

tiger Elemente¹⁾ ergibt sich als weitere Folgerung: Das Atomgewicht des Silbers, sowie diejenigen zahlreicher anderer Elemente widersprechen der Prout'schen Hypothese in ihrer charakteristischen ursprünglichen Fassung; dieselbe muss daher als experimentell widerlegt angesehen werden. Die neueren Formen derselben aber sind theils gleichfalls durch den Versuch widerlegt, theils entziehen sie sich zur Zeit der Prüfung durch denselben. Damit werden sie zu lediglich philosophischen Speculationen über einen Grundgedanken, dem Berechtigung und innere Wahrscheinlichkeit wohl von Niemanden abgesprochen wird²⁾: die Einheit der Materie.

Tübingen, April 1885.

216. Alex. Classen und Rob. Ludwig: Quantitative Analyse durch Electrolyse.

[Vierte Mittheilung.]

[Aus dem unorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der dritten Mittheilung dieser Untersuchungen hat der eine von uns³⁾ bereits darauf hingewiesen, dass zur quantitativen Bestimmung des Antimons durch Electrolyse der Lösung desselben in Schwefelammonium, Schwefelkalium und Schwefelnatrium keine Polysulfide vorhanden sein dürfen. Da nun der Bestimmung des Antimons in der Regel eine Trennung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe vorhergeht, und die Trennung entweder durch Digeriren oder Schmelzen mit Polysulfiden der Alkalien bewirkt wird, so würde die quantitative Bestimmung des Antimons auf electrolytischem Wege nur dann Anwendung finden können, wenn das aus den Sulfosalzen ausgeschiedene Schwefelantimon zunächst von dem beigemengten Schwefel befreit würde. Hiernach braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass für solche Fälle die Electrolyse keine Vorzüge bieten würde. Wir

¹⁾ Vgl. unsere Atomgewichtstafeln, aus unserem oben citirten Werke berichtigt abgedruckt, Leipzig bei Breitkopf u. Härtel, 1884.

²⁾ Vgl. Lothar Meyer, Moderne Theorien V. Aufl. S. 134.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2474.

haben uns nun zunächst bemüht, einen einfachen Weg zu finden, das Antimon direct aus der Lösung der Sulfosalze mit Hülfe des galvanischen Stromes abzuscheiden, ohne dass eine Fällung als Schwefelantimon voraufgehen muss.

Es hat schon früher der eine von uns¹⁾ auf die energisch oxydirende Wirkung des Wasserstoffsperoxyds hingewiesen, und u. A. auch hervorgehoben, dass dasselbe Monosulfide der Alkalien ohne jede Ausscheidung von Schwefel in Sulfate überführt. Das Wasserstoffsperoxyd verhält sich nun gegen die Polysulfide der Alkalien analog wie gegen die Monosulfide derselben. Fügt man zu einer Lösung von Natriumpentasulfid (durch Schmelzen von entwässertem Natriumhyposulfit erhalten) ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd im Ueberschuss und erwärmt, so tritt völlige Entfärbung der dunkelrothen Flüssigkeit ohne Ausscheidung von Schwefel ein. Die Methode der Bestimmung des Antimons aus den Lösungen der Polysulfide der Alkalien gestaltet sich nun sehr einfach. Handelt es sich z. B. um Bestimmung von Antimon bei Gegenwart von Blei, Kupfer u. s. w. so mengt man die Schwefelmetalle mit der zehnfachen Menge von entwässertem Natriumhyposulfit und erhitzt im bedeckten Porzellantiegel über einer kleinen Gasflamme, bis das Gemisch völlig zusammengesintert ist, oder man digerirt die Schwefelmetalle mit gelbem Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung des Antimons wird in einer tarirten, tadellos gereinigten, glatten Platinschale mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos ist. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsperoxyd kann es eintreten, dass das Schwefelalkali vollständig zersetzt, und Schwefelantimon ausgeschieden wird. Ist die Lösung völlig entfärbt oder hat sich bereits ein Niederschlag in derselben gebildet, so fügt man nach dem Erkalten etwa 10 ccm einer concentrirten Lösung von Natriummonosulfid hinzu und electrolysirt mittelst eines Stromes, entsprechend 1.5—2 ccm Knallgas pro Minute. Wenn man Abends die Electrolyse einleitet, so findet man am folgenden Morgen, also nach 10—12 Stunden das Antimon quantitativ gefällt. Beträgt die Menge des Antimons in maximo 0,16 g, so haftet das Metall als grauer glänzender Ueberzug fest auf der Schale.

