

des Wassers bei 110 bis 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet, der Rückstand dient zur Bestimmung der Asche. Die zweite Probe wird mit 15 bis 25 cc 8prozentiger alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt und unter fortwährendem Umrühren zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht. Hierauf wird er mit heissem Wasser behandelt, in einen Scheidetrichter gespült, die Lösung hier mit Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Dieser lässt im Scheidetrichter die festen Oxysäuren zurück, welche in warmem Alkohol gelöst und nach dem Verdunsten des letzteren gewogen werden. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Unverseifbare, die Fettsäuren und die flüssigen Oxysäuren. Der Rückstand wird nach dem Wägen mit Petroläther behandelt, wobei die flüssigen Oxysäuren ungelöst zurückbleiben. Die Petrolätherlösung wird im Scheidetrichter mit wässriger alkoholischer Natronlauge ausgeschüttelt, welche die Fettsäuren aufnimmt, während das Unverseifbare in der Petrolätherlösung zurückbleibt und nach dem Verjagen des Petroläthers gewogen werden kann. Die alkalische Fettsäurelösung wird auf dem Wasserbad bis zur Entfernung des Alkohols erwärmt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, die wässrige Lösung im Scheidetrichter mit Salzsäure zersetzt und mit Petroläther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten die Fettsäuren hinterlässt.

Nach dieser Methode wurden nun folgende Substanzen untersucht:

1. Ein sehr reiner, vollkommen weißer Leim,
2. thierische Haut in Form von Hautpulver, wie solches bei Gerbstoffbestimmungen verwendet wird,
3. Leimleder (Schafblöße nach dem Aschern),
4. das Horn eines Schafes,
5. der zu diesem Horn gehörige Knochen.

Die erhaltenen Resultate (Proc.) zeigen folgende Zusammenstellung:

	Wasser	Asche	Unver- seif- bares	Fett- säuren	Flüssige Oxy- säuren	Feste Oxy- säuren	Protein- substanz
Leim	13,74	1,80	0,49	0,08	0,04	0,27	83,58
Haut	19,15	0,25	0,72	0,18	0,08	0,37	79,25
Leimleder	11,23	10,06	9,74	0,99	0,46	1,01	66,51
Horn	9,09	1,00	0,68	1,03	0,29	1,49	87,62
Knochen	10,00	53,87	4,81	4,23	0,19	1,52	25,38

Die Proteinstanz wurde einfach aus der Differenz bestimmt. Ob die als flüssige und feste Oxysäuren (vgl. d. Z. 1891, 634) bezeichneten Substanzen sowie auch die Fettsäuren mit den im Sämisleder bez. in den Thranen vorkommenden identisch sind, bleibt

noch zu untersuchen, ebenso, ob das Unverseifbare aus Cholesterin besteht. Die einzelnen Bestandtheile, in welche die fraglichen Substanzen durch obigen Analysengang zerlegt werden, unterscheiden sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in folgender Weise.

Die Proteinstanz, welche durch die Einwirkung alkoholischer Lauge aus sämmtlichen Eiweiss- und leimgebenden Substanzen entsteht, ist löslich in Wasser, Alkohol und Alkalien, unlöslich in Äther und Petroläther. Die festen Oxysäuren sind löslich in Alkohol und Alkalien, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Die flüssigen Oxysäuren sind löslich in Alkohol, Äther und Alkalien, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Fettsäuren sind in Alkohol, Äther, Petroläther und Alkalien löslich, in Wasser unlöslich. Das Unverseifbare endlich ist löslich in Äther und Petroläther, theilweise löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Ob die obige Methode für die Praxis von Bedeutung werden kann, bleibt abzuwarten. Von den 5 untersuchten Substanzen ist es wohl nur der Leim, der dem Analytiker öfters zur Beurtheilung übergeben wird und könnte hierbei vielleicht die Methode manche Aufschlüsse geben.

Vergleichung der verschiedenen Methoden zur quantitativen Trennung des Wismuths und Bleis.

Von
Olav Steen.

