

Maximum erreicht, eine Beobachtung, die sich durch Staudacher, Flaugergues, Tevel, Adams und Wolf in einer Beobachtungsreihe von 112 Jahren bestätigt hat, wobei sich herausstellte, dass diese Periodicität genau genommen $11\frac{1}{3}$ Jahre beträgt.« Und das Interessanteste an der ganzen Schrift war mir die sich hieran anschliessende Bemerkung: »Der Versuch, den Verschiedene, z. B. General Sabine, machten, dies mit irgend welchen anderweitig vorkommenden elfjährigen Perioden, namentlich mit dem magnetischen Maximum zusammenzubringen, ist als vollständig gescheitert zu betrachten.«

245) Aus einem Schreiben des Baronet John Herschel, datirt: Colingwood. April 21. 1867.

Nachdem mir Herschel in sehr freundlicher Weise für die übersandten Mittheilungen »a most important and valuable work which merits the gratitude of every Astronomer« gedankt, fügt er bei: »The present spotless state of the Sun (now continued for several months) is I think very decisive of the question wether the period be (as some still contend) 10 years or as you have so clearly shown 11,11. For as 1800 was a year of Minimum, — six periods would bring a Minimum at 1866/67, whereas a 10 year period would place the Minimum at 1860 and a Maximum at 1865.«

Beiträge zur qualitativen Analyse.

Von

Dr. V. Wartha

Privatdocent am eidgenössischen Polytechnikum.

Bekannt sind die Schwierigkeiten, mit welchen die Nachweisung und Trennung derjenigen Stoffe verbunden ist, die in die sogenannte Schwefelammoniumgruppe gehören; so z. B. wenn Thonerde, phosphor-

saure Erden und Chromoxyd neben einander vorkommen, oder wenn Zink neben Chrom nachzuweisen ist, u. s. w. Ich will nun in folgendem eine Reihe von Versuchen angeben, die mich schliesslich zu einer Methode führten, mittelst welcher mit verhältnissmässig grosser Sicherheit die Nachweisung der obgenannten Stoffe gelingt, mögen sie Alle nebeneinander oder nur einzeln vorkommen. In die erwähnte Gruppe nehme ich nur die nicht seltenen Stoffe auf, und zwar: Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Zink, Thonerde, phosphorsaure Thonerde und die phosphorsauern alkalischen Erden. Einen Gang, in welchen auch oxalsaure und borsaure Erden und ihre Fluorverbindungen aufgenommen sind, gebe ich weiter unten an.

Nachdem man die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyde aus der zu untersuchenden Lösung entfernt hat, versetzt man mit Ammoniak und Schwefelammonium, erwärmt ganz gelinde und filtrirt.

Ich unterwerfe nun den entstandenen Niederschlag einer Vorprüfung, und zwar mit Anwendung der Bunsen'schen Flammenreactionen*). Eine kleine Probe des Niederschlages wird an einem Asbeststäbchen im obern Oxydationsraum der nichtleuchtenden Flamme abgeröstet und mit Magnesium die kleinste Menge Phosphorsäure nachgewiesen. Ebenso weist man, nach vorhergegangener Reduction im Kohlenstäbchen Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan nach, versucht dann schliesslich einen Reductionsbeschlag von Zink zu erzeugen, und bestätigt dies mit Kobaltlösung.

*) Annal. d. Chemie und Pharm. CXXXVIII. 3.

Hat man Phosphorsäure, die der oben erwähnten Prüfung mit Magnesium nie entgehen kann, gefunden, so kann man auf folgende Weise verfahren:

Der Schwefelammonium - Niederschlag wird in conc. Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure mittelst Stanniol auf die bekannte Weise entfernt. Die erhaltene Lösung wird nun annähernd mit kohlen-sauerm Natron neutralisirt, dann essigsaueres Natron im Ueberschuss zugesetzt, und anhaltend Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Eisen, Kobalt, Nickel und Zink werden vollständig gefällt. Ich will hier bemerken, dass das Eisen bei überschüssigem essigsauerm Natron durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig gefällt wird, und auf diese Weise leicht von Thonerde und Mangan getrennt werden kann. Ich habe vielfache Versuche darüber angestellt, und konnte in allen Fällen, in Lösungen, aus welchen das Eisen auf die erwähnte Weise ausgefällt war, die geringsten Mengen von Thonerde, mit Schwefelammonium als weissen oder schwach grünlich gefärbten Niederschlag erhalten. Die Schattenseite dieser Methode ist der feinvertheilte Zustand des Schwefeleisens, wodurch dasselbe sehr leicht durch das Filter geht; ferner die leichte Oxydirbarkeit desselben, welchem Uebelstande man übrigens gründlich durch die Piccard'schen Schnellfilter abhelfen kann, wobei ich nicht versäume diese Filter möglichst zu empfehlen, da besonders bei voluminösen Niederschlägen, so z. B. bei basisch essigsauerm Eisen oder Thonerde die Arbeit ungemein gefördert wird.

Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Nieder-

schlag wird mit verdünnter kalter Salzsäure übergossen. Kobalt und Nickel bleiben zurück, während Eisen und Zink gelöst werden; es wird nun die Lösung zur Entfernung von Schwefelwasserstoff gekocht, mit chlorsaurem Kali oxydirt, mit kohlsauerm Natron annähernd neutralisirt, und nach Zusatz von essigsaurem Natron das Eisen als basisch essigsaures Eisenoxyd vollständig abgeschieden, hierauf im Filtrat das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das ausgeschiedene Schwefelzink hat in den meisten Fällen eine eigenthümliche aber sehr charakteristische fleischrothe Farbe, die beim Trocknen des Niederschlages zunimmt; die Ursache dieser Färbung kann ich nicht angeben.

Bleibt ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Rückstand, so wird eine Probe davon in der obern Oxydationsflamme abgeröstet oder im Kohlenstäbchen reducirt, dann mit einer Boraxperle zuerst in der untern Oxydationsflamme verschmolzen.

Kobalt gibt sich durch die bekannte blaue Farbe, Nickel durch eine schmutzig violette grau-braune Farbe zu erkennen. Sind beide Metalle nebeneinander vorhanden, so erhitzt man die Perle in der untern oder obern schwachen Reductionsflamme, worauf sich Nickel als grauer Metallschwamm abscheidet, und die blaue Farbe des Kobalts auftritt.

In der von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlag abfiltrirten Lösung werden nun Thonerde, Chrom, Mangan und die alk. Erden bestimmt, welche an die Phosphorsäure gebunden waren. Eine Probe jener Flüssigkeit wird nun mit phosphorsaurem Ammoniak vermischt, worauf, wenn auch nur Spuren von Thonerde zugegen

waren, dieselbe vollständig als phosphorsaure Thonerde gefällt wird, die in Essigsäure nicht löslich ist. Das Filtrat davon hat man nun bis zum Kochen zu erhitzen, worauf sich das Mangan als flockiger weisser Niederschlag abscheidet, der dann noch mit Soda und Salpeter am Platindraht weiter geprüft werden kann.

Hat man nun einen der angeführten Stoffe gefunden, so fällt man den Rest der Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, und untersucht das Filtrat auf die alk. Erden. Im entgegengesetzten Falle bleibt natürlich die Fällung durch Schwefelammonium fort, und es kann sogleich Ammoniak und kohlen-saures Ammoniak zugesetzt werden.

Ist Chrom vorhanden, dessen Gegenwart schon durch die Farbe der Lösungen angezeigt wird, und das selbst spurweise in der Vorprüfung nicht übersehen werden kann, so hindert es keine der angegebenen Reaktionen, selbst wenn es von irgend einem Niederschlag, z. B. von phosphorsaurer Thonerde, mitgefällt wird, da das Chrom allein, durch keines der hier angewendeten Reagentien gefällt wird.

Ich will bemerken, dass ich hier nicht auf alle die Fälle eintreten kann, in welchen das angedeutete Verfahren bedeutend verkürzt oder vereinfacht werden kann, wenn einer oder der andere von den, in diese Gruppe gehörigen Stoffen fehlt, d. h. in der Vorprüfung nicht gefunden wurde. Ich greife zunächst den Fall heraus, dass keine Phosphorsäure vorhanden ist. — Man bringt dann den Niederschlag mit Hülfe eines Spatels vom Filter in eine Porcellanschale und digerirt mit einer concentrirt angesäuerten Lösung von essigsaurem Natron. Eisen, Kobalt, Nickel und Zink

bleiben ungelöst, und werden wie vorhin angegeben bestimmt. Das ganze Filtrat wird mit überschüssigem phosphorsaurem Ammoniak vermischt, etwa ausgeschiedene Thonerde abfiltrirt, und durch Erhitzen bis zum Kochen das Mangan gefällt. Noch einfacher wird natürlich der ganze Gang, wenn das Eisen fehlt, weil man dann das Zink sogleich findet, und auch nicht so vorsichtig bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff verfahren muss.

