

säurereaction nicht giebt, so zeigt sich, dass im Gusseisen beides, Graphitit sowohl wie Graphit, auftreten kann. Von ganz besonderem Interesse ist es aber auch, dass man, wie der angegebene Versuch Moissan's lehrt, willkürlich aus Eisen, also aus ein und demselben Lösungsmittel, beide Kohlenstoffmodificationen abzuscheiden vermag.

Dass das im elektrischen Flammenbogen aus den Kohlestiften (bei der Verflüchtigung des Kohlenstoffes) entstehende Product die Salpetersäurereaction nicht giebt, also nicht zu dem Graphit, sondern zu dem Graphitit zu rechnen ist, habe ich schon vor längerer Zeit festgestellt¹⁾.

268. Alfred Einhorn und A. W. Gilbody: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen.

[Mittheilung aus dem Lab. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Seitdem das Condensationsproduct von Chloral und α -Picolin²⁾, welches sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, aufgefunden worden ist, schien es erwünscht, die Chloralreaction auch auf andere Pyridinbasen zu übertragen. Ein diesbezüglicher, allerdings erfolglos ausgefallener Versuch ist bereits von P. Schwarz³⁾ beschrieben worden, welcher vom β -Picolin constatirte, dass es sich mit Chloral nicht condensirt.

Da uns keine gereinigten Pyridinbasen zur Verfügung standen, haben wir die Gemenge der rohen Pyridine, wie sie sich in der Technik ergeben, direkt mit Chloral behandelt in der Erwartung, dass es möglich wäre, alle condensationsfähigen Basen dem Gewirr der Rohpyridine zu entziehen. Gelang es nun, die Natur der auf diese Weise erhaltenen Condensationsproducte aufzuklären, so war damit zugleich ein kleiner Beitrag zur Chemie der betreffenden Rohpyridine gegeben. Die rohen Pyridinbasen des Knochenöls und des Steinkohlentheers sind schon häufig untersucht worden und daraus eine ganze Reihe Basen in reinem Zustand isolirt worden.

Schon seit einiger Zeit werden aber auch aus den Destillationsproducten der in Messel bei Darmstadt vorkommenden bituminösen Schiefer rohe Pyridinbasen abgeschieden, über welche unseres Wissens noch keine Publication vorliegt. Herr Dr. A. Spiegel hat die

¹⁾ Zeitschrift f. Naturwissenschaften 64 (1891), 247, 248, 257, 260. — Diese Berichte 24 (1891), 4087, 4093.

²⁾ Ann. d. Chem. 265, 208.

³⁾ Diese Berichte 24, 1676.

Freundlichkeit gehabt, uns grössere Mengen dieser Basen zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle gern unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Bei der Condensation mit Chloral lieferten uns die Messeler Pyridine 2 Reactionsproducte, welche wir als α -Picolinchloral und $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral erkannten, wodurch der Nachweis erbracht ist, dass α -Picolin und $\alpha\alpha_1$ -Lutidin Bestandtheile der Messeler Pyridinbasen sind.

Die untersuchten Rohbasen, welche uns in 2 Fractionen zur Verfügung standen, sotten von 130° — 150° und von 150° — 160° . Zunächst haben wir dieselben der fractionirten Destillation unterworfen und einzelne Destillate mit Chloral condensirt. Als es sich jedoch bald herausstellte, dass die von uns angestrebte Anreicherung der condensationsfähigen Basen in bestimmten Fractionen mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden und vielleicht nicht einmal lohnend gewesen wäre, haben wir schliesslich nur die bis 137° und die von 137° — 160° siedenden Basen gesondert der Chloralreaction unterworfen.

Einwirkung von Chloral auf die bis 137° siedenden Basen.

Die Condensation wurde unter Anwendung von Amylacetat genau in der Weise ausgeführt, wie sie der Eine von uns schon ausführlich beschrieben hat und auch die Methode der Isolirung des Reactionsproductes wurde nicht verändert. Nichtsdestoweniger ergaben sich jedoch völlig verschiedene Resultate, als die Mengen Chloral variiert wurden.

