

575. W. Remmller: Ueber die Trennung von Wismuth und Blei.
 (Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

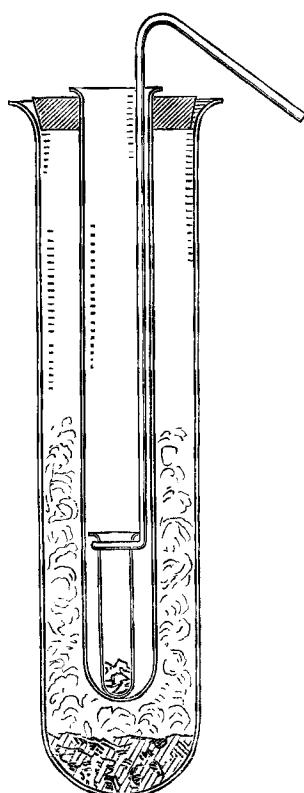
Schon früher hatte man die Flüchtigkeit des Wismuthchlorids gegenüber dem Bleichlorid zur Trennung der beiden Metalle benutzt. Rose¹⁾ und Fresenius²⁾ berichten über diese Trennung und Vogel³⁾ giebt in der Zeitschrift für analytische Chemie als beste Temperatur zur Trennung $360 - 370^\circ$ an und bemerkt dabei, man dürfe die Legirung nicht zu stark erhitzen, da sich sonst Bleichlorid verflüchtige, während bei zu schwachem Erhitzen Wismuthchlorid zurückbleibe. Da es nun, zumal für den Ungeübten, sehr schwierig ist, die richtige Temperatur zu treffen, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer die Trennung durch Erhitzen im Dampfe des siedenden Schwefels vorgenommen und gefunden, dass dies Verfahren sehr bequem und ohne jede Schwierigkeit eine sichere Trennung gestattet. —

Beim ersten Versuche erhielt ich Chlorblei im Schwefelbade, denn es war wichtig, zu erfahren, ob dasselbe bei der Temperatur des siedenden Schwefels sublimirt, zumal Vogel bemerkt, Chlorblei verflüchtige sich schon bei 400° . Ich stellte einen kleinen Apparat zusammen, den ich auch für die folgenden Trennungen benutzte. In einem Reagensrohr von 20 cm Länge und 3—4 cm Durchmesser (vergleiche die Figur) befinden sich ca. 20 g Schwefel. In dieses Rohr ragt ein zweites, etwa 16 cm langes, dünneres Rohr hinein, welches oben durch einen Kork, der zugleich das dickere Rohr lose verschliesst, befestigt ist. Mittelst eines unten ringförmig gebogenen Glasstabes kann ein Gläschen mit der zu analysirenden Substanz eingelassen werden. Während des Erhitzens, das eine Stunde dauert, leitet man einen trockenen Chlorstrom in das Substanzgläschen. Drei diesbezügliche Versuche ergaben folgende Resultate:

¹⁾ Rose-Finkener, Bd. II, Seite 164.

²⁾ Anleitung zur quantitativen Analyse, Band I, Seite 615.

³⁾ Zeitschr. für analyt. Chemie XIII, 61.



Von 0.5004 g Chlorblei verloren an Gewicht	0.0008 g	= 0.0159 pCt.
» 0.5108 » » » »	0.0006 »	= 0.0117 »
» 0.5054 » » » »	0.0013 »	= 0.025 »

Diese Verluste sind so gering, dass sie auf das Ergebniss der Analyse von keinem Einfluss sein können.

Eben so wichtig war es, zu erfahren, ob Wismuthchlorid im Schwefelbade sich rasch und vollständig verflüchtigt. Zu diesem Zwecke brachte ich in das Gläschen zu einer abgewogenen Menge Chlorblei eine ebenfalls abgewogene Menge Schwefelwismuth und erhitzte im Schwefelbade, während Chlor eingeleitet wurde.

