

Die Substanz verliert auch über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, wobei die Farbe in gelblich übergeht.

Analoge Verbindungen, welche jedoch nicht analysirt wurden, bilden sich mit ammoniakalischen Cadmiumsalzlösungen. Der Körper aus Nitroso- α -naphtolsulfosäure krystallisiert in Form von orangefarbenen langen Nadeln, derjenige aus Nitroso- β -naphtolsulfosäure in gelbgrünen mikroskopischen Blättchen.

**IV. Neutrales 1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosaures Natrium,
 $C_{10}H_5O \cdot NO \cdot SO_3 \cdot Na_2 + 2 H_2O$.**

Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen will ich noch das neutrale nitroso- β -naphtolsulfosaure Natrium beschreiben, welches von Meldola noch nicht erwähnt ist. Man erhält dasselbe auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur heissgesättigten Lösung von nitroso- β -naphtolsulfosaurem Natrium in feinen, grünen Nadelchen, die mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet wurden.

- I. 0.3026 g gaben 0.134 g Natriumsulfat.
- II. 0.263 g verloren bei 100—140° 0.03 g Wasser und gaben 0.1152 g Natriumsulfat.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{10}H_5N \cdot SO_5Na_2 + 2 H_2O$		I.	II.
Na	13.81	14.34	14.14 pCt.
H ₂ O	10.81	—	11.4 »

Halle a./S., im November 1891.

600. Paul Jannasch und P. Etz: Ueber neue quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom.

(Eingegangen am 25. November.)

I. Die Trennung von Wismuth und Cadmium.

Bei der Trennung einiger Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, wie Blei, Wismuth, Cadmium und Zinn, nach den üblichen Methoden auf flüssigem Wege stösst man nicht selten auf ganz unerwartete Schwierigkeiten, welche die Genauigkeit der Analysen nicht unerheblich beeinflussen. Zuverlässiger erweisen sich hier offenbar die Trennungen in einem Chlorstrom, von welchen die meisten bereits studirt worden sind.

Die wesentlichen Vortheile, welche das Brom in seiner Anwendung gewährt, ferner meine Beobachtung, dass die Verflüchtigungsgrade der Metall-Bromide untereinander grössere Unterschiede aufweisen, als diejenigen der correspondirenden Chloride, bewog mich, meine schon vor einigen Jahren mit Hülfe von Bromgas unternommenen Analysen¹⁾ von Neuem aufzunehmen und weiter auszudehnen. Gleich die erste Untersuchung dieser Art, gemeinschaftlich mit Hrn. Etz unternommen, ist so günstig ausgefallen, dass wir uns der Hoffnung hingeben dürfen, der quantitativen Analyse durch unser neues Verfahren eine Reihe höchst einfacher und sicher genauer Metalltrennungen zu erschliessen.

Der Gang unserer Analyse war der folgende. Als Ausgangsmaterial benutzten wir Cadmiumsulfat und metallisches Wismuth, von deren Reinheit wir uns durch besondere Analysen überzeugten. Diese Substanzen wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit soviel Salzsäure aufgenommen, als eben nöthig ist, damit bei dem Zusatz von ca. 100 ccm Wasser kein basisches Wismuthchlorid ausfällt. Aus dieser bis zur Kochhitze erwärmt Lösung wurden die Metalle durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und darnach behufs Gewichtsbestimmung des Niederschlages in einem Luftbade vollständig getrocknet.

Das wasserfreie Gemisch der Sulfide wird in einem Porzellanschiffchen in ein getrocknetes Kaliglasrohr gebracht und nun aus einem Gasometer ein lebhafter Luftstrom, welcher einen Brom enthaltenden Glaszyylinder durchstreicht, darüber geleitet²⁾. Schon in der Kälte wirkt das Brom auf die Substanz ein, bald muss man jedoch die Reaction unterstützen und den ganzen Vorgang befördern und vollenden durch mässiges Erhitzen mit einer anderthalb zollhohen, in fächelnder Bewegung gehaltenen Gasflamme, wobei man im Rohr das zeitweilige Auftreten einer fahlgelben Flammenerscheinung beobachten kann.

