

294. Richard Berg und Otto Wurm¹⁾: Über die Salze der Halogenosäuren des Cadmiums und Wismuts mit organischen Basen und ihre analytische Verwendung (I. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 20. Juni 1927.)

Die organischen Basen wie Äthylendiamin, Pyridin und Chinolin bilden bekanntlich mit Metallhalogeniden (Chloriden, Bromiden, Jodiden und Rhodaniden) den Metallammoniakaten ähnlich zusammengesetzte, zum Teil durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Einlagerungsverbindungen von der allgemeinen Formel $(\text{Me.Org.Base})_m\text{X}_n$, wobei X Halogen bzw. Rhodan-Ion ist²⁾.

Diese Komplexe werden durch Säuren zersetzt. Dagegen liefern α - bzw. β -Naphthochinolin in stark Mineralsaurer Lösung in Gegenwart von Halogen-Ionen mit einer beschränkten Anzahl von Metallen schwerlösliche Niederschläge, welche nicht dem obigen Typus angehören, sondern die metall-halogenwasserstoffsäuren Salze des α - oder β -Naphthochinolin darstellen. Einige von diesen können dank ihrer Schwerlöslichkeit analytische Verwendung finden. Die Beständigkeit und Schwerlöslichkeit dieser metall-halogenwasserstoffsäuren Salze nimmt in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod und Rhodan zu. Quecksilber, Wismut, Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Uran und (dreiwert.) Eisen werden in schwefel- bzw. salpetersaurer Lösung als schwerlösliche, rhodanwasserstoffsäure Salze des Naphthochinolins gefällt. In Gegenwart von Chlor-Ionen wird nur Quecksilber und Wismut in brom- und jodhaltigen Lösungen, außer diesen noch das Cadmium als cadmium-jodwasserstoffsäures Naphthochinolin von der Zusammensetzung: $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_2, \text{H}_2[\text{CdJ}_4]$ abgeschieden.

Die Schwerlöslichkeit dieser Cadmiumverbindung gestattet noch die Abscheidung von 1 Tl. Cadmium in 560000 Tln. verd. Schwefelsäure und bietet die Möglichkeit der Bestimmung, sowie der Trennung des Cadmiums von einer ganzen Anzahl von Metallen.

Die dem Naphthochinolin analog zusammengesetzten, analytisch verwendbaren Salze der Halogenmetallwasserstoffsäuren liefern auch die Oxychinoline. So werden in stark Mineralsaurer Lösung in Gegenwart von Jod- und Brom-Ionen nur Quecksilber und Wismut durch Oxychinolin als schwerlösliche Niederschläge gefällt. Die Fällung des dem Wismut nahe verwandten Antimons wird bereits durch die Anwesenheit von Weinsäure verhindert. Die Stellung der Hydroxylgruppe im Benzol-Kern des Chinolins ist ohne nennenswerten Einfluß auf die Beständigkeit und Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen. Daher wurde das leicht zugängliche *o*-Oxychinolin vorgezogen³⁾.

Das *o*-Oxychinolin-Salz der Wismut-jodwasserstoffsäure, das in Mineralsaurer Lösung in Gegenwart überschüssiger Jod-Ionen als schwer-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von O. Wurm, Königsberg i. Pr. [1926].

²⁾ G. Malatesta und A. Germain, Ztschr. analyt. Chem. **54**, 373 [1915]; S. Kragen, Monatsh. Chem. **37**, 391 [1916]; G. Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **1**, 314, 352, 361, 483 [1922].

