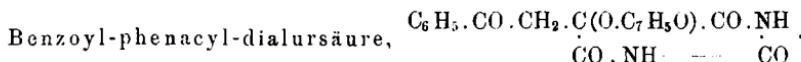


Rechteckige Prismen, welche von  $181^{\circ}$  an sintern, und bei  $194^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen. Im Vakuum getrocknet.

0.1991 g Sbst.: 13 ccm N ( $24^{\circ}$ , 761 mm). — 0.1701 g Sbst.: 0.0826 g Ag Br.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. N 7.31, Br 20.89.

Gef. » 7.51, » 20.72.



Aus Phenacyldialursäure, Benzoesäureanhydrid und Monohydrat. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei  $252^{\circ}$ . Bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

0.2199 g Sbst.: 0.5027 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1908 g Sbst.: 12.8 ccm N ( $24^{\circ}$ , 761 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. C 62.29, H 3.82, N 7.65.

Gef. » 62.35, » 3.93, » 7.44.

Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Aceton.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

## 200. G. Panajotow: Zur Trennung des Antimons und Zinns.

(Eingegangen am 29. März 1909.)

Die Trennung des Antimons und Zinns gehört zu den mißlichsten Arbeiten der analytischen Chemie. Die bis jetzt bekannten neueren Methoden zur Trennung dieser Metalle sind die von F. W. Clarke, modifiziert von F. Henz<sup>1)</sup>, von Vortmann und Metzl<sup>2)</sup> und die von A. Czerwek<sup>3)</sup>. Von diesen Methoden ist die von Vortmann und Metzl die einfachste und gibt brauchbare Resultate.

Ich will aber hier die Aufmerksamkeit auf die Tatsache richten, daß das Löslichkeitsverhältnis der Sulfide des Antimons und Zinns in Salzsäure zur Trennung dieser beiden Metalle ausgenützt werden kann,

<sup>1)</sup> Treadwell, Analyt. Chemie 4. Aufl. Bd. II. S. 180.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie **44**, 525 [1905].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie **45**, 505 [1906].

da die Löslichkeit dieser Sulfide im hohen Maße vom Salzsäuregehalt der Flüssigkeit abhängig ist. Das Antimonsulfid löst sich vollständig in stärkerer Salzsäure beim Erhitzen, und das Zinnsulfid löst sich in verdünnterer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Trifft man die richtige Konzentration der Salzsäure, so kann man bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff aus Salzsäurelösung die beiden Metalle trennen.

In dieser Richtung angestellte Versuche haben ergeben, daß das Antimon aus 15-prozentiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoff quantitativ als Sulfid ausfällt, das Zinn aber bei derselben Salzsäure-Konzentration mit Schwefelwasserstoff keine Fällung gibt.

Zum Beweis, daß das Antimon aus 15-prozentiger Salzsäure durch Schwefelwasserstoff quantitativ ausfällt, sind einige Antimon-Bestimmungen in der Lösung von Brechweinstein ausgeführt worden. Das Antimon wurde vorher jodometrisch bestimmt.

Die Versuche wurden so ausgeführt: Aus einer geeichten Bürette ließ man einige ccm Brechweinsteinlösung in ein Becherglas fließen; dann wurde so viel konzentrierte Salzsäure zugefügt, daß die Lösung ungefähr 15% Salzsäure enthielt; hierauf wurde in die Lösung 30 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das gebildete Antimontrisulfid wurde sofort durch einen bei 110° getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel mit Hilfe der Saugpumpe filtriert und zuerst mit ungefähr 50 ccm mit Schwefelwasserstoff gesättigter 15-prozentiger Salzsäure und dann mit Schwefelwasserstoff-gesättigtem Wasser gewaschen, bis der Chlorwasserstoff völlig entfernt war. Das Filtrat war vollständig klar.

Der Niederschlag wurde in Ermangelung eines Trockenofens von Paul, modifiziert von Henz, nach dem Vorschlag von Vortmann und Metzl dreimal mit Alkohol, hierauf mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, dann mit Schwefelkohlenstoff, hierauf wieder mit Alkohol und zuletzt mit Äther ausgewaschen, 30 Minuten bei 110° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Im Folgenden sind einige Resultate angegeben, die nach dieser vereinfachten Methode erhalten wurden:

Aug. 0.1262. 0.1262, 0.1262, 0.0946. 0.0630 g Sb.  
Gef. 0.1269, 0.1262, 0.1262. 0.0951, 0.0328 » »

Das durchschnittliche Resultat der obigen Analysen ist recht befriedigend.

Das bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung des Antimons und Zinns in 15-prozentiger Salzsäure gefallene Antimontrisulfid enthält stets kleine Mengen von Zinnsulfid; aber bei 50—60° fällt das Antimon-

trisulfid frei von Zinn und bildet einen zinnoberroten, dichten und gut filtrierenden Niederschlag. Das Verhalten des Antimontrisulfids und des Zinnsulfids bei 50—60° in 15-prozentiger Salzsäure kann man mit gutem Erfolg als neue Methode zur Trennung der beiden Metalle anwenden.