11 ccm der Basen lieferten mit 9 ccm Chloral nämlich $1\frac{1}{2}$ g salzsaures $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral, hingegen mit der doppelten Menge Chloral circa 3 g salzsaures α -Picolinchloral. Die Gründe, aus welchen es gelingt, je nach der zur Verwendung kommenden Chloralmenge das eine oder andere Condensationsproduct aus der freilich stets erheblich verschmierten rohen Reactionsmasse heraus zu arbeiten, haben wir bisher noch nicht feststellen können.

Im grossen Ganzen haben wir die unter 137° siedenden Basen auf α -Pyridyl- ω -trichlor- α -oxypropan verarbeitet, welches dem Amylacetat mit verdünnter Salzsäure entzogen wurde und sich nach dem Eindunsten der Flüssigkeit nach einigen Tagen in Form des salzsauren Salzes abscheidet. Es wurde häufiger aus Alkohol umkrystallisirt und dabei in Nadeln vom Schmelzpunkt 196 — 197° erhalten, während die aus reinem α -Picolin dargestellte Verbindung bei 202 — 203° schmilzt. Wahrscheinlich sind diese kleinen Differenzen darauf zurückzuführen, dass das vorliegende Picolincondensationsproduct mit Spuren der entsprechenden Lutidinverbindung, welche wir trotz besonderer Bemühungen freilich nicht haben nachweisen können, verunreinigt ist. Für diese Annahme würde auch der bei

der Analyse constant etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt der Verbindung sprechen.

Analyse: Ber. für $C_8H_8NOCl_3 \cdot HCl$.

Procente: C 34.66, H 3.25, Cl 51.25.

Gef. » » 35.21, 35.31, » 3.6, 3.35, » 51.25.

Herr Prof. O. Lehmann in Karlsruhe war so freundlich, das aus den Messeler Oelen gewonnene salzsaure Pyridyl- ω -trichloroxypropan mit dem aus reinem α -Picolin gewonnenen krystallanalytisch zu untersuchen und machte uns darüber folgende Angaben:

»Die beiden Salze habe ich verglichen und keinerlei Unterschied finden können. Sie krystallisiren aus Wasser und Alkohol in rhombischen Nadeln, begrenzt von einem Prisma von ca. 120° mit Brachypinakoïd und einem oder zwei Brachydomen. Bei wässriger Lösung tritt ein stumpfes Brachydoma auf, bei alkoholischer ein spitzes. Beim Nebeneinanderkrystallisiren aus derselben Lösung ist kein Unterschied zu sehen.«

Um die Beweise, dass das vorliegende Condensationsproduct dem α -Picolin seinen Ursprung verdankt, noch zu häufen, wurde es auch durch Verseifen mit alkoholischem Kali in die Pyridylacrylsäure übergeführt.

Einwirkung von Chloral auf die zwischen 137° und 160° siedenden Basen.

Wenn man eine Lösung von 110 ccm der Basen und 90 ccm Chloral in je 150 ccm Amylacetat zusammenbringt, so erhitzt sich die Flüssigkeit von selbst sehr stark und nimmt eine weinähnliche rothe Farbe an. Erwärmt man sie nun etwa 12 Stunden lang zum Sieden, so färbt sie sich dunkelbraun und es scheidet sich eine nicht beträchtliche Menge einer verkohlten Masse ab, von welcher man abfiltrirt. Die Amylacetatlösung wird hierauf mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Thierkohle bis zur Syrupconsistenz eingedunstet. Nach einigen Tagen erstarrt in der Regel die Masse theilweise von selbst, häufig aber erst auf Zusatz von Aceton. Man erhält so direct zwischen 15 und 30 g salzsaures $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral, welches allerdings noch stark verunreinigt ist. Das Filtrat liefert nach vorhergegangener Behandlung mit Thierkohle noch weitere Mengen des Salzes und auch in der nun resultirenden Mutterlauge ist noch von der $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloralbase enthalten. Zur Isolirung dieser letzten Antheile giebt man Wasser zu dem Filtrat und macht die Flüssigkeit mit Soda alkalisch, indem man dafür sorgt, dass keine Erwärmung stattfindet, die zu einer theilweisen Verseifung führen könnte. Es scheidet sich hierbei eine braune theerartige Masse ab, welche sich zum grössten Theil in Aether aufnehmen lässt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird der

Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, um die nicht in Condensation getretenen Pyridinbasen zu entfernen. Den Destillationsrückstand, welcher theilweise fest wird, trennt man vom überstehenden Wasser und nimmt ihn direkt in Aether auf. Die wässrige Flüssigkeit hingegen, die ebenfalls noch Lutidinchloral gelöst enthält, sättigt man zunächst mit Soda, bevor man sie mit Aether extrahirt. Die vereinigten Aetherextracte hinterlassen beim Eindunsten einen Syrup, welcher in Salzsäure gelöst wird und nach erfolgter Behandlung mit Thierkohle noch weitere Mengen salzsaures $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral liefert. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dasselbe in würfelförmigen, doppelbrechenden durchsichtigen Krystallen, welche bei 132.5^0 schmelzen.

Bei der Salzsäurebestimmung wurde folgender Chlorgehalt ermittelt:

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}ONCl_3 \cdot HCl + H_2O$.

Procente: Cl 11.49.

Gef. » » 11.54, 11.46, 11.5.

Die Bemühungen, den Krystallwassergehalt des Salzes zu bestimmen, waren vergebliche, da das Salz im Exsiccator über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust erleidet und sich auch nicht auf $80-90^0$ erwärmen lässt, ohne theilweise zersetzt zu werden.

$\alpha\alpha_1$ -Picolyl- ω -trichlor- α -oxypropan ($\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral.)

Diese Verbindung fällt auf Zusatz von Soda zur wässrigen Lösung des Salzes aus und krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, in kleinen glänzenden, anscheinend monosymmetrischen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 102^0 . In kaltem Wasser ist die Base etwas, in heissem leichter löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen zunächst als farbloses Oel ab, welches jedoch bald erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOCl_3$.

Procente: C 42.44, H 3.93, Cl 41.84.

Gef. » » 42.49, » 3.86, » 42.0.

Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht, wenn man zur alkoholischen Lösung der Base Bromwasserstoffsäure fügt. Auf Zugabe von Aether zur alkoholischen Lösung scheidet es sich in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 113.5^0 ab.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOCl_3 \cdot HBr$.

Procente: Br. 23.85.

Gef. » » 23.89.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen, prismatischen kleinen Blättchen, die unter Zersetzung bei 210^0 schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{10}NOCl_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 21.17.

Gef. » » 21.18.

Das Golddoppelsalz scheidet sich aus der mit Goldchlorid versetzten und eingeeengten Lösung des salzsauren Salzes nach einigen Tagen in gelben, durchsichtigen Nadeln, die häufig federartig angeordnet sind, ab und schmilzt bei 165° .

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3 \cdot HClAuCl_3$.

Procente: Au 33.04.

Gef. » » 32.88.

Unsere Bemühungen, nachzuweisen, dass das vorliegende Chloralcondensationsproduct wirklich nichts anderes als $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral ist, wurden uns ausserordentlich erleichtert durch die Liebesswürdigkeit des Herrn Professor Lunge, welcher so freundlich war, uns eine Probe reinen $\alpha\alpha_1$ -Lutidins, welches von ihm früher in Gemeinschaft mit Rosenberg¹⁾ aus dem Steinkohlentheer isolirt worden war, zu überlassen, wofür wir unsern besten Dank erstatten.

2 g dieses reinen $\alpha\alpha_1$ -Lutidins wurden mit der berechneten Menge Chloral in Amylacetat in bekannter Weise condensirt und dabei, ohne dass etwa Verkohlungen eingetreten wäre, in sehr guter Ausbeute ein Reactionsproduct erhalten, welches in Form des salzsauren Salzes isolirt wurde und aus Alkohol in verschobenen Würfeln vom Schmelzpunkt 134° krystallisirt. (Das $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral aus Messeler Oelen schmilzt bei 132.5° .) Die aus dem Salz mit Soda in Freiheit gesetzte Base scheidet sich aus Alkohol in glänzenden Täfelchen vom Schmelzpunkt 105.5° ab. (Die entsprechende Base aus Messeler Oelen schmilzt bei 102° .)

