

Schliesslich mag noch als Beweis für die Identität der Wurmsamenbase mit dem Betaïn erwähnt werden, dass sie in freiem Zustande alle Eigenschaften desselben besass und beim Schmelzen mit Aetzkali Trimethylamin entwickelte. Das daraus dargestellte Platin-salz enthielt 37.03 pCt. Platin (berechnet 36.91 pCt.).

Der Gehalt des Wurmsamens an Betaïn beträgt etwa 0.5 pCt., an Cholin annähernd 0.1 pCt.

Der oben erwähnte Bitterstoff ist nicht näher untersucht, da seine Eigenschaften keine Gewähr dafür boten, dass ein einheitlicher Körper vorlag. Nach Beseitigung eines beigemengten indifferenten Harzes stellte er eine gelbe, harzartige Masse dar von bitterem Geschmack, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Alkalien löst er sich mit purpurrother Farbe. Er wirkt auf alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung reducirend und wird, obwohl stickstofffrei, doch durch einige Alkaloidreagentien gefällt. Letztere Eigenschaft theilt er mit dem Santonin (und der Santoninsäure), dem er anscheinend auch in Bezug auf wormwidrige Wirkung an die Seite zu stellen ist. Obwohl in reinem Zustande sehr schwer löslich in Wasser, geht er doch reichlich in den heissen wässrigen Auszug des Wurmsamens über und dürfte die Wirksamkeit eines solchen wenigstens zum Theil bedingen.

Göttingen, im Mai 1893.

287. P. Jannasch: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

IV. Mittheilung¹⁾.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Meine fortgesetzten Untersuchungen über die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung zu quantitativen Fällungen haben wiederum zu einer Anzahl genauer analytischer Trennungen geführt, welche ich zunächst hier in ihrer Ausführung kurz beschreiben will.

I. Die Trennung von Blei und Silber.

Als die besten Resultate liefernd, ergab sich die folgende Vorschrift: Man löst ca. je 0.5 g der vorliegenden Metallsalze (hier die Nitrate) in 50 ccm Wasser, fügt 2 ccm starke Salpetersäure hinzu und fällt nun das Blei in der Kälte als Hyperoxydhydrat mit einem vorher bereiteten Gemisch von 15—20 ccm 2 prozentiger Wasserstoff-

¹⁾ Vergleiche die früheren Mittheilungen: Journ. f. prakt. Chem. 43, 402; ferner diese Berichte 24, 3204 und 3945.

superoxydlösung und 15 ccm concentrirtem Ammoniak, worauf noch weitere 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoncarbonat hinzugefügt werden. Unter öfterem Umrühren wartet man nun etwa zehn Minuten, ehe man den flockigen, braungelben Niederschlag abfiltrirt, 3—4 mal mit ammoniakalischem Wasser und am Ende nur mit Wasser auswäscht, bis ein auf einem Platintiegeldeckel verdampfter Filtrattropfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Zu beachten ist, dass alle Operationen in der Kälte geschehen müssen und dass man das Ammoncarbonat erst nach der Ausfällung des Bleis mit Wasserstoffsuperoxyd zufügt. Ein Gemisch für sich von Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak und Ammoncarbonat giebt keinen gefärbten, sondern nur einen weissen, trübe durch das Filter laufenden Niederschlag.

Alles Saugen beim Abfiltriren und Auswaschen der Niederschläge ist mehr schädlich als von Nutzen, aber der Gebrauch ausgesucht guter quantitativer Trichter mit sehr langen und möglichst gleichmässig engen Tropfröhren, welche sich stets mit der Flüssigkeit gefüllt erhalten, nicht genug zu empfehlen.

Bei den allerersten Trennungen löste ich den gesammelten Bleiniederschlag in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol wieder auf, um sodann das Blei nach dem Abfiltriren als Bleisulfat zu fällen und zur Wägung zu bringen. Später gelang es mir, das Blei direct als Oxyd zu wägen, was sich weitaus einfacher gestaltet. Die ersten derartigen Wägungen wurden in einem Porzellantiegel vorgenommen. Im Anfang lieferten diese Bestimmungen ein um 0.5—1 pCt. zu hohes Resultat in Folge von Verunreinigungen an Kieselsäure und Baryumsulfat aus dem käuflichen Wasserstoffsuperoxyd¹⁾; geben doch mitunter die Handelspräparate flockige Niederschläge beim einfachen Vermischen derselben mit Ammoniak. Um diese und andere ähnliche Analysenfehler sicher nachweisen resp. im gegebenen Falle leicht reguliren zu können, verasche ich jetzt die erhaltenen Niederschläge direct in einem Platintiegel, da die Oxyde der Schwermetalle beim Glühen die Porzellantiegel viel zu stark angreifen, um nachher noch eine quantitative Prüfung und Weiterverarbeitung der Fällungen zulässig erscheinen zu lassen. Das von mir ausprobirte Veraschungsverfahren wird, wie im Folgenden beschrieben, ausgeführt: Man giebt das Filter mit Niederschlag noch feucht in den Platintiegel, und zwar so, dass es möglichst dicht auf dem Boden desselben zu liegen kommt, und erhitzt nun den offenen Tiegel allmählich bis zum Verkohlen und Verglimmen der Papiermasse in einem aus Nickelmetall verfertigten kleinen, becherförmigen Luftbade von 7.5 cm Tiefe, 5 cm unterem und 7.5 cm oberem Durchmesser, in dessen oberem Theile 27—30 mm vom

¹⁾ Das zu verwendende Präparat muss frei sein von Baryumsalzen, Schwefelsäure, Kieselsäure, Thonerde etc.