Der geringe Grad von Zuverlässigkeit, welche den zahlreichen Methoden zur quantitativen Trennung des Wismuths und Bleis anhaftet, war die Veranlassung, weshalb ich die in Vorschlag gebrachten Methoden — im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin — mit reinem Material von bekannter Zusammensetzung einer vergleichenden, experimentellen Untersuchung unterwarf.

Um mir ein Material von ganz bestimmter Zusammensetzung zu verschaffen, stellte ich mir aus abgewogenen Mengen der reinen Oxyde beider Metalle 3 Mischungen dar. Diese 3 Mischungen wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösungen zum Liter aufgefüllt und zu jedem Versuche 10 cc der verdünnten Lösung genommen. Diese 3 Mischungen sind mit A, B und C bezeichnet.

Zur Mischung A wurde angewendet:
22,5305 g Bleioxyd,
20,9607 Wismuthoxyd.

Zur Mischung B:

4,7770 g Bleioxyd,
31,0804 Wismuthoxyd.

Zur Mischung C:

29,7087 g Bleioxyd,
3,5777 Wismuthoxyd.

Hiernach war in Mischung:

A das Verhältniss von Pb : Bi = ungefähr 1 : 1
B - - - Pb : Bi = - 1 : 8
C - - - Pb : Bi = - 8 : 1.

Es wurde zunächst die Lösung A nach den verschiedenen Methoden untersucht, und nur wenn diese ein befriedigendes Resultat ergeben hatte, die Untersuchung auch auf die Lösungen B und C ausgedehnt. Bei allen Untersuchungen wurden mit derselben Pipette 10 cc abgemessen. Eine Auswägung der Pipette mit Wasser bei Zimmertemperatur ergab als Mittel aus mehreren Versuchen 10,0013 cc.

Methode I von Ullgreen¹). Die Methode besteht darin, dass in die essigsäure Lösung beider Metalle ein abgewogener Stab von reinem Blei gestellt wird, wodurch sich das Wismuth am Blei niederschlägt. Der Gewichtsverlust des Bleis ergibt das zum ursprünglichen Blei hinzugekommene Blei. Das abgespülte Wismuth wird in Salpetersäure gelöst und als Wismuthoxyd, das Blei mit Ammoncarbonat gefällt, geäugt und als Bleioxyd gewogen.

Die Analyse wurde genau nach den Angaben von Ullgreen ausgeführt. Die verdünnte Lösung der beiden Oxyde wurde mit Ammoncarbonat in geringem Überschuss versetzt, einige Tropfen Ammoniak zugefügt und die Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und in Essigsäure gelöst. In die in einer verschliessbaren Flasche befindliche Lösung wurde ein gewogener Stab chemisch reinen Bleis gestellt und die Flasche soweit mit Wasser gefüllt, dass das Blei unter Flüssigkeit steht. Die Flasche wurde verschlossen und unter wiederholtem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Das gefällte, vom Blei abgespülte Wismuth wurde auf einem Filter gesammelt und in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde verdünnt und mit Ammoniumcarbonat — unter Vermeidung eines Überschusses — gefällt, längere Zeit erhitzt, ausgewaschen, getrocknet und geäugt.

Die Bleilösung wurde ähnlich behandelt wie die Wismuthlösung. Auch das Blei wurde als Oxyd bestimmt. Durch Zurück-

wägen des Bleistabes wurde die Menge des aufgelösten Bleis bestimmt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate waren:

Gefunden	Berechnet	Also statt 100,00	
		gefunden	gefunden
Pb	Bi	Pb	Bi
0,2946	0,1227	0,2091	0,1881
0,2852	0,1234	0,2091	0,1881

Die hier mitgetheilten Resultate waren die günstigsten und nach 20 stündigem Stehenlassen des Bleistabes in der Lösung erhalten. Ein längeres Stehenlassen des Bleistabes hatte keinen günstigeren Erfolg, aber nach 12 stündigem Stehenlassen war nicht alles Wismuth ausgefallen. Hiernach kann diese Methode als eine brauchbare nicht bezeichnet werden.