Nach etwa einer halben Stunde ist alles Wismuth in die mit ganz schwacher Salzsäure angefüllten Vorlagen gedrängt, während alles Cadmium als Bromid im Schiffchen zurückbleibt. Das so entstandene Cadmiumbromid wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und in der Kochhitze durch Natriumcarbonat gefällt. Die aus den Vorlagen stammende Wismuthlösung wurde eingedampft und diese Operation zwei- bis dreimal nach Zusatz von Salpetersäure wiederholt, um die bei der späteren Fällung störend wirkende Salzsäure³⁾ zu vertreiben,

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie. 1889. N. F. 40, 230.

²⁾ cf. den a. a. O. S. 230 beschriebenen, damals benutzten Apparat.

³⁾ Wir werden bei unseren demnächstigen Versuchen die Vorlagen mit ganz verdünnter Salpetersäure füllen, anstatt mit Salzsäure.

worauf man schliesslich das Wismuth durch Kochen mit einem Gemisch von gewöhnlichem Ammoncarbonat und wenig Ammoniak ausscheidet.

Dass durch obige Behandlungsweise eine vollständige Abscheidung des Wismuths erfolgt war, ergab sich aus der sorgfältigen Prüfung des Cadmiumpräparates. Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzaure Lösung desselben konnte keine Spur von Braunfärbung beobachtet werden, welche anwesendes Wismuth sofort hervorgebracht hätte, sondern der Niederschlag fiel von Anfang an rein gelb aus. Ferner trat in dieser Cadmiumlösung bei noch so starker Verdünnung mit Wasser keine milchige Trübung von Wismuthoxychlorid ein.

Analysenresultate.

- I. $0.5224 \text{ g } (\text{CdSO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ und 0.3504 g met. Wismuth gaben
 $= 0.2607 \text{ g } \text{CdO}$ u. $0.3908 \text{ g } \text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.3504 \text{ g } \text{Bi}$.
 II. 0.4918 g Cadmiumsulfat und 0.3164 g met. Wismuth gaben
 $= 0.2458 \text{ g } \text{CdO}$ und $0.3533 \text{ g } \text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.3167 \text{ g } \text{Bi}$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
CdO	49.94	49.97	49.98 pCt.
Bi	100.00	100.10	100.00 »

Wichtig ist bei der neuen Trennungsmethode besonders zu beachten, dass das Sulfidgemisch vollkommen wasserfrei zur Zersetzung im Bromstrome gelangt, da sich sonst gleichzeitig etwas nicht flüchtiges basisches Wismuthsalz bildet. Eine im Verbrennungsrohr unter Umständen zurückbleibende weisse, feste Verbindung erwies sich als Wismuthoxybromid, sehr leicht löslich in kalter, verdünnter Säure.

Weiterhin hat man zu berücksichtigen, dass man am Schlusse das Porzellanschiffchen nicht so stark erhitzt, dass kleine lebhaft flimmernde Blättchen von Cadmiumbromid sich dem Gasstrome beizumengen beginnen, und endlich muss man wissen, dass bei der Schwefelwasserstofffällung sehr gern geringe Mengen ($0.0010 - 0.0015 \text{ g}$) von Cadmiumoxyd gelöst bleiben, was sich aber durch entsprechende Abstumpfung der freien Salzsäure durch Natriumcarbonat im Verlaufe der Fällung erfolgreich vermeiden lässt.

Umständlich bei unserer Methode bleibt nur noch die Fällung der Metalle als Sulfide; wir hoffen aber diese Umwandlung späterhin auf eine andere, viel einfachere Weise direct im Porzellanschiffchen selbst vornehmen zu können.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. November 1891.