Hat man endlich, um noch einen Fall anzuführen, zwar Phosphorsäure gefunden, ist aber kein Eisen vorhanden, so versetzt man die Lösung, aus der man die Phosphorsäure ausgefällt hat, mit essigsaurem Natron im Ueberschuss, fällt mit Schwefelwasserstoff das Zink, Kobalt und Nickel und verfährt im Uebrigen wie im vorigen Falle. Im Niederschlage aber weist man das Zink einfach durch Auflösen in verdünnter Salzsäure nach, wobei das Kobalt und Nickel zurückbleiben, und auf die schon besprochene Weise erkannt werden, während man die Lösung nur mit essigsaurem Natron zu versetzen und Schwefelwasserstoff einzuleiten hat, um das Zink zu fällen.

Um die, nur bei den vorhergenannten Umständen vollständige Fällung des Eisens als Schwefeleisen zu umgehen, versuchte ich die Anwendung des gelben Blutlaugensalzes, mittelst welchem ich auch ganz zuverlässige Resultate erhielt.

Hat man in der Vorprüfung Phosphorsäure gefunden, und dieselbe mittelst Stanniol entfernt, so fällt man die Lösung abermals mit Ammoniak und Schwefelammonium, untersucht das Filtrat auf die IV. u. V. Gruppe und verfährt mit dem Niederschlag auf folgende

Weise: Derselbe wird in Essigsäure gelöst, wobei Kobalt, Nickel und Zink zurückbleiben, dann aus dem Filtrat, ohne es vorher mit chloresaurem Kali zu oxydiren, das Eisen und Mangan mittelst gelben Blutlaugensalzes gefällt, und der entstandene Niederschlag mittelst Soda und Salpeter am Platindraht auf Mangan geprüft. Im Filtrat wird nur noch mit phosphorsaurem Ammoniak auf Thonerde reagirt. Das Zink lässt sich von Kobalt und Nickel auf die schon einmal besprochene Weise leicht trennen.

Auch bei diesem Verfahren schadet das etwa vorhandene Chrom in keiner Weise, und kann unbedingt nicht übersehen werden. War kein Eisen vorhanden, so kann man die erhaltene Lösung nach Zusatz von essigsauerm Natron mit phosphorsaurem Ammoniak auf Thonerde, und das Filtrat durch Erhitzen bis zum Kochen auf Mangan prüfen.

Da aber die Fällung der Phosphorsäure mittelst Stanniol immerhin eine missliche Sache ist, und auch viel Zeit in Anspruch nimmt, kam ich schliesslich auf eine Methode, die ich jedem andern bisherigen Verfahren vorziehe.

Der der Vorprüfung unterworfenen Schwefelammonium-Niederschlag wird in einem Porcellanschälchen mit Natronlauge digerirt; Thonerde, phosphorsaure Thonerde und Chromoxyd lösen sich, letzteres mit smaragdgrüner Farbe, in der alkalischen Flüssigkeit auf, mögen alle der genannten hiehergehörigen Stoffe in den mannigfachsten Mengenverhältnissen vorkommen, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe. Das alkalische Filtrat kann, wenn Chrom vorhanden ist, zur vollständigen Abscheidung

desselben gekocht werden, doch ist auch diess nicht unumgänglich nothwendig, da das Chromoxyd allein durch die folgenden Operationen nicht gefällt wird. Die erkaltete Lösung wird mit Essigsäure neutralisirt und essigsaueres Natron zugesetzt, worauf sich phosphorsaure Thonerde, wenn sie nicht in allzugeringer Menge vorhanden war, abscheidet. Das Filtrat wird nun mit phosphorsaurem Ammoniak vermischt, um die Thonerde vollständig zu fällen, da bei Gegenwart von phosphorsaurem Ammoniak die geringe Löslichkeit der phosphorsauern Thonerde in Essigsäure vollständig aufgehoben wird.

Der die Schwefelmetalle oder etwa vorhandene phosphorsaure alkalische Erden enthaltende, gut gewaschene Rückstand wird mit kalter, verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei Kobalt und Nickel zurückbleiben, und auf die bekannte Art nachgewiesen werden.

