

lassen sich aus Alkohol nicht sonderlich schön umkrystallisiren und schmelzen bei  $166^{\circ}$ .

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 Picoly- $\alpha$ -Milchsäure entsteht das Platindoppelsalz, welches orangerothe undeutliche Krystalle vom Schmelzpunkt  $185^{\circ}$  bildet.

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

Procente: Pt 25.2.

Gef. » » 25.82.

Das Gold doppelsalz krystallisirt aus angesäuertem Wasser in durchsichtigen gelben Tafeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Beim Erwärmen schmilzt das Salz schon gegen  $100^{\circ}$  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 Bromstrom<sup>1)</sup> 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-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3746; 25, 124 und 736.

dampfen unter Zusatz von Salpetersäure auf ein kleines Volumen gebracht, der Flüssigkeitsrest in einen mittelgrossen gewogenen Porzellantiegel gegeben und darin möglichst verdampft. Nachdem man hierauf die so erhaltene Zinnsäure noch mehrere Male mit rauchender Salpetersäure eingedunstet hat, erhitzt man schliesslich im offenen Luftbade zur Verjagung der vorhandenen Schwefelsäure, übergiesst wieder mit 1—2 ccm starker Salpetersäure, verdampft, glüht und wägt. —

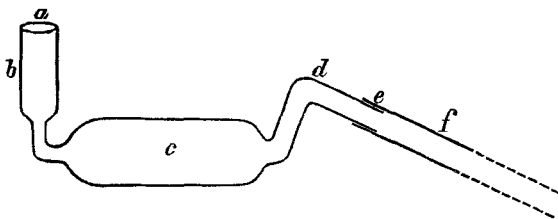
Ein Gemisch von 0.3121 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und 0.3427 g Zinn gab:

Analyse: Ber. Procente:  $\text{PbO}$  67.34,  $\text{Sn}$  100.00.

Gef. » » 67.22, » 99.53.

Dieses im Vorstehenden mitgetheilte Verfahren, die Herstellung des erforderlichen Sulfidgemisches durch Schwefelwasserstoff-Ausfällung, das Filtriren, das Auswaschen, das Trocknen der Niederschläge etc. nahm jedoch recht viel Zeit in Anspruch, und wir bemühten uns daher sehr bald, den Gang aller solcher Trennungen zu vereinfachen<sup>1)</sup>. Zuvörderst begannen wir mit einer Reihe specieller Versuche, Nitrate, Sulfate, Chloride und Oxyde durch directes Zusammenschmelzen mit Schwefel in einem Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffstrome in Sulfide zu verwandeln. Wir haben hierbei für die meisten dieser Verbindungen sehr zufriedenstellende Resultate gewonnen, die wir später ausführlicher mittheilen werden.

Hier möchten wir nur das speciell auf die quantitativen Trennungen Bezügliche in aller Kürze erwähnen. Wir nahmen zuerst die Trennungen in einem Porzellanschiffchen vor (cf. die eingangs citirten Arbeiten); da jedoch einzelne Salze beim Zusammenschmelzen mit Schwefel etwas spritzten, so bedienten wir uns später zur Ausführung der Analysen eines besonderen, nur aus Glastheilen bestehenden Apparates von der folgenden Beschaffenheit:



Der Apparat ist aus schwerschmelzbarem Kaliglas hergestellt und besitzt im Wesentlichen die Gestalt einer sogenannten Trocken-Ente. Das 57 mm lange Einfüllrohr a b hat eine offene Breite von 12—14 mm; das Hauptgefäss c fasst zwischen 15—20 ccm und das

<sup>1)</sup> cf. den ersten in dieser Richtung gelungenen Versuch, diese Berichte 25, 740.

Eintauchrohr d f ist 145—150 mm lang; es kann bei der eingeschliffenen Glasstelle e jederzeit bequem auseinandergenommen werden. —

In der Hauptsache verfahren wir nun bei diesen Analysen, wie im Folgenden beschrieben ist: Beide Substanzen wurden abgewogen in den Apparat gebracht, mit der 6—10fachen Menge reinem zerriebenen Schwefel überschüttet und schliesslich durch Schütteln innigst damit gemischt. Alsdann leiteten wir einen durch Glycerin und gekörntes Chlорcalcium völlig getrockneten Schwefelwasserstoffstrom durch den Apparat, während wir allmählich den Schwefel schmolzen und ins Sieden brachten. Der Schwefel wirkt ersichtlich auf die Substanzen ein, und es bleibt nach dem vollständigen Vertreiben desselben ein Sulfidgemenge zurück. Unter Umständen ist die ganze Operation zu wiederholen. Nun wurde der Apparat mit einem Bromdampfentwickler inclus. den erforderlichen Vorlagen (cf. oben) verbunden und das Zinn oder das Antimon unter schwacher Erwärmung mit einem kleinen Gasflämmchen langsam abdestillirt. —

0.2453 g Bleinitrat gemischt mit 0.3214 g Zinnfolie gaben:

Analyse: Ber. Procente: PbO 67.34, met. Zinn 100.00.

