung verbleibt. Der Versuch ergab bei der zweiten Eindampfung des Filtrates der Kieselsäure zur Trockniss, Erhitzung der Masse während einer Stunde auf 110° u. s. f. nicht über 0.0005 g in verdünnter Säure unlöslichen Antheil. Zu beachten ist bei dem Abfiltriren der Hauptkieselsäure deren trübes Durchlaufen, besonders bei dem Auswaschen, eine Folge ihrer äusserst feinen Vertheilung und Beschaffenheit. Man bediene sich daher eines Doppelfilters, wobei nur anfänglich eine Trübung auftritt, die man durch nochmaliges Zurückgiessen des Filtrates beseitigt; das Abspritzen der Platinschale und das nunmehrige Auswaschen der Kieselsäure aber muss durch heisse, sehr verdünnte Salzsäure geschehen, was die Hauptsache ist. Diese Behandlungsweise der Kieselsäure liefert ein absolut klares Filtrat. In die so erhaltene erwärmte Flüssigkeit wird zur Entfernung einer geringen Menge Platin Schwefelwasserstoffgas geleitet, darauf die Fällung auf dem Wasserbade so lange bedeckt stehen gelassen, bis sich die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen geklärt hat, nun das Platinsulfid abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach der Wiederoxydation des schwefelwasserstoff- und auch schwefelfreien Filtrates mit Wasserstoffsperoxyd fällt man Thonerde und Kalk in der üblichen Weise ¹⁾. Benutzt man zum Abfiltriren des Aluminiumtrihydroxydes zwei geräumige Filter, so dass der Niederschlag verhältnissmässig rasch ausgewaschen wird, so kann man sich die nochmalige Auflösung der Thonerde ersparen, ohne sich der Gefahr eines Kalkverlustes auszusetzen. Das mit Ammonoxalat ausgeschiedene Calciumoxalat ist natürlich noch einmal zu fällen. Selten werden bei dem Verdampfen der Kalkfiltrate so grosse Quantitäten Ammonsalze vorhanden sein, dass man gezwungen wäre, am Schluss unter Umrühren einzutrocknen. In der Mehrzahl der Fälle genügt ein einstündiges Erhitzen des Rückstandes im Luftbade auf 150° , um darnach die Ammonsalze zuerst auf einer Asbestplatte und schliesslich

¹⁾ cf. »Gesammelte chem. Forschungen« S. 259 und N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1889 Bd. I, 196.

direct über einer zollhohen Gasflamme zu verjagen. Aus dem Rückstande wird jetzt die Magnesia durch Quecksilberoxyd entfernt, worauf man zur Trennung von Kali und Natron mit Platinchlorid schreitet.

Selbstverständlich haften der neuen Methode noch mancherlei kleine Mängel und Unvollkommenheiten an, deren Verbesserung und Beseitigung sicherlich nur eine Frage der Zeit ist. Hierher gehört vor Allem die unbedeutende Verunreinigung der Silicatlösung mit Platinchlorid, sowie diejenige der isolirten Kieselsäure mit geringen Mengen von Thonerde, Kalk und Alkali. In der weiter unten mitgetheilten Feldspath-Analyse I. hinterliess die mit Flusssäure und Schwefelsäure verflüchtigte Kieselsäure = 1.08 pCt. Thonerde und 0.29 pCt. Calciumoxyd; bei Analyse II. = 1.09 pCt. Thonerde und 0.12 pCt. Calciumoxyd. Die Menge des beigemengten Natrons betrug für beide Analysen = 0.25 pCt. Allein die specielle quantitative Bestimmung dieser Verunreinigungen ist nebenbei so rasch erledigt, dass sie wenig ins Gewicht fällt. Auch hat man dieser Thatsache gegenüber zu erwägen, dass die hier in Frage kommende Beimengung bei allen Zeolithanalysen nahezu die gleiche ist, sich sogar gar nicht selten höher beziffert, was eine recht genaue quantitative Untersuchung der durch Salzsäure abgeschiedenen Kieselsäure jedem gewissenhaften Analytiker klar legen dürfte.

Die von mir erzielten Resultate sind in den folgenden zwei Feldspath-Analysen I. und II. zusammengestellt:

	I.	II.	III. ¹⁾
SiO ₂	54.26	54.36	54.09 pCt.
Al ₂ O ₃ }	29.29	29.36	29.49 »
Fe ₂ O ₃ }			
MnO	Sp.	Sp.	Sp. »
CaO	11.26	11.16	11.20 »
MgO	Sp.	Sp.	0.05 »
K ₂ O	0.48	0.63	0.43 »
Na ₂ O	4.87	4.81	4.76 »
Li ₂ O	Sp.	Sp.	Sp. »
H ₂ O	0.22	0.22	0.19 »
	100.38	100.54	100.21 pCt.

Ueber eine allgemeine Verwendbarkeit meiner neuen Methode wage ich vorläufig nichts Bestimmtes zu sagen. Sie bedarf noch der Ausführung einer grossen Anzahl von Silicatanalysen der verschiedensten Art, auf deren Grundlage eine Vervollkommnung und Verallge-

¹⁾ Meine frühere Analyse von diesem Feldspath (cf. Einleitung).

meinerung des Verfahrens abzuwarten ist. Die jetzige Publication hatte zunächst wesentlich den Zweck, mir das Recht der weiteren Ausarbeitung meiner Methode zu sichern. Ausführlichere Mittheilungen behalte ich mir vor.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

49. G. Mazzara: Untersuchungen über Carbazol.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Obleich zahlreiche stickstoffhaltige Körper in den letzten Jahren mehr oder weniger eingehend untersucht worden sind, hat das schon seit längerer Zeit bekannte Carbazol die Aufmerksamkeit der Chemiker noch nicht in erheblichem Maasse auf sich gelenkt.

Unter den wenigen Abkömmlingen des Carbazols sind zu nennen Hydrocarbazol, Carbazolin, Carbazolsäure, einige halogenisirte Derivate, vier Tetranitroproducte, Carbazoldisulfosäure, welche zuerst von Gräbe und Glaser¹⁾ und später von J. Bechold²⁾ beschrieben worden ist, ferner das Diamidocarbazol, welches Täuber³⁾ erhielt, als er Diamidobenzidinchlorhydrat mit Salzsäure im Rohre 10 Stunden lang auf 180—190° erhitze. Sieht man von letzterem ab, so ist die Constitution aller dieser Derivate noch unbekannt.

Es fehlen die Mono- und Dinitroderivate; nur in einer Patentschrift über die Darstellung der Tetrazoderivate des Carbazols wird ein Dinitroproduct und seine Reduction erwähnt ohne Beschreibung der Eigenschaften und Angabe von Analysen.

Es schien mir daher von Interesse, eine Untersuchung der Abkömmlinge des Diphenylenimids anzustellen; ich theile in vorliegender Notiz die bis jetzt erhaltenen Resultate mit und gedenke demnächst ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Benzoylcarbazol (C₆H₄)₂N.CO.C₆H₅

wird erhalten, wenn man in einem Kolben gleiche Moleküle Carbazol und Benzoylchlorid im Oelbade auf 160—170° erhitze. Auf 10 g Carbazol wurden 9 g d. h. ein geringer Ueberschuss von Chlorid an-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 347.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2114.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3266.