³⁾ Bezugsquelle für analysenreines *o*-Oxychinolin: Vanillin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg-Billbrook.

löslicher Niederschlag ausfällt, hat die Zusammensetzung (C_9H_7ON) , $H[BiJ_4]$. Die Empfindlichkeit der Fällungsreaktion schwankt je nach der Zeitdauer zwischen 1:700000 bis 1:1400000. Diese Fällungsreaktion des Wismuts eignet sich ausgezeichnet zum Nachweis desselben, sowie zu dessen Bestimmung und Trennung von sämtlichen Metallen, abgesehen von denen, die schwerlösliche Metallhalogenide bilden, wie Silber, Blei und Thallium, sowie schwerlösliche Komplexe, wie des Quecksilbers. Das ebenfalls untersuchte 5,8-Chinolinchinon-dioxim liefert mit Metallhalogeniden ebenfalls teils innere, den Ammoniakaten, teils den Halogenwasserstoffsäuren ähnlich zusammengesetzte Komplexverbindungen, von denen die des Kupfers (zweiwert.) als spezifisch für dessen Nachweis und Bestimmung gefunden wurde. Diese besitzt in ihrer Zusammensetzung eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von F. Paneth und E. Thilo⁴⁾ beschriebenen Diacetyl-dioxim-Kupferchlorid. Die Cupriverbindung dürfte nach den bisherigen Untersuchungen folgendermaßen zu formulieren sein: $Cu(O.N:C_9H_5N:N.OH)_2$ ⁵⁾.

Die Abscheidung des Cadmiums und Wismuts in Form ihrer metallhalogenwasserstoffsäuren Salze des Naphtho-chinolins bzw. o-Oxy-chinolins ist aus dem Grunde besonders vorteilhaft, weil sich in diesen Komplexen das Jod auf jodometrischem Wege maßanalytisch bestimmen läßt. Dank der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen und ihres geringen Metall-Gehaltes lassen sich auf diesem Wege noch solch minimale Mengen an Metall bestimmen, die nach den bisherigen Methoden nur auf colorimetrischem Wege annähernd bestimmbar waren.

Die maßanalytische Bestimmung des Jods in den isolierten Komplexen geschieht am zweckmäßigsten nach der Jodcyan-Methode⁶⁾ oder nach der neuerdings von R. Berg⁷⁾ angegebenen Jod-aceton-Methode mit Jodat-Lösung.

Beschreibung der Versuche.

I. Das cadmium-jodwasserstoffsäure Naphthochinolin und seine analytische Verwendung.

Das als weißer, krystalliner Niederschlag ausfallende cadmium-jodwasserstoffsäure Naphthochinolin, $(C_{13}H_9N)_2$, $H_2[CdJ_4]$ ⁸⁾, ist in verd. Schwefel- und Salpetersäure schwer, in Salzsäure dagegen leicht löslich. Durch Basen wird es leicht zersetzt. Organische Lösungsmittel, wie Ketone und Pyridin, lösen die Cadmiumverbindung leicht; schwerer löslich ist sie in Alkoholen, unlöslich in Äther und Benzol. Sie kann auf 130° ohne Zersetzung erhitzt werden.

0.0094 mg Cadmium geben in 1 cem $n/_{10}$ -Schwefelsäure auf Zusatz von 2 cem einer 1-proz. schwefelsauren Naphthochinolin-Lösung (diese ist in Bezug auf ihre Schwefelsäure-Konzentration $n/_{5}$) und 2 cem $n/_{10}$ -KJ-Lösung einen auf der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegenden Niederschlag. Die Empfindlichkeit ist demnach 1:532000. Die Gegenwart von Chlor-Ionen ruft eine Herabsetzung der Empfindlichkeit der Reaktion

4) Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 196 [1925].

5) Die Untersuchungen über die in ihrem Aussehen und chemischen Verhalten ähnliche Cuproverbindung des Chinolinchinon-dioxims sind noch nicht abgeschlossen.

6) R. Lang, Ztschr. anorgan. Chem. **122**, 332 [1922].

7) R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 342 [1926].

8) Die Ermittlung der Zusammensetzung nebst Beleganalysen ist aus der zitierten Dissertation von O. Wurm, Königsberg i. Pr. [1926], zu ersehen.

hervor. So konnten unter denselben Verhältnissen, aber bei Anwesenheit von 0.15 g NaCl, nur 0.000141 g Cadmium in 5 ccm $n/_{10}$ -H₂SO₄ nachgewiesen werden. Dieses entspricht dem Verhältnis von 1 : 355000.