Methode II von Patéra²). Die Methode ist der Ullgreen'schen ganz ähnlich, unterscheidet sich aber von derselben dadurch, dass die Ausfällung des Wismuths in verdünnter und verdünnt zu erhaltener salpetersaurer Lösung vor sich geht. Der Lösung wurde Wasser zugefügt im Verhältniss, in welchem das Wismuth sich nicht niederschlug. Das gefällte, vom Blei abgespülte Wismuth wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Bleilösung wurde ähnlich behandelt wie in Methode I. Die Ausfällung dauerte 22 bis 24 Stunden. Die Resultate waren:

Gefunden:	Berechnet:	Statt 100,00	
		Gefunden:	Gefunden:
Pb	Bi	Pb	Bi
0,2706	0,1488	0,2091	0,1881
0,2721	0,1473	0,2091	0,1881

Die Resultate waren also etwas besser als die nach Methode I. Doch kann auch diese Methode als eine brauchbare nicht bezeichnet werden, weil dieselben Fehler auch hier auftreten.

Methode III von Rose³). Das Blei wird als Sulfat, das Wismuth als basisches Chlorid bestimmt. Die verdünnte salpetersaure Lösung wurde etwas eingedampft und so viel Salzsäure hinzugefügt, dass dadurch alles Wismuthoxyd gelöst wurde. Das Blei schied sich als Bleichlorid ab. Trübe sich ein Tropfen der klar abgegossenen Lösung mit 1 Tropfen Wasser, so wurde noch etwas Salzsäure zugefügt, bis erst beim Zusatz von mehreren Tropfen Wasser eine bleibende Trübung eintrat. Diese Probe wurde zum Ganzen zurückgegeben. Nun wurde verdünnte Schwefelsäure zugefügt, die Flüssig-

¹⁾ Vergl. Z. f. anal. Chemie. Bd. 5, S. 226. Fresenius, Anleitung. Bd. 1, S. 615.

²⁾ Vergl. Poggendorff's Ann. 110 S. 425 u. 136; 91 S. 104. Rose, Handb. d. anal. Chemie. Bd. 2, S. 164. Fresenius, Anleitung. Bd. 1, S. 609.

³⁾ Vergl. Berzelius, Jahresbericht. Bd. 1, S. 148. Rose, Handbuch der analytischen Chemie. VI. Aufl., Bd. 2, S. 168. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. VI. Aufl., Bd. 1, S. 615.

keit nach dem Umrühren einige Zeit stehen gelassen, Alkohol (0,8) hinzugesetzt, gut umgerührt und die Flüssigkeit zum Absetzen hingestellt, das Bleisulfat abfiltrirt, erst mit Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, schliesslich mit reinem Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wurde getrocknet und das Filter in einem Tiegel verascht, das Bleisulfat zugegeben und mit concentrirter Schwefelsäure benetzt und dann vorsichtig stark erhitzt, um auf diese Weise reines Bleisulfat zu erhalten.

Das Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisiert und so viel Wasser zugesetzt, als durch diesen Wasserzusatz noch ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und das Wismuthsalz durch Cyankalium reducirt, das reducirete Wismuth ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

In der Mischung A habe ich gefunden:

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00		Gefunden:	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,2068	0,1891	0,2091	0,1881	98,9	100,58		
0,2072	0,1892	0,2091	0,1881	99,09	100,64		
0,2069	0,1888	0,2091	0,1881	98,94	100,48		

In Mischung B:

0,0870	0,5580	0,0886	0,5578	98,2	100,03
--------	--------	--------	--------	------	--------

In Mischung C:

0,5420	0,0645	0,5514	0,0642	98,29	100,45
--------	--------	--------	--------	-------	--------

Diese Methode leidet, wie auch von Rose erwähnt wird, an dem Fehler, dass in dem Filtrat von Wismuthniederschlag sich eine Spur Blei findet, herrührend von dem in etwas zu viel Salzsäure gelösten Bleisulfat.