Rande entfernt ein Dreieck aus Nickel- oder Platindraht befestigt ist, das Ganze getragen von einem hochbeinigen eisernen Dreifuss. Vermittelst eines wirksamen Dreibrenners lässt sich unter allmählich zweckmässiger Steigerung der Hitze das Filter vollkommen gefahrlos für den Tiegel veraschen. Bleiben geringe Antheile unverbrannter Kohle zurück, so verglühen dieselben leicht beim Zuleiten von trocknem Sauerstoffgas, ja unmittelbar, wenn man sie hierbei mit einer glühenden Platinspirale vorübergehend berührt. Man kann jetzt schon nach dem Erkalten des Tiegels eine vorläufige Wägung vornehmen, worauf man das gewogene Oxyd mit starker Salpetersäure eben überschüttet, die nötige Menge heißes Wasser zufügt und unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade eintrocknet, den Trockenrückstand von Neuem im Nickelbecher erhitzt, bis zur Vertreibung der meisten Salpetersäure, und am Ende die vollständige Zersetzung des Bleinitrats durch vorsichtiges Erhitzen des bedeckten Tiegels über der freien Flamme bewirkt. Jetzt darf man ohne jedes Bedenken für den Platintiegel das restirende Bleioxyd mit einer etwas über zollhohen Flamme glühen und schmelzen. Etwa vorhandene Beimischungen an Kieselsäure u. s. f. können nun ermittelt und durch Sonderwägung bestimmt werden.

Das ammoniakalische Filtrat des durch Wasserstoffsuperoxyd ausgefällten Bleis wird zunächst in einer geräumigen Berliner Porzellanschale concentrirt bis zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, dann einige Zeit, nach Zusatz überschüssiger Salpetersäure, erhitzt und durch ein nasses Filter gegossen. Fast regelmässig beobachtet man nämlich in der salpetersauren Flüssigkeit das Vorhandensein geringer Mengen unlöslicher Silberverbindungen, die man durch eine successive Behandlung des Filters mit Ammoniak, kochendem Wasser und heißer verdünnter Salpetersäure wieder mit dem Filtrat vereinigt. Das Silber wird schliesslich in der üblichen Art gefällt und bestimmt.

Fällt man das Blei nur mit einem Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, so verbleibt durchschnittlich ein halbes Procent Blei gelöst. Gleich vorteilhaft wie das Ammoncarbonat scheint auch ein bestimmter Zusatz von Ammonsulfat zu wirken, weshalb man in schwefelsaurer Lösung durch blosse Wasserstoffsuperoxydfällung richtige Resultate erzielen kann. Nachtheilig ist die Anwendung eines zu schwachen, vielleicht nur halbprozentigen Präparates, wie nicht minder ein zu reichlicher Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, während die erforderliche Ammoniakmenge weniger subtil bemessen zu werden braucht.

Das Silber stimmte fast unter allen Verhältnissen, und erwiesen sich die Chlorsilber-Filtrate stets als bleifrei. Ebenso enthielten ihrerseits die gewogenen Bleiverbindungen keine Verunreinigungen an Silber.

1. 0.5354 g $\text{AgNO}_3 + 0.5638 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ gaben:

Analyse: Ber. Procente: Ag 63.50, PbO 67.34.
Gef. » » 63.61, » 67.11.

2. 0.6026 g $\text{AgNO}_3 + 0.5806 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ gaben:

Analyse: Procente Ag 63.31, PbO 67.05.

Mit der Ausarbeitung analoger, höchst einfacher Trennungen des Bleis und Wismuths von Zink, Nickel, Kobalt und Chrom, sowie dieser Schwefelwasserstoffmetalle vom Kupfer u. s. w. ist gegenwärtig eine Anzahl meiner Schüler noch beschäftigt.

II. Die Trennung von Silber und Wismuth.

Die Fällung des Wismuths geschah analog wie diejenige des Bleis bei seiner Trennung vom Silber. Als Ausgangsmaterial dienten mir wieder die Nitrate der beiden Metalle, welche unter Zusatz von 2 ccm concentrirter Salpetersäure in 50 ccm Wasser gelöst wurden, worauf ich die Fällung kalt mit einem Gemisch von 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd (2prozentig) und 15 ccm starkem Ammoniak bewirkte. Ein nachträglicher Zusatz von Ammoncarbonat erwies sich hier nicht als nothwendig, da in der Flüssigkeit kein Wismuth gelöst blieb. Die weitere Behandlung des hellgelblich gefärbten Niederschlags von Wismuthhyperoxydhydrat, das Auswaschen desselben u. s. w. erfolgt genau so, wie ich es weiter oben bei der Trennung von Blei und Silber angegeben habe. Was nun die schliessliche Wägung des Wismuths betrifft, so ist weder die directe Veraschung des erhaltenen Niederschlags in einem Porzellantiegel, noch die Wiederauflösung desselben zur endgültigen Fällung des Metalles mit Ammoncarbonat u. s. w. anzurathen, sondern auch hier wieder meine oben ausführlich mitgetheilte Veraschungs-Methode im Platintiegel entschieden rationeller und bei Weitem schneller ausführbar. Nach der betreffenden Veraschung im Sauerstoffstrome genügt sogar meistens das blosse Erhitzen des restirenden Sesquioxydes (homogenes Aussehen desselben vorausgesetzt) über der freien Flamme bis zur Gewichtsconstanz. Vollkommen sichere Resultate gewährt die schliessliche Behandlung des veraschten Niederschlags mit Salpetersäure.

1. 0.5416 g $\text{AgNO}_3 + 0.5232 \text{ g } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ gaben:

Analyse: Ber. Procente: Ag 63.50, Bi_2O_3 48.02.
Gef. » » 63.50, » 48.33.

2. 0.5680 g $\text{AgNO}_3 + 0.5534 \text{ g } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ gaben:

Analyse: Procente Ag 63.56, Bi_2O_3 47.84.