Ausführung der Cadmium-Bestimmung.

Verwendet wurde eine Lösung, die 0.831 mg Cadmium im ccm in 0.3-*n*. Schwefelsäure-Konzentration enthielt. Gemessene Mengen der schwefelsauren Cadmiumsulfat-Lösung werden mit 50 ccm 2-*n*. H₂SO₄ und 50 ccm einer 10-proz. Natriumtartrat-Lösung versetzt. Die Gegenwart von Tartrat bewirkt keine Störung der Cadmium-Fällung, was bei Anwesenheit von leicht hydrolysierbaren Metallsalzen von Bedeutung ist. Alsdann wird mit einer ausreichenden Menge einer 2.5-proz. β -Naphthochinolin-Lösung versetzt, die durch Lösen von Naphthochinolin in $n/_{2}$ -H₂SO₄ hergestellt war, einige Tropfen einer verd. Lösung von schwefliger Säure hinzugefügt und das Cadmium durch Zusatz einer genügenden Menge ca. $n/_{5}$ -KJ gefällt. Gesamtvolumen ca. 150 ccm.

Der so gefällte Niederschlag wird nach 15–20 Min. filtriert, möglichst trocken gesogen und mit einem frisch bereiteten Waschwasser folgender Zusammensetzung gewaschen: 10 ccm der bereits genannten 2.5-proz. schwefelsauren Naphthochinolin-Lösung werden mit destilliertem Wasser auf 90 ccm verdünnt und 10 ccm $n/_{5}$ -KJ hinzugefügt. Die Cadmiumverbindung ist, wie Versuche zeigten, in einer so zusammengesetzten Mischung praktisch unlöslich. Zu beachten ist, daß beim Waschen die ersten 2–3-mal noch 2–3 ccm $n/_{5}$ -KJ zu dem Wasser hinzugefügt werden müssen, um die dem Niederschlag anhaftende Säure zum größten Teil zu entfernen, da die Unlöslichkeit der Cadmiumverbindung in dem Waschwasser sich nur auf die in diesem vorhandene Säure-Konzentration bezieht.

Der abermals trocken gesogene Niederschlag wird durch Zusatz von 20 ccm 2-*n*. NaOH oder (NH₄)OH zersetzt, nach dem Ansäuern mit Schwefel- oder Salzsäure auf eine ca. 5% Säure-Konzentration gebracht und entweder nach der Cyanid-Methode⁹⁾ oder Aceton-Methode¹⁰⁾ mit $n/_{10}$ -Kaliumjodat-Lösung titriert. 1 ccm $n/_{10}$ -Kaliumjodat-Lösung entspricht 0.9366 mg Cd. Tabelle I zeigt einige nach dieser Methode ausgeführte Bestimmungen.

Tabelle I.

| Angewandt Cadmium mg | Verbrauch an $n/_{10}$ -KJ O ₃ -Lsg. ccm 1 ccm = 0.9366 mg Cd | Gefunden Cadmium mg | Differenz in mg |
|----------------------------|--|---------------------------|--------------------|
| 26.18 | 28.05 | 26.27 | + 0.09 |
| 17.04 | 17.95 | 16.81 | — 0.23 |
| 9.56 | 10.40 | 9.74 | + 0.18 |
| 8.31 | 9.05 | 8.48 | + 0.17 |
| 7.06 | 7.40 | 6.93 | — 0.13 |
| 5.82 | 6.30 | 5.90 | — 0.08 |

Trennung des Cadmiums von anderen Metallen.

A. Cadmium-Zink-Trennung: Die Bestimmung des Cadmiums in Gegenwart von Zink ist analytisch wichtig, insbesondere in Fällen, in denen

⁹⁾ R. Lang, Ztschr. anorgan. Chem. **122**, 332 [1922].