Methode IV von Rose⁴⁾. Über Bestimmung des Bleis als Chlorid, des Wismuths als basisches Chlorid. Von dieser Methode sagt Rose selbst, dass dieselbe nicht gute und sichere Resultate liefere. Zu der salpetersauren Lösung, die mit möglichst wenigem Wasser versetzt war, wurde soviel Salzsäure zugesetzt, als nötig war, um die beiden Metalle in Chloride zu verwandeln; dann wurde ein gleiches Volumen absoluten Alkohols zugefügt, wodurch Bleichlorid sich ausschied und Wismuthchlorid gelöst blieb. Sobald das Bleichlorid sich vollständig abgesetzt hatte, wurde die Lösung filtrirt, das Bleichlorid mit absolutem Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die alkoholische Lösung des Wismuthchlorids wurde mit Ammoniak fast neutralisiert, Wasser zugesetzt und das gefällte, basische Wismuthchlorid wie oben in III behandelt.

⁴⁾ Vergl. Rose, Handbuch der anal. Chemie. Bd. 2, S. 165. Poggendorff's Ann. 110, S. 433. Fresenius, Anleitung. Bd. 1, § 116, 3.

Die gefundenen Resultate waren:

In der Mischung A:

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00		Gefunden:	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,1947	0,1993	0,2091	0,1881	93,11	105,95		
0,1940	0,2004	0,2091	0,1881	92,78	106,53		
0,2092	0,1865	0,2091	0,1881	100,05	99,15		
0,2100	0,1858	0,2091	0,1881	100,43	98,77		

In Mischung B:

0,0865	0,5617	0,0886	0,5578	97,63	100,70
0,0864	0,5625	0,0886	0,5578	97,52	100,84

In Mischung C:

0,5453	0,0651	0,5514	0,0642	98,89	101,4
0,5448	0,0657	0,5514	0,0642	98,80	102,33

Es ist bei dieser Methode schwer, den richtigen Zusatz von Salzsäure zu finden. Wird zu viel Salzsäure zugefügt, so wird etwas Bleichlorid gelöst; man findet also zu wenig Blei. Wird zu wenig Salzsäure zugesetzt, so schlägt sich mit dem Bleichlorid etwas Wismuthchlorid nieder; in diesem Fall findet man zu viel Blei. Daher muss diese Methode als eine wenig genaue und sichere bezeichnet werden.

Methode V von Rose⁵⁾. Diese von Rose angegebene Methode besteht darin, dass man aus der Lösung der Niträte beider Metalle das Wismuthoxyd durch Kochen mit Baryumcarbonat ausfällt. Schon Rose bemerkt, dass diese Methode wenig genaue Resultate gibt, was durch meine Versuche auch bestätigt wurde.

Methode VI von Aug. Vogel⁶⁾. Die Trennung von Wismuth und Blei beruht auf der verschiedenen Flüchtigkeit der Chloride. Die salpetersaure Lösung der beiden Metalle wurde zur Trockene verdampft, mit etwas concentrirter Salzsäure wieder aufgenommen, mit Ammoniak fast neutralisiert, in verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, die niedergeschlagenen Sulfide bei 100° getrocknet und in einem abgewogenen Porzellanschiffchen im Chlorstrom erhitzt, wodurch Wismuthchlorid überdestillirte und Bleichlorid im Schiffchen zurückblieb. In den Vorlagen zur Auffangung des Wismuthchlorids befand sich sehr verdünnte Salzsäure.

Die Fällung der Metallsalze wurde so ausgeführt, dass ich Abends die Lösung zum Einleiten des Schwefelwasserstoffs fertig stellte, am andern Morgen ohne Verzug die Fällung vornahm, dieselbe abfiltrirte und trocknete, so dass ich mich immer am fol-

⁵⁾ Vergl. Rose, Handbuch der anal. Chemie. Bd. 2, S. 166.