Das Platinsalz schmilzt bei 210° unter Zersetzung, das Goldsalz bei 165° .

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOCl_3 \cdot HCl + H_2O$.

Procente: C 34.95, H 4.21, Cl (aus HCl) 11.49.

Gef. » » 34.82, » 4.29, » » 11.43.

Hr. Prof. O. Lehmann hatte wiederum die Güte, die freien $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchlorale aus Messeler Oelen und aus reinem $\alpha\alpha_1$ -Lutidin krystallanalytisch zu untersuchen und theilte uns darüber in dankenswerther Weise Folgendes mit:

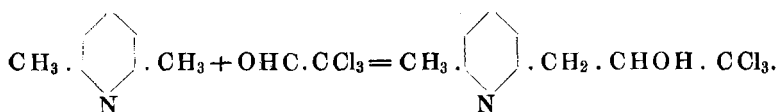
»Das Chloralcondensationsproduct aus Messeler Oelen und dasjenige aus $\alpha\alpha_1$ -Dimethylpyridin habe ich bei der krystallanalytischen Schmelzprobe als durchaus identisch befunden. Beide Stoffe erstarren aus dem überkühlten Schmelzfluss theilweise in einer monotropen labilen Modification von erheblich niedrigerem Schmelzpunkte, welche

¹⁾ Diese Berichte 20, 129.

nach längerem Liegen, rascher beim Erwärmen unter den bekannten Erscheinungen in die gewöhnliche stabile Modification übergeht.◄

Es bleibt somit kein Zweifel, dass das aus den Messeler Oelen isolirte Chloralcondensationsproduct von der Formel $C_9H_{10}NOCl_3$ in der That dem $\alpha\alpha_1$ -Lutidin seine Entstehung verdankt. Die geringen Unterschiede in den Schmelzpunkten der aus reinem $\alpha\alpha_1$ -Lutidin und Messeler Rohpyridinen dargestellten Chloralcondensationsproducte und ihrer salzsauren Salze werden wohl darauf zurückzuführen sein, dass den aus Messeler Oelen gewonnenen Verbindungen in Spuren Beimengungen anhaften, die sich nicht entfernen liessen.

Die Reaction, welche sich bei der Einwirkung von Chloral auf $\alpha\alpha_1$ -Lutidin vollzieht, ist demnach die folgende:



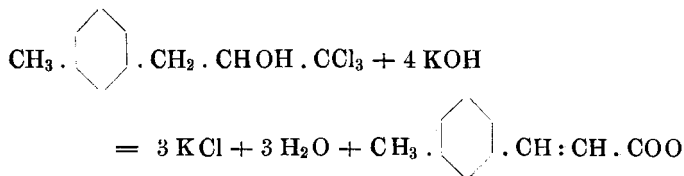
Es lag nahe zu versuchen, ein zweites Molekül Chloral mit dem $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral zu condensiren, unsere diesbezüglichen Bemühungen verliefen jedoch sämmtlich erfolglos.

$\alpha\alpha_1$ -Picolylacrylsäure.