Die Schale mit dem ausgeschiedenen Antimon behandelt man in bekannter Weise mit Wasser und völlig reinem, absoluten Alkohol, trocknet kurze Zeit bei 80—100° C. und wägt. Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen haben wir abgewogene Quantitäten von Sb_2S_3 mit der zehnfachen Menge von entwässertem Natriumhyposulfit erhitzt und die Lösung der Schmelze in Wasser in gedachter Art behandelt.

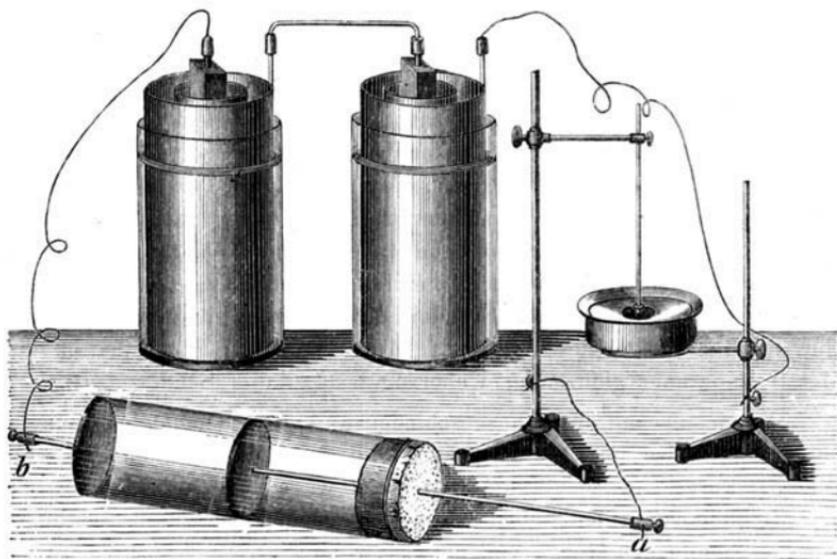
¹⁾ Diese Berichte XVI, 1062.

Die theoretische Menge von Antimon im Trisulfid beträgt 71.49%.
Die Resultate der Bestimmungen sind folgende:

Angewendet	Gefunden	
Sb_2S_3	Sb	% Sb
0.1745	0.1246	71.40
0.1949	0.1397	71.68
0.2006	0.1437	71.64
0.2063	0.14765	71.57
0.2108	0.1508	71.54
0.2202	0.1576	71.57

Zur Erzeugung eines constanten Stromes, welcher pro Minute 1.5—2 ccm Knallgas liefert, kann man sich einer aus 5 bis 6 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie bedienen. Wir haben, um die Aufstellung einer grösseren Anzahl von Meidinger'schen Elementen bei Ausführung von 5 oder 6 Versuchen zu gleicher Zeit zu umgehen, mit sehr gutem Erfolge zwei übereinander verbundene Bunsen'sche Elemente unter Einschaltung eines Widerstandes angewendet. Die Reduktion eines Stromes von 2 Bunsen'schen Elementen, welcher bis 20 ccm Knallgas pro Minute liefert, auf 1.5—2 ccm Knallgas pro Minute lässt sich in einfachster Weise durch Einschaltung einer gesättigten Lösung von Zinkvitriol in den Stromkreis bewirken. Da beim Durch-

Fig. I.

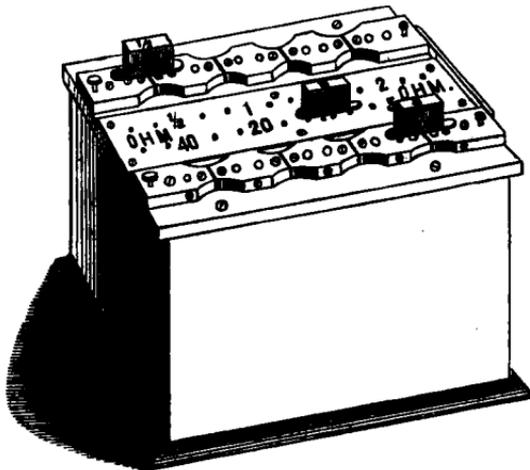


gang des Stromes die Lösung polarisirt wird, so füllt man dieselbe in einen Glascylinder, Fig. I, von grösserem Querschnitt (wir benutzten solche von 8.5 cm Durchmesser und 22 cm Länge) und lässt den Strom

in einem Versuch bei *a* und in einem zweiten Versuch bei *b* eintreten. Die Handhabung des Widerstandes ist sehr einfach: Man nähert die Stange *a* mit dem einen Zinkpol dem Zinkpole *b*, bis die gewünschte Stromstärke erreicht ist. Zur Ausführung von Antimonbestimmungen sind derartige Widerstände ganz geeignet. Handelt es sich aber darum, einen Strom von etwa 20 ccm auf 15 oder 10 ccm zu reduciren, so müssen die beiden Pole sehr nahe aneinander gerückt werden, infolge dessen bald Contact durch Ausscheidung von Zink an dem einen Pol eintritt, und die Wirkung des Widerstandes aufgehoben wird.