¹⁰⁾ R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 342 [1926].

geringe Mengen des ersteren in Gegenwart großer Zinkmengen vorliegen. Die Fällung des Cadmiums in Anwesenheit von Zink geschieht in der oben angegebenen Weise. In dem Filtrate der Cadmium-Fällung wird das Zink nach der Methode von R. Berg¹¹⁾ durch Fällung mit *o*-Oxy-chinolin bestimmt. Die übrigen Zink-Bestimmungsmethoden versagen, da das überschüssige Naphthochinolin das Zink als Komplex in Lösung hält. Da die Zink-Fällung mit *o*-Oxy-chinolin in essigsaurer Lösung erfolgt, muß die Mineralsäure vorher durch Ammoniak abgestumpft werden. Das sich hier abscheidende Naphthochinolin ist durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure in Lösung zu bringen.

Tabelle II.

| Angewandt mg | | Verbrauch an ccm $n/10$ - KJO ₃ -Lsg. | Gewogen mg ZnO | Gefunden mg | | Differenz in mg für | |
|-----------------|--------|---|----------------------|----------------|--------|------------------------|--------|
| Cd | Zn | | | Cd | Zn | Cd | Zn |
| 41.55 | 56.90 | 44.40 | 71.0 | 41.59 | 57.04 | — 0.04 | + 0.19 |
| 24.93 | 68.28 | 26.55 | 84.7 | 24.87 | 68.05 | — 0.06 | — 0.23 |
| 13.30 | 102.42 | 14.00 | 127.2 | 13.11 | 102.19 | — 0.19 | — 0.23 |
| 7.48 | 125.18 | 7.90 | 157.2 | 7.40 | 126.29 | — 0.08 | + 1.11 |
| 3.32 | 136.56 | 3.50 | 170.0 | 3.28 | 136.58 | — 0.04 | + 0.02 |
| 1.25 | 147.94 | 1.30 | 184.2 | 1.22 | 147.99 | — 0.02 | + 0.05 |

Die Genauigkeit der vorliegenden Methode zur Bestimmung geringer Mengen Cadmiums selbst in Gegenwart recht großer Zink-Mengen zeigt Tabelle III.

Tabelle III.

| Angewandt Cd in mg | Gefällt in Gegenwart von Zn in g | Verbrauch an ccm $n/10$ - KJO ₃ -Lsg. | Gef. Cd mg | Differenz in mg |
|-----------------------|--|--|---------------|--------------------|
| 15.37 | 1.0 | 16.30 | 15.27 | — 0.10 |
| 8.31 | 2.0 | 9.10 | 8.52 | + 0.21 |
| 2.91 | 3.0 | 3.20 | 3.00 | + 0.09 |
| 2.07 | 4.0 | 2.50 | 2.34 | + 0.27 |

B. Trennung des Cadmiums von den Metallen der Schwefel-ammonium-Gruppe.

Die folgenden Trennungen wurden genau so ausgeführt wie die obigen, aber in Gegenwart von je 0.3—0.4 g der Metalle Co, Ni, Mn, Fe'', Cr''', Zn, Al und Mg, die sämtlich als Sulfate verwandt wurden.

Tabelle IV.

| Angewandt Cd mg | Verbrauch an ccm $n/10$ -KJO ₃ -Lsg. | Gefunden Cd mg | Differenz in mg |
|--------------------|--|-------------------|-----------------|
| 40.30 | 43.00 | 40.26 | — 0.04 |
| 20.78 | 22.50 | 21.07 | + 0.29 |
| 6.65 | 7.20 | 6.74 | + 0.09 |
| 2.29 | 2.40 | 2.25 | — 0.04 |
| 0.83 | 0.95 | 0.89 | + 0.06 |

¹¹⁾ R. Berg, Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 178 [1927]; s. a. Ztschr. analyt. Chem. **71**, 171 [1927].

