

Trimesitinsaures Kupfer. Dieses grünblaue Salz scheidet sich als in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, wenn die mit essigsaurem Kupfer versetzte Lösung des trimesitinsauren Ammoniaks eingekocht wird.

0.2086 g Substanz verloren bei 150° 0.0339 g Wasser entspr. 16.2 pCt. Wasser.

0.1743 g getrocknetes Salz lieferten 0.0502 g Kupferoxyd entspr. 23.06 pCt. Kupfer.

Berechnet für $C_8H_3CuNO_6 + 3H_2O$: für $3H_2O$ 16.54 pCt.

Berechnet für $C_8H_3CuNO_6$: für Cu 23.27 pCt.

Trimesitinsaures Silber, ein gelatinöser Niederschlag, welcher sich beim Versetzen der wässrigen Lösung des trimesitinsauren Ammoniaks mit Silbersalpeter abscheidet. Wird er mit der Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so verwandelt er sich in ein krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen bläst sich das Salz unter Abgabe von Pyridin stark auf.

0.1354 g exsiccatorrockene Substanz lieferten 0.08 g Silber entspr. 59.08 pCt. Silber.

Berechnet für $C_8H_2Ag_3NO_6 + H_2O$: für 58.91 pCt. Silber.

Bezüglich der Uvitoninsäure bemerke ich noch, dass deren in Alkohol unlösliches Kaliumsalz beim Erhitzen mit alkoholischem Jodäthyl auf 130° in den öligen Uvitoninsäureäther umgewandelt wird. Dieser löst sich nicht in verdünntem Ammoniak, aber in Salzsäure. Der Aether ist destillierbar, wenn er in kleinen Mengen rasch erhitzt wird. Bei längerem Erhitzen zersetzt er sich.

Worms a./Rh., den 8. Januar 1883.

17. Emil Berglund: Neue Methode zur qualitativen Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bisher angewandten Methoden zur qualitativen Scheidung obengenannter Elemente haben, wie bekannt, ihre Uebelstände: entweder sind dieselben nicht hinreichend genau, oder auch gar zu umständlich. Ich habe deshalb versucht, eine neue Methode auszuarbeiten, die gleichzeitig einfach und zuverlässig ist; wie nachstehend beschrieben, scheint sie mir diesen Bedingungen völlig zu entsprechen.

Die Methode gründet sich zunächst darauf, dass die Schwefelverbindungen von Zinn, Antimon und Arsen, beim Kochen mit Kupfer-

oxyd in einer alkalischen Lösung entschwefelt und in die Sauerstoffverbindung verwandelt werden. Von Interesse sowohl, wie von einer gewissen Bedeutung für die Methode ist, dass sich hierbei eine Oxydation vollzieht, auch in der Hinsicht, dass die drei Elemente dabei immer auf ihre höchste Oxydationsstufe gebracht werden; das Kupfer bildet nämlich mit dem Schwefel nicht Kupri- sondern Kuprosulfid. Löst man z. B. Stannosulfid in Natrium-Hydrat oder -Sulfid, so entsteht daraus nicht Stannoxyd, sondern Zinnsäure. Auf gleiche Art wird Antimontrisulfid in Antimonsäure und Arsentrisulfid in Arsensäure verwandelt. Wird Natriumsulfid mit Kupferoxyd gekocht, so nimmt das Kupfer nur einen Theil des Schwefels auf, und der Rest wird, wie es scheint, zu Polythionsäuren oxydirt. Ich beabsichtige die dabei vorgehenden Reaktionen näher zu studiren.

Das angegebene Verhältniss ist von Bedeutung; denn obwohl die Methode die drei Elemente in ihren höchsten Oxydationsgraden voraussetzt, können doch die angewandten Schwefelverbindungen die Niedrigeren sein.