Gef. » » 67.14, » » 99.78.

Nach diesem Verfahren waren wir im Stande, eine ganze Anzahl von Metalltrennungen recht genau auszuführen. Die ersten Schwierigkeiten traten aber auf, als wir metallisches Zinn in Form von gröblichen Stücken, ferner geglühte Zinnsäure u. s. f. als Analysen-Material benutzten. So ergab bei einem Versuch, wobei ein Gemisch von Bleinitrat und Zinnschnitzeln genommen worden war, die endgültige Wägung der erhaltenen Zinnsäure einen ganz geringen Procentsatz von der abgewogenen Zinn-Menge. Etwaige Verluste konnten unmöglich vorliegen, da die Apparate regelmässig vor Beginn des Versuches sorgfältigst auf ihre Dichtigkeit geprüft waren; somit musste das angewandte Zinn unter den eingehaltenen Bedingungen ungenügend sulfurirt sein. Um vor Allem diese Verhältnisse genauer kennen zu lernen, unternahmen wir zunächst die Zinn-Sulfurirung für sich allein. Die ersten Experimente mit gröblichen Zinnstückchen zeigten, dass sich das Metall bei dem einfachen Schmelzen mit Schwefel bloss äusserlich mit einer Schicht Sulfid bedeckt hatte, welche ein tieferes Eindringen des Schwefels verhinderte. Durchschnittlich waren bei mehreren Proben etwa 15 pCt. Zinn in Sulfid verwandelt. Daraufhin verwandten wir das zu sulfurirende Zinn in mit dem Messer möglichst fein zerschnittenen Schnitzeln, indess nur mit wenig günstigerem Erfolg. Erst als wir das Metall in dünnster Form, als Zinnfolie oder geraspelt, sulfurirten, erzielten wir bei mehrstündig geleiteter Schwefelschmelze eine vollständige Ueberführung in Sulfid. Nach diesen Erfahrungen wandten wir uns dem Zinnoxid zu, hoffend damit bessere Resultate zu erzielen; doch war hier der Angriff von Seiten des Schwefels ein

noch geringerer, und selbst langandauerndes Sieden mit demselben bewirkte eine nur theilweise Bildung von Zinnsulfid. Auf Grund der gewonnenen Thatsachen hin lenkten wir nun unser Augenmerk darauf, den Schwefel durch irgend einen Zusatz chemisch wirkungsfähiger zu machen, und dachten hierbei in erster Linie an Beimischungen von Phosphor, resp. von Schwefelphosphor. Es stellte sich aber sehr bald heraus, dass sich hierbei neben höchst unlöslichen Bleiverbindungen im Brom-Strom nicht vollständig zersetzbare und daher zum Theil unflüchtige Zinn-Verbindungen bildeten, weshalb wir vorläufig von einer weiteren Verfolgung dieser Reaction Abstand nahmen. Nach vielen anderen vergeblichen Versuchen in der fraglichen Richtung anden wir schliesslich in dem Jod ein ganz ausgezeichnetes Mittel zur Erreichung unseres Zweckes. Wir erzielten damit geradezu überraschende Wirkungen. Setzt man nämlich dem zur Sulfurirung bestimmten Schwefel gewisse Mengen von Jod hinzu (10—15 pCt.), so ist man mit einem derartigen Gemenge im Stande, einigermaassen zerkleinertes Zinn in kürzester Zeit vollkommen zu sulfuriren; selbst ziemlich gröbliche Metall-Schnitzel waren nach Verlauf von 10—15 Minuten durch Schmelzen mit einem Schwefel-Jodgemenge in eine schön blättrige Musivgoldmasse verwandelt, die im Brom-Strom ohne jedweden Rückstand verflüchtigt werden konnte. Mit gleicher Leichtigkeit liess sich jetzt auch Zinnsäure nach dieser Methode sulfuriren, selbst nach vorangegangenen anhaltenden Glühen derselben. Die Sulfurirung von metallischem Antimon resp. von geglühtem Antimontrioxyd ging noch glatter von statten, als wie wir es bei dem Zinn beobachteten. Auch organische Antimonylverbindungen, wie Brechweinstein etc., konnten in der Jod-Schwefel-Schmelze für die Zwecke der Analyse genügend sulfurirt werden. —

Bleinitrat gemengt mit geglühter Zinnsäure lieferten:

Analyse: Ber. Procente:  $\text{PbO}$  67.34,  $\text{SnO}_2$  100.00.

Gef.       «       » 67.14,       » 99.73.

## 270. W. Muthmann. Berichtigung.

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

In meiner Notiz über die Reindarstellung von Rubidiumsalsen<sup>1)</sup> habe ich angegeben, dass die durch Fällen einer salzsauren Cäsiumchloridlösung mit Antimontrichlorid entstehende Doppelverbindung die Formel  $\text{CsSbCl}_4$  habe. Diese Formel wurde von dem Entdecker des Körpers, Godeffroy<sup>2)</sup>, ursprünglich angegeben; später<sup>3)</sup> fand

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1019.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 376.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 8, 9.