Die Reaction, welche vom Lutidinchloral zur entsprechenden Acrylsäure führt, verläuft weniger glatt als die entsprechende Umsetzung in der niederen homologen Reihe und auch die Isolirung der $\alpha\alpha_1$ -Picolylacrylsäure bot grössere Schwierigkeiten dar als die der α -Pyridylacrylsäure. Bei unseren Versuchen sind wir schliesslich bei folgender Vorschrift stehen geblieben. In eine rückfliessend siedende Lösung von 88 g Aetzkali in 280 g absoluten Alkohols werden innerhalb einer Stunde allmählich 30 g salzsaures Lutidinchloral in kleinen Portionen eingetragen und die Flüssigkeit dann noch etwa 2 Stunden im Sieden erhalten. Man filtrirt nun das ausgeschiedene Chlorkalium ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, dunstet es zur Trockne ein und extrahirt mit absolutem Alkohol. Die zuvor mit Thierkohle behandelte Lösung hinterlässt beim Einengen einen dicken braunen Syrup, den man auf dem Wasserbade trocknet und in wenig Methylalkohol löst. Beim Verweilen im Exsiccator scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Theil des salzsauren Salzes der $\alpha\alpha_1$ -Picolylacrylsäure in Krystallen ab. Aus dem Filtrat kann man noch weitere Mengen der freien Säure in der Weise isoliren, dass man zunächst mit Wasser verdünnt, hierauf mit Ammoniak alkalisch macht und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad wiederholt zur Trockne eindampft. Dabei entbindet das Ammoniumsalz Ammoniak und die Picolylacrylsäure wird in Freiheit gesetzt und lässt sich nun mit Aether leicht extrahiren.

Diese Operation wird während mehrerer Tage und zwar so oft regeneriert, bis die Spaltung in Ammoniak und Säure eine vollkommene ist.

Die $\alpha\alpha_1$ -Picolylacrylsäure entsteht aus dem Lutidinchloral gemäss folgender Gleichung:



Die Säure krystallisirt aus Alkohol in rautenförmigen Tafeln vom Schmelzpunkt 169.5°. In kaltem Wasser ist sie in reinem Zustand schwer löslich, leichter in warmem Wasser und in Benzol. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt sie.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$.

Procente: C 66.26, H 5.52, N 8.59.

Gef. » » 66.26, » 5.60, » 8.19.

Das salzsaure Salz der Picolylacrylsäure ist in Wasser und auch in Spirit sehr leicht löslich, hingegen in Benzol und Aether so gut wie unlöslich. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es direct oder auf Zusatz von Aether in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 234°. Schon bei 75° scheint das Salz Chlorwasserstoff abzugeben und muss deshalb zur Analyse im Vacuum getrocknet werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NC}_2 \cdot \text{HCl}$.

Procente: Cl 17.79.

Gef. » » 17.73.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser in glänzenden, kleinen, compacten, gelben Kryställchen, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

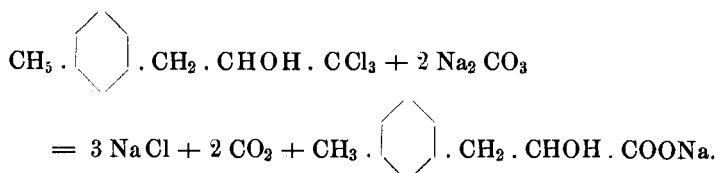
Procente: Pt 26.44.

Gef. » » 26.5.

Auch mit Metallen vermag die Picolylacrylsäure Salze zu bilden. Auf Zusatz von Chlorbarium zur ammoniakalischen Säurelösung entsteht eine weisse gallertartige Fällung, mit Chlorcalcium scheidet sich das Calciumsalz in faserigen, federähnlichen Aggregaten mikroskopischer Kryställchen ab und das Silbersalz krystallisirt aus Ammoniak in farblosen Prismen.

$\alpha\alpha_1$ -Picolyl- α -Oxypropionsäure ($\alpha\alpha_1$ -Picolyl- α -Milchsäure).

Diese Säure entsteht aus dem $\alpha\alpha_1$ -Lutidinchloral durch Verseifen mit kohlensauen Alkalien.