C. Trennungen des Cadmiums von Zinn und Antimon.

Verwendet wurden Zinnchlorür bzw. Zinnchlorid, sowie Antimon in Form von Kalium-antimonyltartrat. Die Trennungen wurden in derselben Säure-Konzentration wie oben ausgeführt und zur Verhinderung der Hydrolyse mit der doppelten Menge Natriumtartrat bzw. Ammoniumoxalat nach dem Prinzip der Clark'schen Schwefelwasserstoff-Trennung versetzt. Zur Fällung des Cadmiums wurde eine 10-proz. Jodkalium-Lösung verwandt. Nach dem Filtrieren wurden die Niederschläge mit einem Waschwasser 3–4-mal vorgewaschen, das folgende Zusammensetzung hatte: 10 ccm der zur Fällung benutzten 2.5-proz. schwefelsauren β -Naphthochinolin-Lösung werden mit 50 ccm 2-n. H_2SO_4 , 50 ccm 10-proz. Natriumtartrat-Lösung und 20 ccm $n/5$ -KJ versetzt. Darauf wurde mit dem bereits beschriebenen Waschwasser (s. Cadmium-Bestimmung) gewaschen.

Wie aus Tabelle V hervorgeht, macht sich hier der störende Einfluß größerer Mengen Zinnsalz bemerkbar. Dieser ist jedoch nicht auf das Zinn selbst zurückzuführen, sondern auf die an Zinn gebundenen Chlor-Ionen, deren Gegenwart, wie bereits bei der Empfindlichkeits-Bestimmung festgestellt wurde, diese bedeutend herabsetzt. Es ergibt sich demnach, daß, falls die Salzsäure bei der Trennung möglichst ausgeschaltet wird, eine genaue Bestimmung des Cadmiums bei Anwesenheit von Zinn möglich ist.

Tabelle V.

| Angewandt mg Cd | Verbrauch an ccm $n/10$ - KJO_3 -Lsg. | Gefunden mg Cd | Differenz in mg | Gefällt in Gegenwart von | | |
|--------------------|---|-------------------|--------------------|-----------------------------|------|------|
| | | | | Sn | in g | Sb |
| 36.56 | 39.20 | 36.71 | + 0.15 | 0.03 | | 0.04 |
| 22.44 | 22.60 | 21.17 | — 1.28 | 1.5 | | — |
| 14.54 | 16.15 | 15.13 | + 0.59 | — | | 0.35 |
| 14.13 | 14.95 | 14.00 | — 0.13 | 0.3 | | 0.4 |
| 13.30 | 14.35 | 13.44 | + 0.14 | 0.15 | | — |
| 5.82 | 6.10 | 5.71 | — 0.11 | 0.03 | | 0.04 |

II. Das wismut-jodwasserstoffsäure *o*-Oxy-chinolin und seine analytische Verwendung.

Das in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure in salpeter- oder schwefelsaurer Lösung mit *o*-Oxy-chinolin gefällte wismut-jodwasserstoffsäure *o*-Oxy-chinolin bildet eine prächtig feurigrote, schwerlösliche Verbindung von folgender Zusammensetzung¹²⁾: $(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})$, $\text{H}[\text{BiJ}_4]$.

0.0108 mg Wismut in 4 ccm $n/10$ -Schwefelsäure geben auf Zusatz von 2 ccm einer 1-proz. schwefelsauren *o*-Oxy-chinolin-Lösung und 2 ccm $n/10$ -Jodkalium-Lösung einen nach 2 Min. noch wahrnehmbaren Niederschlag. Hieraus ergibt sich die Empfindlichkeit der Fällung wie 1 : 764 000; 0.0036 mg Wismut lassen sich unter denselben Verhältnissen nach mehrstündigem Stehen des Reaktionsgemisches noch nachweisen, Fällungs-Empfindlichkeit: 1 : 1 400 000. Die Gegenwart von Chlor-Ionen zeigt eine Verminderung der Empfindlichkeit. Unter den obigen Bedingungen konnten bei Zusatz von 0.15 g Chlor-natrium nur 0.0154 mg Wismut nach 2 Min. nachgewiesen werden.