Nach einer Stunde wog ich das Gläschen und fand, dass das Gewicht der Mischung sich um das Gewicht des Schwefelwismuths vermindert hatte, womit festgestellt ist, dass bei dieser Temperatur Wismuthchlorid vollständig verflüchtigt wurde. Da bei der Analyse die zu trennenden Metalle meist in Form von Sulfiden vorliegen, so war es von Wichtigkeit, zu erfahren, ob sich Schwefelblei im Chlorstrom vollständig in Chlorblei umsetzt. Ich behandelte eine abgewogene Menge Schwefelblei in derselben Weise, bemerkte doch bald durch Ermittelung der Gewichtsänderung, dass sich das Schwefelblei nicht vollständig in Chlorid umgesetzt hatte, sondern dass die Masse zusammengeschmolzen und nur an der oberen Fläche vom Chlor angegriffen war. Es war daher anzunehmen, dass sich Schwefelblei vielleicht besser bei einer niederen Temperatur umwandeln würde, was auch folgender Versuch bestätigte. Es wurde das Schwefelblei zuerst eine Stunde im Xylokocher, dann eine Stunde im Schwefelbade im Chlorstrom erhitzt. Nach dem Erhitzen im Xylokocher nahm das Gewicht des Schwefelbleis = 0.2293 g um 0.0268 g zu; wäre das Schwefelblei vollständig in Chlorid umgewandelt worden, so hätten 0.2293 g um 0.0374 g zunehmen müssen. Die noch fehlende Gewichtszunahme von 0.0106 g wurde beim einstündigen Erhitzen im Schwefelbade erreicht, mithin war auf diesem Wege das Sulfid vollständig in Chlorid umgewandelt.

Es wurde nun versucht, die beiden Sulfide auf diese Art zu trennen. 0.1671 g Schwefelblei wurden mit 0.1718 g Schwefelwismuth vermischt, das Gemenge zuerst eine Stunde im Xylokocher, dann eine Stunde im Schwefelbade erhitzt; zurück blieb das gebildete Chlorblei. 0.1671 g Schwefelblei ergab 0.1918 g statt 0.1944 g Chlorblei. Bei einem zweiten Versuche wurden 0.1828 g Schwefelblei mit 0.1792 g Schwefelwismuth auf dieselbe Art behandelt. 0.1828 g Schwefelblei ergab 0.2111 g statt 0.2126 g Chlorblei. Es wurden also in einer Mischung, welche enthielt: 42.17 pCt. Blei, gefunden: 42.09 pCt.;

ferner, bei Anwendung von 43.74 pCt. Blei: gefunden: 43.43 pCt. Die erlangten Resultate zeigen, dass auf diesem Wege eine vollständige Trennung der beiden Metalle möglich ist.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

576. Frederik J. Zinsser: Notiz über einige aromatische Nitrile.

(Eingegangen am 5. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die vorliegenden Versuche wurden im Sommer des vergangenen Jahres auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer von mir ausgeführt. Die Veröffentlichung derselben unterblieb, da ich genötigt war, längere Zeit im Auslande zu verweilen. In der Zwischenzeit ist von M. Freund und P. Immerwahr¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht worden, die in einigen Punkten mit der meinigen übereinstimmt. Wenn ich dieselben jetzt dennoch mittheile, so findet dies darin seinen Grund, dass ich glaube, die Arbeit der beiden Herren in der einen oder anderen Art ergänzen zu können.

Nach den Versuchen von V. Meyer und Neure²⁾ lässt sich das Nitril der Diphenylessigsäure noch leichter und vollständiger alkylieren, als Benzylcyanid, wie dies bei der negativen Natur der Phenylgruppe zu erwarten war. Ich habe nun zu meiner Ueberraschung gefunden, dass sich weder fette Alkyle, noch das Radical CH_2-COOR in das Nitril einführen lassen, während dies doch beim Benzylcyanid gelingt. Dagegen fand ich die Angabe von V. Meyer und Neure für das Benzyl völlig bestätigt. Ein Grund für diese merkwürdige Abweichung kann zur Zeit nicht angegeben werden.

Bei diesem Anlass habe ich Versuche angestellt, um die Diphenylessigsäure leichter zugänglich zu machen. Dieselbe wurde bisher durch Erhitzen von Benzilsäure mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohre erhalten. Ich fand, dass letzteres unnötig ist und dass man sie leicht und in guter Ausbeute erhält, wenn man Benzilsäure mit Jodwasserstoff (S.-P. 127°) und etwas rothem Phosphor 4 Stunden unter Rückfluss sieden lässt. Die Darstellung grösserer Mengen der Säure ist dadurch sehr erleichtert. Das Nitril wurde bisher aus dem Amid mit Chlorphosphor erhalten. Bei weitem leichter und reiner erhält man es, wie ich fand, durch rasche Destillation des Amides mit Schwefelphosphor aus einer kleinen Retorte.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2845.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 141.