Kupferoxyd wirkt besonders leicht auf die gelösten Schwefelverbindungen, obwohl die dichteren Arten natürlicher Weise langsamer wirken, als die lockereren; da indessen die Letzteren bei der Reaktion einen recht voluminösen Bodensatz ergeben, ziehe ich die Erstgenannten vor; geeignet ist das mit Natriumcarbonat ausgefällte, (Natriumhydrat giebt ein allzu lockeres Produkt) und bei 100—150° getrocknetes Oxyd. Die geeignetste Form des Kupferoxyds habe ich jedoch aus dem Nitrat folgendermaassen hergestellt: In einer ziemlich kleinen Porcellanschale wurde die Nitratlösung bis zur Trockne verdunstet, und der Rest erhitzt bis zur beginnenden Zersetzung, dann die Masse abgekühlt und pulverisirt, das Pulver in eine möglichst kleine Porcellanschale gethan und auf Drahtnetz unter ständigem Umrühren erhitzt, bis alles Nitrat sich zersetzt; doch darf die Hitze nicht grösser sein, als gerade nothwendig. Das gewonnene Oxyd wurde darauf in einem Achatmörser staubfein zerrieben.

Das so hergestellte Kupferoxyd wird in einigen Minuten entschwefelt, und liefert einen sehr schweren und leicht abzufiltrirenden Bodensatz. Die Schwefelverbindungen von Zinn, Antimon und Arsen dürfen nicht in Natriumhydrat, sondern in Natriumsulfid gelöst werden, da es sich nämlich in gewissen Fällen, besonders wenn Antimon und Arsen gleichzeitig zugegen sind, mit Schwierigkeiten verknüpft gezeigt hat mit Hülfe von Natriumhydrat eine vollkommene Lösung zu Stande zu bringen.

Bei der Entschwefelung verfährt man passend folgendermassen: die auf gewöhnliche Weise in Schwefelammon gelösten und mit Salzsäure ausgeschiedenen Sulfide werden gut ausgewaschen und von dem

Filter mit nicht zu wenig Wasser in eine Porcellanschale gespritzt, wonach die Flüssigkeit zum Kochen gebracht wird; darauf fügt man Schwefelnatrium (bedeutender Ueberschuss zu vermeiden) vorsichtig unter Umrühren und fortgesetztem schwachen Kochen hinzu, bis eine völlig klare Lösung erreicht ist oder man sich überzeugt hat, dass der möglicher Weise übrigbleibende schwarzbraune Rest Kupfersulfid ist, welcher aus dem ursprünglichen Schwefelwasserstoffniederschlag in die Lösung mit Schwefelammon gegangen ist. Ohne Rücksicht auf vielleicht ungelöstes Kupfersulfid setzt man jetzt Kupferoxyd zu, und lässt das Kochen unter Umrühren fortfahren. Aeusserst leicht zu entscheiden ist, wann die Entschwefelung eine vollkommene geworden ist; das Kupfersulfid sinkt nämlich dann als sehr schweres Pulver zu Boden, und die überstehende Flüssigkeit ist vollständig farblos, nicht mehr gelb, wie vorher; ist diese Veränderung nicht nach Verlauf von 2—3 Minuten Kochens eingetreten, so muss mehr Kupferoxyd zugesetzt werden; doch ist es besser, wenn man gleich von Anfang in hinreichender Menge Kupferoxyd zuführt.

Nachdem die Lösung auf obenstehende Art entschwefelt ist, wird dieselbe noch warm filtrirt. Im Filtrate finden sich Zinn, Antimon und Arsen als resp. Natrium-Stannat, -Antimoniat und -Arsenat. War der Antimongehalt bedeutend, so giebt sich dessen Gegenwart schon bei der Abkühlung des Filtrates durch Bildung eines weissen, körnigen Niederschlages zu erkennen. Nach der Abkühlung wird die Flüssigkeit mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ Volumen Alkohol vermischt, wodurch das Antimon sich als ein äusserst feiner weisser Niederschlag ausscheidet, der nach einigem Stehen abfiltrirt wird; das Filtrat ist Anfangs fast immer unklar, und muss daher gewöhnlich zu wiederholten Malen auf das Filter zurückgegossen werden. Das klare Filtrat wird darnach gekocht, bis der Alkohol entwichen, und dann mit einem Ueberschuss von Ammoniumchlorid versetzt, von dem eine ziemlich starke Lösung angewandt werden darf, um nicht unnöthig die Flüssigkeit zu verdünnen.