Ausführung der Wismut-Bestimmung.

Zu einer kalten, schwach schwefelsauren oder salpetersauren Wismut-Lösung wird ein Überschuß einer 5-proz. *o*-Oxy-chinolin-Lösung in $n/5$ -

¹²⁾ Die ausführliche Beschreibung der Ermittlung der Zusammensetzung ist in der bereits zitierten Inaugural-Dissertation des Hrn. Dr. O. Wurm, Königsberg i. Pr. 1927, enthalten.

Schwefelsäure zugesetzt und ca. $n/_{10}$ -Jodkalium-Lösung so lange zugetropft, bis der entstehende Niederschlag des wismut-jodwasserstoffsäuren Oxychinolins sich zusammenballt. Darauf wird sofort filtriert (Asbest-Gooch-Tiegel oder Papierfilter) und mit Waschwasser folgender Zusammensetzung gewaschen: 50 ccm 2-n. Schwefelsäure, 25 ccm $n/_{10}$ -Jodkalium-Lösung und 1.8 g o-Oxy-chinolin, mit einer Messerspitze Hydrazin-Sulfat zu 1 l aufgefüllt. Der gewaschene und abgesogene Niederschlag wird nach dem Auflösen in 10-proz. Salzsäure mit Kaliumjodat-Lösung titriert. 1 ccm $n/_{10}$ -Kaliumjodat-Lösung entspricht 0.0017417 g Wismut.

Da bereits gravimetrische und maßanalytische Methoden zur Bestimmung größerer, sowie colorimetrische zur Bestimmung minimaler Mengen Wismut vorliegen, wurden in den nachfolgenden Bestimmungen und Trennungen solche Mengen Wismut angewandt, die zu gering für genaue gravimetrische, aber zu groß für colorimetrische, bisher bekannte Methoden sind. Selbst für die maßanalytische Bestimmung von Mengen unter 1 mg Wismut ist die Methode ausgezeichnet geeignet.

Tabelle VI.

| | Angewandt mg Bi | Verbrauch an ccm $n/_{10}$ - bzw. $n/_{50}$ -KJ O_3 -Lsg. | Gefunden mg Bi | Differenz in mg |
|----|-----------------|---|----------------|-----------------|
| 1. | 19.61 | 11.40 | 19.68 | + 0.07 |
| 2. | 10.90 | 6.25 | 10.62 | — 0.28 |
| 3. | 9.08 | 5.30 | 9.14 | + 0.06 |
| 4. | 7.26 | 4.25 | 7.31 | + 0.05 |
| 5. | 0.80 | 2.30 | 0.80 | ± 0.00 |
| 6. | 0.54 | 1.55 | 0.54 | ± 0.00 |
| 7. | 0.22 | 0.65 | 0.23 | + 0.01 |
| 8. | 0.15 | 0.40 | 0.14 | — 0.01 |

Trennung des Wismuts von anderen Metallen.

Wie bereits gesagt wurde, ist die Spezifität der Wismut-Fällung mit o-Oxy-chinolin in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure geeignet, um auch eine quantitative Trennung desselben von anderen Metallen auszuführen. Naturgemäß stören, wie schon erwähnt, Quecksilber, Silber, Blei und Thallium, die schwerlösliche Jodide liefern. Salzsäure in größerer Konzentration stört in geringem Maße, wie bereits bei den Empfindlichkeits-Bestimmungen gesagt wurde. Die Bestimmung des Wismuts in Gegenwart von Cupri- und Ferri-Ionen wird durch Zusatz von Pyridin ermöglicht, indem die oxydierende Wirkung derselben auf die anwesende Jodwasserstoffsäure durch Bildung von Komplexen säure-beständiger Cupri- und Ferri-Pyridin-Verbindungen verhindert wird.

Bei den nachfolgenden Trennungen wurde besonderer Wert darauf gelegt, die Bedingungen, unter denen das Wismut getrennt und bestimmt werden sollte, so kraß wie möglich zu wählen. So wurden wechselnde Mengen Wismut in Gegenwart extrem hoher Mengen des bzw. der Begleitmetalle angewandt.