⁶⁾ Vergl. Rose, Handbuch der anal. Chemie. Bd. 2, S. 166. Fresenius, Anleitung. Bd. 1, S. 615; Z. f. anal. Chemie. 13, S. 61. Neues Rep. f. Pharm. Bd. 22, S. 471. Z. f. anorg. Chemie. 2, S. 4.

genden Nachmittag nach Beginn der Analyse die Erhitzung im Chlorstrom auszuführen in der Lage befand. Das Sulfidgemisch wurde zerkleinert und im Schiffchen gleichmässig vertheilt. Um eine richtige Bestimmung auszuführen, nahm ich das ganze Sulfidgemisch, indem das Filter nach Entfernung der grössten Menge des Sulfidgemisches verascht wurde. Vor Beginn der Chlorirung wurde ein getrockneter Luftstrom über die Substanz geleitet und dabei gelinde erhitzt, um die Feuchtigkeit zu verjagen. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, als noch ein gelber Anflug von Wismuthchlorid im Rohre entstand. Das Blei wurde als Chlorid gewogen.

Die salzaure Wismuthlösung wurde erwärmt, bis der Chlorgeruch verschwunden war, wonach Ammoniak bis fast zur Neutralisation zugesetzt wurde, dann Wasser und das gefällte basische Wismuthchlorid weiter behandelt, wie in III angegeben ist. Versuche wurden nur mit der Lösung A angestellt. Es zeigte sich nämlich, dass es mit einem Bunsenbrenner ganz unmöglich war, eben den Punkt zu treffen, bei welchem alles Wismuthchlorid verdrängt war.

Meine Resultate in der Mischung A waren folgende:

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00		Gefunden:	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,2129	0,1868	0,2091	0,1881	101,81	99,36		
0,1562	0,1438	0,1580	0,1420	98,86	101,26		
0,1429	0,1320	0,1443	0,1299	99,03	101,62		

Methode VII. Das Blei wird nach Fresenius als Sulfat, das Wismuth als Sulfid bestimmt⁷⁾. Zur Ausführung dieser Methode wurde die salpetersaure Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und verdampft, bis die überschüssig zugefügte Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugefügt und das ungelöst bleibende schwefelsaure Bleioxyd ohne Säumen abfiltrirt. Der Niederschlag wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dieses zuletzt mit Alkohol verdrängt, getrocknet und gewogen.

Aus dem Filtrat wurde das Wismuth durch Schwefelwasserstoff im Überschuss niedergeschlagen, der Niederschlag schnell filtrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und das Wismuthsulfid mit starker Salpetersäure befeuchtet und vorsichtig geäugt. Dadurch wurde das Wismuthsulfid in Wismuthoxyd übergeführt und als solches gewogen. Die

mit den 3 Lösungen angestellten Versuche gaben folgende Resultate:

In Mischung A:

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00		Gefunden:	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,2083	0,1866	0,2091	0,1881	99,61	99,20		
0,2089	0,1865	0,2091	0,1881	99,90	99,15		
0,2087	0,1870	0,2091	0,1881	99,81	99,41		

In Mischung B:

0,1124	0,5440	0,0886	0,5578	126,8	97,5
--------	--------	--------	--------	-------	------

In Mischung C:

0,5511	0,0637	0,5514	0,0642	99,94	99,22
--------	--------	--------	--------	-------	-------

Aus obigen Versuchszahlen geht hervor, dass die mit den Lösungen A und C erhaltenen Resultate sehr gute waren. Die Lösung B, in welcher das Wismuth überwog, lieferte dagegen minder gute Resultate. Die Methode erfordert einige Übung. Es ist erforderlich, die Niederschläge schnell zu filtriren, sonst scheidet sich basisches Wismuthsalz aus.

Methode VIII. Eine Verbesserung vorstehender Methode röhrt von Aug. Vogel her⁸⁾. Derselbe verdampft die mit Schwefelsäure versetzte Lösung völlig zur Trockene und erhitzt den Rückstand so lange, als noch Dämpfe der Schwefelsäure entweichen. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, einige Stunden hingestellt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und der Niederschlag wie oben behandelt. Die Bestimmung des Wismuths ist wie oben bei VII.