Hat man in der Vorprüfung Phosphorsäure gefunden, und ist nicht genügend oder gar kein Eisenoxyd¹⁾ vorhanden, so setzt man zu der mit kohlensaurem Natron annähernd neutralisirten Lösung essigsaueres Natron, und kocht anhaltend, wodurch phosphorsaures und basisch essigsaueres Eisenoxyd gefällt werden, und im farblosen Filtrate nur noch Zink, Mangan und die essigsauern Salze der alkalischen Erden vorhanden sind. Das Zink fällt man mit Schwefelwasserstoff, das Mangan, wenn keine Erden vor-

¹⁾ Ist hinreichend Eisen vorhanden, so unterlässt man den Zusatz von Eisenchlorid und kocht nach erfolgter Oxydation mit chlorsauerem Kali bei Zusatz von essigsauerem Natron.

handen sind, durch Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak und Erhitzen bis zum Kochen; sind alkalische Erden vorhanden, so wird das Mangan mit Schwefelammonium gefällt und das Filtrat auf die IV. und V. Gruppe geprüft.

Ich will nun den Gang der qualitativen Untersuchung angeben, für den Fall, wenn, ausser den schon genannten Stoffen, noch oxalsaure, borsaure, alkalische Erden um ihre Fluor-Verbindungen vorhanden sind.

Man digerirt dann gleichfalls den gut gewaschenen Schwefelammonium - Niederschlag mit Natronlauge, und verfährt dann mit dem Filtrat, welches Thonerde, phosphorsaure Thonerde, und Chromoxyd enthält, wie in dem zuletzt angegebenen Gange.

Der Rückstand wird in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst, wobei Kobalt und Nickel zurückbleiben, und das durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat nach erfolgter Oxydirung mit chlorsaurem Kali,¹⁾ mit essigsäurem Natron versetzt. Oxalsaure Erden und ihre Fluor - Verbindungen fallen nebst phosphorsaurem Eisenoxyd heraus, (letzteres nicht vollständig, was aber nicht von Bedeutung ist, da die Phosphorsäure nicht übersehen werden kann). Der entstandene Niederschlag wird getrocknet und schwach geglüht, braust dann derselbe bei Behandlung mit Säuren auf, so war Oxalsäure vorhanden, man zerlegt dann in einem Platintiegel mit concentrirter Salzsäure, prüft dabei auf Fluor, erhitzt im Tiegel bis zur Trockne, weicht mit verdünnter Salzsäure wieder auf, fällt mit

¹⁾ Auch hier hat man, im Falle zu wenig Eisen vorhanden war, Eisenchlorit zuzusetzen.

Ammoniak und Schwefelammonium, und sucht im Filtrat die alkalischen Erden.

Das eisenhaltige, essigsaurer Filtrat wird nun anhaltend zum Kochen erhitzt, wobei das Eisen als basisch essigsaurer Eisenoxyd, nebst den etwa gelöst gebliebenen Spuren von phosphorsaurer Eisenoxyd herausfällt. Das Filtrat wird auf die bekannte Weise mit Curcumapapier auf Borsäure geprüft, das Zink durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Mangan sammt den borsauern Erden mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, ¹⁾ der Niederschlag mit Natronlauge gekocht, wobei die Borsäure in Lösung geht, und die Erden sammt etwa vorhandenem Mangan zurückbleiben, die leicht zu trennen sind.

Dieser Gang scheint zwar umständlich, allein, da man auf Borsäure schon vorher mit Curcuma prüft, so hat man nur beim wirklichen Vorhandensein derselben diesen Weg einzuschlagen; sonst kann man nach Entfernung des Zink's mit phosphorsaurer Ammoniak und Kochen auf Mangan prüfen.

Natürlich können auch hier durch das Fehlen des einen oder andern der genannten Stoffe bedeutende Vereinfachungen eintreten, aber hier kann ich nicht auf allen möglichen Fälle eingehen, und gerade in diesen möglichen Combinationen sehe ich den Vorzug dieser Methode, da der Anfänger dadurch gezwungen wird nachzudenken und selbstständiger zu arbeiten, als nach detaillirten Tabellen.

Schliesslich will ich noch einen Gang angeben,

¹⁾ Wobei im Filtrat auf die alkalischen Erden Rücksicht genommen werden muss, die an Phosphorsäure gebunden waren.

um Kalk, Baryt und Strontian nachzuweisen und von einander zu trennen.