Entsteht beim Zusatz von Salmiak ein milchweisser Niederschlag, so findet sich Zinn in der Lösung; bleibt hingegen der Niederschlag aus, so kann sich darin nur eine ganz geringe Spur von demselben finden. Enthält die Probe Arsen, so geht dieses theilweise oder vollständig in den Niederschlag in der Form von » $2\text{SnO}_2, \text{As}_2\text{O}_5$ «. — Ohne Rücksicht darauf, ob der Salmiak einen Niederschlag ergab oder nicht, werden jetzt einige Tropfen Ammon zugesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Bildet sich kein Niederschlag, so wird nur ganz unbedeutend Schwefelwasserstoff zugeführt, anderenfalls wird damit fortgefahren, bis der Niederschlag gelöst worden, möglicherweise unter Zurücklassung von einigen unbedeutenden, durchscheinenden

Flocken von Kieselsäure und Thonerde¹⁾. Zu der, wenn nöthig, filtrirten Flüssigkeit wird jetzt $\frac{1}{3}$ Volumen Ammon zugesetzt, und darnach Magnesiamixtur, wodurch das Arsen sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidet, in Form von Ammoniummagnesiumarsenat. Hat das Zinn bis dahin sich nicht mit Sicherheit erkennen lassen, so wird nach Verlauf einer Stunde der Arsenniederschlag abfiltrirt, und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei ein sogleich entstehender gelber Niederschlag (SnS_2) das Dasein des Zinns anzeigt, andernfalls bildet sich nur ein schwacher weisser Niederschlag von Schwefel.

Obenstehende Methode Zinn und Arsen zu scheiden, ist der Hauptsache nach angegeben von Lenssen, welcher jedoch zur Auflösung von der Zinnsäure nicht Schwefelwasserstoff in die ammonhaltige Flüssigkeit leitet, sondern fertiges Schwefelammon zusetzt, was auch ohne Zweifel verwendbar ist; doch dürfte Zuführung von Schwefelwasserstoff vorzuziehen sein; denn, erstlich kann man dadurch leicht einen bedeutenderen Ueberschuss von Schwefelammon vermeiden, welcher, wie es scheint, der Ausscheidung des Arsens entgegenwirken könnte; weiter erhält man beim Zusatz von Salzsäure einen nur geringen Schwefelniederschlag, der die geringste Spur von Schwefelzinn deutlich erkennen lässt; und endlich ist die Flüssigkeit bei der Reaktion auf Arsen vollständig farblos (nicht gelb, wie bei der Verwendung von fertigem Schwefelammon), wodurch die Reaktion deutlicher hervortritt.

Ich behalte mir vor, späterhin die obenbeschriebene Methode auch auf quantitative Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen zu prüfen.

Gothenburg's Polytechnikum. Januar 1884.

18. O. Fischer und G. Koerner: Ueber die violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Inst. der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an unsere letzte Mittheilung²⁾ über die Methyl-derivate des Pararosanilins sei hier kurz auf eine neue Synthese des Hexamethylparaleukanilins aufmerksam gemacht. Diese Synthese verleiht nicht nur unseren Ansichten über die violetten Farbstoffe der

¹⁾ Kieselsäure und Thonerde rühren natürlicherweise vom Kochen der alkalischen Flüssigkeit in der Porcellanschale her. Deren Menge ist so gering, dass sie zahlreichen Versuchen gemäss nie beim Zusatz von Salmiak ausfallen, wenn sich nicht Zinn gleichzeitig vorfindet; sie werden dann mit der Zinnsäure ausgeschieden.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2904.