Ich habe für die 3 von mir angewandten Lösungen folgende Resultate erhalten:

In der Mischung A:

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00		Gefunden:	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,3191	0,3102	0,3200	0,3109	99,72	99,77		
0,3189	0,3100	0,3200	0,3109	99,66	99,71		

In der Mischung B:

0,1159	0,5206	0,0886	0,5578	130,8	93,33
--------	--------	--------	--------	-------	-------

In der Mischung C:

0,5505	0,0640	0,5514	0,0642	99,83	99,70
--------	--------	--------	--------	-------	-------

Man sieht, dass die Resultate günstig sind; nur wenn Wismuth in grösserer Menge als Blei vorhanden ist, werden die Resultate ungenau.

Methode IX. Nach Heinr. Löwe bestimmt man das Blei als Sulfid oder Sulfat, das Wismuth als basisches Nitrat⁹⁾. Die salpetersaure Lösung der beiden Oxyde wurde im Wasserbade verdampft, durch Wasser aufgenommen und diese Operation so oft wiederholt, bis durch neuem zugesetztes

⁸⁾ Vergl. Z. f. anal. Chemie. 13, S. 60. Rose, Handbuch der anal. Chemie. Bd. 2, S. 163. Neues Report. f. Pharm. 22, S. 475.

⁹⁾ Vergl. Erdmann's J. f. pract. Chemie. 74, S. 348. Fresenius, Anleitung. Bd. 1, S. 611. Poggendorff's Annalen. 91, S. 111. Z. f. anal. Chemie. 2, S. 378; 4, S. 63.

⁷⁾ Vergl. Fresenius, Anleitung. Bd. 1, S. 609. Poggendorff's Ann. 110, S. 135. Rose, Handbuch der anal. Chemie. Bd. 2, S. 163.

Wasser eine milchweisse Farbe nicht mehr entstand. Dann ist die völlige Zersetzung beendigt. Dann wurde eine kalte Lösung von salpetersaurem Ammoniak (1 Am NO_3 : 500 H_2O) zugefügt. Die Lösung wurde einige Zeit mit dem festen Rückstand stehen gelassen, damit das Bleinitrat vollständig gelöst war. Die Lösung des Bleinitratis wurde abfiltrirt und das unlöslich gebliebene basisch salpetersaure Wismuthoxyd mit derselben Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das basische Nitrat in einem gewogenen Porzellantiegel geäugt, bis es an Gewicht nicht mehr abnahm, und als Oxyd gewogen. Das Filter wurde für sich verascht auf einem Tiegeldeckel.

Aus dem Filtrat kann das Blei entweder als Sulfat oder Sulfid gefällt werden. Ich habe die beiden Methoden geprüft und übereinstimmende Resultate bekommen. Das gefallte schwefelsaure Bleioxyd wurde mit Alkohol ausgewaschen und weiter behandelt, wie in VII besprochen.

Bei Bestimmung des Bleis als Sulfid wurde das verdünnte und schwach saure Filtrat kalt mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach vollständiger Ausfällung wurde das Schwefelblei von der Lösung abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und zuletzt in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom 6 Minuten schwach geäugt.

Die Methode besitzt den grossen Vortheil, dass Wismuth zuerst getrennt wird; dabei wird die in den anderen Methoden oft auftretende Bildung von basischem Wismuthsalz, welches die Bleibestimmung stört, vermieden. Die Brauchbarkeit der Methode geht aus folgenden Versuchszahlen hervor:

In Mischung A:

Gefunden:		Berechnet:		Gefunden:		Statt 100,00	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,2090	0,1878	0,2091	0,1881	99,95	99,84		
0,2089	0,1879	0,2091	0,1881	99,90	99,89		

In Mischung B:

0,0872	0,5569	0,0886	0,5578	98,42	99,83
0,0873	0,5573	0,0886	0,5578	98,53	99,91

In Mischung C:

0,5512	0,0638	0,5514	0,0642	99,96	99,40
0,5510	0,0640	0,5514	0,0642	99,93	99,70

*Methode X von Classen*¹⁰⁾. Nach Classen trennt man Wismuth und Blei auf elektrolytischem Wege, indem aus der salpetersauren Lösung das Blei als Superoxyd und das Wismuth in metallischer Form niedergeschlagen wird.

¹⁰⁾ Vergl. A. Classen, Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse. 3. Aufl. S. 81 bis 84; 87 bis 90; 128. Z. f. anorg. Chemie. 3, S. 418. Ber. deutsch. chem. Gesell. 14, S. 1626; 16, S. 1862.