Zweckmässig stellt man sie dar, indem man allmählich, innerhalb einer Stunde eine wässrige Lösung von 25 g salzsauren Lutidinchlorals in eine unter Rückfluss siedende Lösung von 30 g Soda in $\frac{1}{4}$ Ltr. Wasser einträgt. Nach Beendigung der Reaction, bei welcher sich die freie Base zunächst als Oel abscheidet und allmählich in Lösung geht, filtrirt man von etwa gebildeten festen verunreinigenden Substanzen ab und isolirt die Picolylmilchsäure vermittelst ihres schwer löslichen Kupfersalzes. Zu dem Zweck säuert man zunächst mit Salzsäure an und giebt nun eine stark ammoniakalische Kupfersulfatlösung zur Flüssigkeit. Nach 2—3 Tagen setzt sich in dem Maasse, wie das Ammoniak verdunstet, der grösste Theil des picolylmilchsauren Kupfers in Form blauer Kryställchen ab. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen des Salzes isoliren, von welchem man im Ganzen circa 15 g erhält. Dasselbe zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, es spaltete nämlich dabei Kupferoxyd ab und beim theilweisen Einengen scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit nunmehr in schönen kleinen Blättchen ein grünes Kupfersalz ab. Wird die Lösung des Kupfersalzes mit ammoniakalischem Wasser gekocht, so fällt alles Kupfer als Oxyd aus und die Flüssigkeit wird farblos.

Das grüne Kupfersalz wurde analysirt, dabei zeigte es sich, dass es etwas hygroskopisch ist. Es gelang auch nicht, das Krystallwasser zu bestimmen, da das Salz unter 110° keinen Gewichtsverlust erleidet und höher erhitzt sich leicht zersetzt.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COO})_2 \text{Cu} \cdot \text{CuO} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 40.83, H 4.35, Cu 23.82.

Gef. » » 40.95, 41.05, » 4.48, 4.45, » 23.82, 23.49.

Demnach krystallisirt das grüne α_1 -picolyl- α -milchsäure Kupfer wie die Kupfersalze der beiden Pyridylmilchsäuren mit Kupferoxyd und enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. $(\text{C}_5\text{H}_3[\text{CH}_3] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COO})_2 \text{Cu} \cdot \text{CuO} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die erwärmte wässrige Lösung eines der Kupfersalze, so wird es unter Abscheidung von Schwefelkupfer zerlegt und man erhält beim Eindunsten des Filtrats einen schwach gelb gefärbten Syrup, der allmählich zu winzigen viereckigen Krystallen der α_1 -Picolyl- α -Milchsäure erstarrt. Dieselben

lassen sich aus Alkohol nicht sonderlich schön umkrystallisiren und schmelzen bei 166° .

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3$.

Procente: C 59.67, H 6.08.

Gef. » » 59.61, » 6.2.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Picolyl- α -Milchsäure entsteht das Platindoppelsalz, welches orangerothe undeutliche Krystalle vom Schmelzpunkt 185° bildet.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl)_1 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 25.2.

Gef. » » 25.82.

Das Golddoppelsalz krystallisirt aus angesäuertem Wasser in durchsichtigen gelben Tafeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Beim Erwärmen schmilzt das Salz schon gegen 100° theilweise in seinem Krystallwasser, mit zunehmender Temperatur trübt es sich und schmilzt erst vollständig unter Abscheidung von Gold bei $143-144^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 1 H_2O$.

Procente: H_2O 3.34, Au 36.43.

Gef. » » 3.39, » 36.49.

269. P. Jannasch und W. Remmler: Ueber quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

IV. Die Trennung des Bleis von Zinn und von Antimon.

Im Anschluss an frühere Trennungen von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromstrom¹⁾ versuchten wir weiter, Blei, Zinn und Antimon nach dieser sehr genaue Resultate gebenden Methode quantitativ zu bestimmen. —

Die betreffenden Salze oder Metalle wurden gelöst, durch Schwefelwasserstoffgas daraus die Sulfide gefällt, dieselben gewaschen, auf einem gewogenen Filter getrocknet, in den a. a. O. beschriebenen Apparat gebracht und darin unter Erhitzen mit einem Bromstrom behandelt. Das in der Hitze leicht flüchtige Bromzinn geht in die Vorlagen über, während Bleibromid als sehr schwer flüchtig vollständig zurück bleibt. Das letztere wird durch Erwärmen mit gesättigtem Chlorwasser in Chlorid übergeführt, die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt und das Blei als Sulfat gewogen. Die in den Vorlagen angesammelte salzsaure Zinnlösung wird durch Ein-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3746; 25, 124 und 736.