A. Wismut-Kupfer-Trennung.

Die zweiwertiges Kupfer und Wismut enthaltende Lösung wird mit 1 ccm Pyridin und bei Anwesenheit sehr großer Kupfermengen mit 2 ccm

Pyridin versetzt. Es entsteht eine tief blau gefärbte Lösung, zu der nun so lange 2-n. H_2SO_4 hinzugefügt wird, bis sie nur noch schwach blaugrün gefärbt ist. Alsdann wird auf 100 ccm verdünnt und die Fällung des Wismuts ausgeführt. Die Zugabe des Jodkaliums muß recht vorsichtig erfolgen, weil größere Mengen, auch bei Gegenwart von Pyridin, durch das Kupfer zu Jod oxydiert werden. Im Filtrate wird das Kupfer am zweckmäßigsten nach der Methode von de Haen jodometrisch durch Titration mit $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt.

Tabelle VII.

| | Angewandt mg | | Verbrauch an ccm $n/10$ - bzw. $u/50$ - KJO_3 -Lsg. | ccm $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. | Gefunden mg | | Differenz in mg | |
|----|--------------|-------|---|--|-------------|-------|-----------------|-------|
| | Bi | Cu | | | Bi | Cu | Bi | Cu |
| 1. | 41.77 | 126.0 | 24.00 | 19.80 | 41.80 | 125.9 | + 0.03 | — 0.1 |
| 2. | 32.69 | 264.6 | 18.75 | 41.40 | 32.66 | 263.2 | — 0.03 | — 1.4 |
| 3. | 8.35 | 189.0 | 23.95 | 30.00 | 8.34 | 190.7 | — 0.01 | + 1.7 |
| 4. | 0.80 | 277.2 | 2.25 | 43.65 | 0.78 | 277.5 | — 0.02 | + 0.3 |
| 5. | 0.25 | 333.9 | 0.65 | 52.50 | 0.23 | 333.7 | — 0.02 | — 0.2 |

B. Trennung des Wismuts von Antimon und Zinn.

Die Abscheidung des Wismuts erfordert nur in Gegenwart der genannten Metalle einen größeren Überschuß an Weinsäure zur Verhinderung der hydrolytischen Spaltung der Begleitmetalle. Es genügt bei der weiter unten angegebenen Konzentration (s. Tabelle VIII) von Antimon und Zinn ein ca. 5-proz. Gehalt an Natriumtartrat. Im Filtrate wurde das Antimon durch Fällung mit Schwefelwasserstoff als Antimontrisulfid gravimetrisch bestimmt.

Tabelle VIII.

| Angewandt mg | | Verbrauch an ccm $n/10$ - KJO_3 -Lsg. für Bi-Titrat. | Gewogen Sb_2S_3 in mg | Gefunden mg | | Differenz in mg für | |
|--------------|-------|--|---------------------------------------|-------------|-------|---------------------|-------|
| Bi | Sb | | | Sb | Bi | Bi | Sb |
| 41.77 | 106.9 | 23.85 | 150.6 | 41.54 | 107.6 | — 0.23 | + 0.7 |
| 14.53 | 160.4 | 8.30 | 223.8 | 14.46 | 159.8 | — 0.07 | — 0.6 |
| 10.90 | 213.8 | 6.40 | 300.4 | 11.15 | 214.5 | + 0.25 | + 0.7 |
| 7.26 | 267.3 | 4.25 | 373.4 | 7.40 | 266.7 | + 0.14 | — 0.6 |

Die Störung der Fällung durch Chlor-Ionen infolge des zur Verwendung gelangten Stanno- bzw. Stannichlorides macht sich bei den in nachfolgender Tabelle angeführten Wismut-Bestimmungen in Gegenwart von Zinn bemerkbar.