Die von mir angestellten Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zur Lösung der beiden Metalle wurden 30 cc Salpetersäure (1,2) hinzugefügt und auf 200 cc verdünnt. Die Platinschale war die positive Elektrode; als negative Elektrode bediente ich mich eines Platinkonus. Da sich das Bleisuperoxyd und das Wismuth in fest haftender Form an den Elektroden nur bei Anwendung von sehr schwachen Strömen niederschlugen, so wandte ich zur Hervorbringung eines solchen schwachen Stromes 3 Meidinger'sche Elemente an. Nach 15 bis 16 Stunden war die Ausfällung beendet, da die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff keine Reaction mehr gab. Die Flüssigkeit wurde bei geschlossenem Strom abgehebert und die Metallniederschläge ebenso durch Wasser ausgewaschen. Das Bleisuperoxyd wurde bei 110° getrocknet, das Wismuth schliesslich mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Wie auch von Edgar Smith beobachtet worden ist, war bei dieser Gelegenheit das Bleisuperoxyd stets wismuthhaltig.

Auf das Resultat hatte es keinen Einfluss, wenn ich Stromstärke, Zeitdauer des Stromes und Concentration der Lösung, sowie Zusatz der Salpetersäure variierte. Die Resultate waren immer wenig befriedigend. Ich fand stets zu viel Blei, in welchem ich stets Wismuth nachweisen konnte. Als Beleg führe ich die mit der Lösung A erhaltenen Resultate an.

In Mischung A:

Berechnet:		Gefunden:		Gefunden:		Statt 100,00	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,1338	0,0605	0,1045	0,0940	128,04	64,36		
0,1350	0,0547	0,1045	0,0940	129,2	58,2		
0,1300	0,0640	0,1045	0,0940	124,4	68,1		
0,1355	0,0580	0,1045	0,0940	129,6	61,7		

Methode XI. Diese Methode von Herzog jun. beruht auf der Ausfällung des Wismuths als basisch essigsaures Salz¹¹⁾. Die salpetersaure Lösung der beiden Oxyde wurde mit Ammoniumcarbonat neutralisiert und essigsaures Natron zugefügt. Dann wurde 1½ bis 2 Stunden gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde heiß abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, in warmer Salpetersäure gelöst und die Wismuthlösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Die weitere Behandlung des Wismuthcarbonats war dieselbe wie in I. Aus der abfiltrirten Bleilösung wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Mit der mit A bezeichneten Lösung erhielt ich folgende Resultate:

¹¹⁾ Vergl. Z. f. anal. Chemie. 27, S. 650; 2, S. 378; 4, S. 63. Ber. deutsch. chem. Gesell. 21, S. 854.

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,1713	0,2277	0,2091	0,1881	81,92	121,05
0,1726	0,2270	0,2091	0,1881	82,54	120,68
0,1754	0,2262	0,2091	0,1881	83,88	120,25

Da diese Resultate wenig befriedigend waren, wurden mit den Lösungen B und C Versuche nicht angestellt.

Methode XII. Nach Jannasch trennt man Blei von Wismuth, indem man Bromdämpfe über die Sulfide der beiden Metalle leitet¹²⁾). Die Flüchtigkeitstemperaturen des Bleibromids und des Wismuthbromids liegen so weit auseinander, dass es möglich ist, diese durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner zu trennen. Ich habe diese Methode in folgender Weise ausgeführt:

Die salpetersaure Lösung beider Metalle wurde zur Trockne verdampft, mit etwas concentrirter Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak fast neutralisiert, einige Tropfen rauchender Salpetersäure zugefügt, um nach Jannasch durch ausgeschiedenen Schwefel die Sulfide leichter in Bromide verwandeln zu können, und die ziemlich verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die niedergeschlagenen Sulfide wurden bei 100° getrocknet und in einem abgewogenen Porzellanschiffchen im Bromluftstrom erhitzt, wobei Wismuthbromid vollständig überdestillirte und Bleibromid geschmolzen im Schiffchen zurückblieb. In den Vorlagen zur Auffangung des Wismuthbromids befand sich sehr verdünnte Salpetersäure. Was die Fällung der Metallsalze und die Abwägung des Sulfidgemisches betrifft, so geschah dasselbe wie in VI angegeben ist. Vor Beginn der Bromirung wurde ein Strom trockener Luft über die Substanz geleitet und dabei äusserst gelinde erhitzt, um die Feuchtigkeit, welche sich in den Bromiden befand, zu verjagen.