Zur Prüfung dieser Methode habe ich die Versuche folgendermaßen angestellt.

Ich mischte in einem Becherglase aus einer geeichten Bürette eine wäßrige Lösung von Brechweinstein, deren Antimongehalt vorher jodometrisch bestimmt war, mit 15-prozentiger Salzsäurelösung von Stannisalz, deren Zinngehalt nach Löwenthal<sup>1)</sup> bestimmt war; dann setzte ich so viel konzentrierte Salzsäure zu, daß die Lösung circa 15% Salzsäure enthielt. Das Becherglas mit der Lösung, in welche ein Thermometer eintauchte, wurde auf ein Wasserbad gestellt; dann wurde bei 50—60° während 30 Minuten ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Zuerst entstand eine gelbe Fällung, aber bald begann das Antimontrisulfid sich zinnoberrot zu färben und fiel rasch zu Boden. Nachher wurde das Becherglas vom Wasserbade weggenommen, unter 30° abgekühlt und noch durch 10 Minuten ein sehr gemäßigter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Der Niederschlag fiel zu Boden, und die Lösung wurde vollständig klar. Der Niederschlag wurde rasch durch einen bei 110° getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel mit Hilfe der Saugpumpe filtriert und sofort mit 50 ccm einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten 15-prozentigen Salzsäure ausgewaschen, bis das Zinn entfernt war. Das Filtrat ist ganz klar und dient zur Bestimmung des Zinns. Der Niederschlag von Antimontrisulfid wurde weiter mit Schwefelwasserstoff-gesättigtem Wasser ausgewaschen, bis der Chlorwasserstoff völlig entfernt war; dann wurde er nach einander noch mit Alkohol, mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, mit Schwefelkohlenstoff, mit Alkohol und mit Äther ausgewaschen; bei 110° wurde er getrocknet und nach Erkalten im Exsiccator gewogen.

Zur Bestimmung des Zinns wurde das Filtrat vom Antimontrisulfid mit Ammoniak zum Teil neutralisiert, mit Wasser verdünnt und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das erhaltene Zinnsulfid lässt sich sehr gut filtrieren.

Die Resultate sind nach dieser Methode vollständig unabhängig von dem Gehalt der Lösung an beiden Metallen.

Im Folgenden sind einige Beleganalysen angegeben:

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 56, 366 [1858].

Angewandt		Erhalten	
Antimon g	Zinn g	Antimon g	Zinn g
0.0616	0.1292	0.0618	0.1290
0.0616	0.1938	0.0619	0.1950
0.0924	0.1292	0.0924	0.1292
0.1232	0.0523	0.1230	0.0525
0.1232	0.1292	0.1231	0.1281
0.1238	0.2584	0.1240	0.2586
0.1232	0.1938	0.1230	0.1942

Das durchschnittliche Resultat von diesen Bestimmungen ist ganz zufriedenstellend.

Der Vorteil dieser Methode vor den bis jetzt bekannten Methoden besteht darin, daß sie sehr einfach und schnell ausführbar ist; sie kann in allen Fällen, wo das Antimon als Trioxyd in Lösung ist, angewendet werden. Sie kann auch bei der Trennung des Arsen von Antimon und Zinn nach der Methode von F. Nehr<sup>1)</sup> oder von W. R. Lang und C. M. Carson<sup>2)</sup> angewendet werden.

Sofia (Bulgarien). Chem. Laboratorium der Stadt Sofia.

## 201. M. H. Palomaa: Über die Darstellung der Ätherester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität (Helsingfors.)]

(Eingegangen am 9. März 1909.)

Die Methode der Ätherester-Gewinnung aus den halogenierten Carbonsäureestern vermittels der Natriumalkylate ist von mehreren Forschern benutzt worden, in größter Ausdehnung zuerst von den Schülern L. Meyers, Schreiner<sup>3)</sup> und Fölsing<sup>4)</sup>. Schreiner hat die von ihm in großer Zahl dargestellten Ätherester in Bezug auf die Siedepunkte und spezifischen Gewichte näher untersucht. Fölsing wiederholte die Darstellung eines Teils der Ätherester; er fand die Siedepunktsangaben von Schreiner um mehrere Grade zu hoch. Dadurch veranlaßt, hat L. Meyer<sup>5)</sup> die Darstellung einiger Ätherester nach derselben Methode mehrfach wiederholen lassen, immer aber wurden die niedrigeren Siedepunkte gefunden.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie **32**, 45 [1893].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chemie **46**, 605 [1907].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **197**, 1 ff. [1879]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **17**, 484, 486 [1884].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **17**, 486 [1884].