Tabelle IX.

| Angewandt mg Bi | Verbrauch an ccm $n/10$ - KJO_3 -Lsg. | Gefunden mg Bi | Differenz in mg | Gefällt in Gegenwart von | |
|-----------------|---|----------------|-----------------|--------------------------|------|
| | | | | SnII | SnIV |
| 9.08 | 4.80 | 8.36 | — 0.72 | — | 1.5 |
| 8.17 | 4.40 | 8.19 | + 0.02 | 0.5 | — |
| 7.26 | 4.20 | 7.31 | + 0.05 | 0.3 | — |
| 3.63 | 1.85 | 3.22 | — 0.41 | — | 0.3 |

C. Trennung des Wismuts von den übrigen Metallen.

Die Bestimmungen des Wismuts wurden in Gegenwart der praktisch am häufigsten vorkommenden Begleitmetalle, und zwar Cd'', Fe'', Ni'', Co'', Mn'', Zn'', Cr''', Al''', Mg'', As''', Cu'' und Sb''', die sämtlich als Sulfate vorlagen, ausgeführt. Auf Metall berechnet, waren sie in Mengen von je 0.2—0.3 g vorhanden. Wie die Resultate der Tabelle X zeigen, konnte eine recht gute Übereinstimmung der theoretischen mit den gefundenen Werten erzielt werden. Auf eine Analyse der Filtrate wurde verzichtet.

Tabelle X.

| | Angewandt mg Bi | Verbrauch an ccm $n/_{10}$ bzw. $n/_{50}$ - KJ O_3 -Lsg. | Gefunden mg Bi | Differenz in mg |
|----|-----------------|--|----------------|-----------------|
| 1. | 36.32 | 20.80 | 36.23 | — 0.09 |
| 2. | 19.98 | 11.35 | 19.77 | — 0.21 |
| 3. | 7.26 | 4.25 | 7.40 | + 0.16 |
| 4. | 1.02 | 2.80 | 0.98 | — 0.04 |
| 5. | 0.44 | 1.30 | 0.45 | + 0.01 |
| 6. | 0.29 | 0.75 | 0.26 | — 0.03 |

Über die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen kann zusammenfassend Folgendes gesagt werden:

Die Verwendung der halogenwasserstoffsäuren Salze des Cadmiums und Wismuts in Form ihrer Salze mit organischen Basen wie Naphthochinolin und *o*-Oxychinolin ermöglicht es, außer einem empfindlichen Nachweis der genannten Metalle, auch eine außerordentlich genaue Bestimmungs-Möglichkeit minimaler Mengen derselben anzuführen.

Die Spezifität der Fällungen gestattet außerdem noch eine Trennung von einer ganzen Anzahl anderer Metalle.

Die Untersuchung über die Beziehungen der Halogenosäuren und organischen Basen in Bezug auf die Stabilität ihrer Salze bieten noch weitgehende Aussichten einer Vervollkommenung der bisher bekannten, zuweilen recht umständlichen Bestimmungs- und Trennungs-Methoden der anorganischen, wie auch der organischen Analyse.

295. Erich Schmidt und Matthias Atterer: Zur Kenntnis der Huminsubstanzen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 14. Juni 1927.)

I.

In einer Reihe von Untersuchungen haben wir gezeigt, daß Chlordioxyd in verdünnter wäßriger Lösung ein in verschiedener Hinsicht ausgezeichnetes Oxydationsmittel darstellt¹⁾, das unter gewissen Voraussetzungen sogar Doppelbindungen, wie in der α -Crotonsäure, in der Maleinsäure und im β -Nitro-anethol²⁾, bestehen läßt.

¹⁾ Zusammenstellung der Literatur geben E. Schmidt, K. Meinel und E. Zintl, B. **60**, 505 Aum. 10—15 [1927]; vergl. L. Kollmann, Ztschr. ges. Textil-Ind. **29**, 613ff., 631ff. [1926].

²⁾ E. Schmidt und K. Braunsdorf, B. **55**, 1530 [1922].