Das Erhitzen geschah so lange, als noch ein gelber Anflug von Wismuthbromid im Rohr entstand. Die Wägung des Bleis wurde als Bromid vorgenommen. Die in den Vorlagen erhaltene Wismuthlösung wurde mit Ammoniumcarbonat gefällt und durch Glühen in Wismuthoxyd übergeführt.

In Mischung A:

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,4143	0,2491	0,4152	0,2495	99,78	99,84
0,2625	0,2357	0,2630	0,2365	99,81	99,66

In Mischung B:

0,0708	0,4404	0,0704	0,4428	100,56	99,45
--------	--------	--------	--------	--------	-------

In Mischung C:

0,4734	0,0546	0,4740	0,0551	99,87	99,10
--------	--------	--------	--------	-------	-------

¹²⁾ Vgl. Ber. deutsch. chem. Gesell. 25, S. 124. Fresenius, Anleitung. Bd. 1, § 120 1a. Z. f. anorg. Chemie. Bd. 2, S. 4.

Die von mir erhaltenen Resultate sind in Vorstehendem zusammengestellt.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass sich die gefundenen Mengen der beiden Metalle mit den berechneten in guter Übereinstimmung befinden.

Aus meinen oben angestellten Versuchen geht hervor, dass die unter IX, XII und III ausgeführten Methoden die zuverlässigsten Resultate ergeben.

Über die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper.

Von

Dr. Julius Altschul.

Die Einwirkung von Schwefel auf Fettkörper, insbesondere die Fette und Öle der Technik, ist seit alter Zeit Gegenstand von Untersuchungen gewesen und die erhaltenen Einwirkungsproducte sind zu verschiedensten Zwecken verwerthet worden. Als alte Heilmittel sind insbesonders der Schwefelbalsam, Oleum Lini sulphuratum, und alle jene eng mit ihm verwandten Präparate zu nennen, die, wie das geschwefelte Mandelöl, Ricinusöl, Nussöl, Olivenöl u. s. f. sich in den älteren Arzneimittelsammlungen der meisten Länder mit den verschiedensten Recepten zu ihrer Herstellung verzeichnet finden. Ferner sei an die neuerdings¹⁾ beschriebenen, durch Kochen fetter Öle mit Schwefel erhaltenen Kautschuksurrogate (braune Factis) erinnert, die sichtlich in nahem Zusammenhange mit obigen Präparaten stehen. Ganz analoge Producte sind schliesslich auch bei Einwirkung von Schwefel auf Terpene, die sich ja in mancher Hinsicht den Derivaten der Fettreihe analog verhalten²⁾), dargestellt worden, so die dem Ol. Lini sulph. sehr ähnlichen, durch Schwefeln von Terpentinöl und Terpentin erhältlichen Schwefelöle, welche gleichfalls medicinische wie technische Verwerthung gefunden haben. — Trotzdem danach die Einwirkung des Schwefels auf Fettkörper und verwandte Substanzen in vielen einzelnen Beispielen beobachtet worden ist, so sind unsere Kenntnisse über die hierbei gebildeten Einwirkungsproducte bisher doch noch recht geringe. Man weiss, dass einerseits viele Fettkörper, insbesondere die flüssig-

¹⁾ Henriques, Chemzg. 1893, 637.

²⁾ Vergl. Weber, Chemzg. 1894, 838, sowie die von ihm (Z. f. angew. Chemie 1894, 112) bez. Henriques (Chemzg. 1893, 636) beschriebenen Chlorschwefeladditionsproducte von Isopren bez. fetten Ölen.