Eine Probe des Filtrates der Schwefelammoniumgruppe wird mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia auf Phosphorsäure geprüft. Hat man dieselbe gefunden, so können nun Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia nicht vorhanden sein; man fällt die Phosphorsäure mittelst Chlorcalcium heraus, filtrirt, setzt kohlen-saures Ammoniak zu und dampft zur Trockne ein, glüht, zieht mit Wasser aus und prüft auch die Alkalien. Hat man dagegen keine Phosphorsäure gefunden, so verfährt man wie im folgenden:

Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak und kohlen-sauerm Ammoniak versetzt, bis ungefähr 70–80° C. erwärmt und filtrirt. Die gewaschenen kohlen-sauern Erden werden in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung in einem Kölbchen, das an einem Drahthalter gesteckt werden kann, unter fortwährendem Umschwenken rasch über der Spirituslampe zur Trockne verdampft, dann einige Tropfen absoluter Alkohol hinzugefügt und abermals verdampft. Die zurückbleibenden wasserfreien neutralen salpetersauern Salze werden nun mit absolutem Alkohol übergossen, das Kölbchen gut verkorkt und einige Zeit unter öfterm Umschütteln hingestellt. Salpetersaurer Kalk wird gelöst, während die beiden andern Salze zurückbleiben. Es wird nun durch ein kleines Filter rasch filtrirt, die ersten Antheile des Filtrates mit Wasser verdünnt und der Kalk mit Oxalsäure nachgewiesen.

Das mit möglichst wenig^o absolutem Alkohol gewaschene Gemenge der salpetersauern Salze wird in

Wasser gelöst, mit etwas Essigsäure angesäuert und der Baryt mit einfach chromsauerem Ammoniak gefällt. Das Filtrat wird eingedampft und geglüht. Der Glührückstand mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, am Platindraht in die nichtleuchtende Flamme gebracht, um auch die kleinsten Spuren von Strontian sogleich sichtbar zu machen.

NB. Entgegen den Angaben der meisten Lehrbücher zeigt frischgefälltes Schwefeleisen ein eigenenthümliches Verhalten gegen Natronlauge. Wie ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugte, wird Schwefeleisen, mag es aus oxyd- oder oxydulhaltigen Lösungen gefällt sein, oder mag Schwefelammonium gegenwärtig sein oder nicht, beim Digeriren mit kalter Natronlauge zu einer dunkeln smaragdgrünen Flüssigkeit gelöst; beim gelinden Erwärmen erfolgt die Lösung noch rascher, beim Kochen aber tritt Entfärbung ein, unter Abscheidung brauner bis schwarzbrauner Flocken. Auch bei längerem Stehen an der Luft scheidet sich das Schwefeleisen unverändert wieder ab. Merkwürdig ist es, dass diese Löslichkeit des Schwefeleisens durch die gleichzeitige Gegenwart von andern Schwefelverbindungen fast immer ganz aufgehoben wird und diese Erscheinung mit ganz reinem Schwefeleisen am besten sich zeigt. Da indessen dieses Verhalten nur bei der Chromnachweisung influiren kann und dasselbe schon in geringster Menge im Schwefelammonium-Niederschlage selbst durch Flammenreaction nachgewiesen wird, so kann dies zu keinerlei Irrungen führen. Man kann in solchen Fällen die erhaltene grüne Lösung kochen,

wobei schon die braune Farbe des Niederschlages die Gegenwart des Eisens anzeigt und in demselben das Chrom durch Flammenreaction nachweisen; in Filtrat wird dann, wie schon angegeben, auf Thonerde und phosphorsaure Thonerde geprüft. —

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Zürich.

IV. Ueber das Cholesterindibromür.

von

W. Moldenhauer und J. Wislicenus.

Mitgetheilt von Letzterem.

Durch die Untersuchungen Berthelot's ¹⁾ über die Einwirkung organischer Säuren auf Cholesterin wurde die Alkoholnatur dieses Körpers zum ersten Male festgestellt und bald darauf von Plauer ²⁾ und Lindenmeier ³⁾ auch noch in einigen anderen Beziehungen bestätigt. Schon Berthelot hob damals hervor, dass das Cholesterin möglicherweise dem Styron homolog sei, indem beiden Körpern die allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}O$ zukommt. Da dieselbe sich von jener

¹⁾ Ann. Chem. phys. LVI, 51. Jahresbericht 1858, 417.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 25. Jahresbericht 1861, 798.

³⁾ Chem. Centralbl. 1864, 412. Jahresbericht 1863, 542.