Zur Reduction von Stromstärken überhaupt benutzten wir Stöpsel-Rheostaten. In der bekannten Construction sind dieselben aber zum Gebrauch in Laboratorien wenig geeignet, da die Stöpsel durch die Säuredämpfe der Elemente u. s. w. sehr bald angegriffen und hierdurch die eingeschalteten Widerstände verändert werden. Die genannten Apparate besitzen ferner den Fehler, dass die functionirenden Stöpsel gelockert werden, wenn einer oder mehrere derselben ausgeschaltet werden. Beide Fehler lassen sich umgehen, wenn man statt der Stöpsel zur Verbindung der Metallstücke Quecksilbercontacte anwendet. Fig. II zeigt die Einrichtung eines solchen Rheostaten. Durch Einstecken oder

Fig. II.



Herausnehmen der Contacthäkchen *c* aus den Quecksilbernäpfchen kann man in Intervallen von $\frac{1}{2}$ Ohm jeden Widerstand von 0.5 bis 80 Ohm in den Stromkreis einschalten. Einige Daten über die Wirkung dieses Rheostaten enthält die folgende Versuchsreihe: Ein durch drei Bunsen'sche Elemente erzeugter Strom von 28 ccm Knallgas pro Minute wird reducirt durch Einschalten von 0.5 Ohm auf 16 ccm, durch 1 Ohm auf 12.5 ccm, durch 1.5 Ohm auf 9.75 ccm, durch 2 Ohm auf

7.0 ccm, durch 3 Ohm auf 6 ccm, durch 4 Ohm auf 5.4 ccm, durch 5 Ohm auf 4.9 ccm, durch 7.5 Ohm auf 4.0 ccm, durch 10 Ohm auf 3.5 ccm, durch 15 Ohm auf 2.2 ccm, durch 20 Ohm auf 1.3 ccm, durch 30 Ohm auf 1.1 ccm, durch 40 Ohm auf 0.8 ccm, durch 50 Ohm auf 0.7 ccm, durch 60 Ohm auf 0.6 ccm, durch 70 Ohm auf 0.5 ccm, durch 80 Ohm auf 0.45 ccm. — Einen Strom von 16 ccm reduciren 40 Ohm auf 0.4 ccm und 80 Ohm auf 0.15 ccm.

Trennung des Antimons von Zinn.

Die quantitative Scheidung des Antimons von Zinn, welche bekanntlich auf gewöhnlichem gewichtsanalytischem Wege nicht geringe Schwierigkeiten bietet und sehr unsichere Resultate liefert, lässt sich durch Electrolyse ebenso leicht als genau ausführen. Die quantitative Fällung des Antimons bei Gegenwart von Zinn gelingt aus einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, welcher eine gewisse Menge von reinem Natronhydrat beigegeben ist, unter Anwendung einer Stromstärke von 1.5—2 cc. Knallgas pro Minute.

Ehe wir auf die Einzelheiten der Ausführung eingehen, möchten wir einige Bemerkungen über das anzuwendende Schwefelnatrium vorausschicken. Das krystallisirte Natriummonosulfid des Handels ist, abgesehen davon, dass dasselbe auf Reinheit keinen Anspruch machen kann, keineswegs Monosulfid, sondern ein Gemenge mit Natronhydrat.

Hieraus erklärt sich auch wohl der grosse Gehalt an Thonerde welchen das Präparat stets aufweist. Die Lösung desselben ist aus den erwähnten Gründen vor der Anwendung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen.

Da nun die Beschaffenheit der Schwefelnatriumlösung von wesentlichem Einfluss bei der Ausführung der Methode ist, so haben wir es vorgezogen, dieselbe nach folgendem Verfahren selbst darzustellen. Aus Alkohol gereinigtes Natronhydrat wird in solcher Menge in Wasser gelöst, dass die Lösung ein spec. Gewicht von etwa 1.35 besitzt. Die Flüssigkeit wird in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte bei Luftabschluss mit möglichst reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt bis keine Volumvermehrung mehr zu beobachten ist. Das Schwefelwasserstoffgas leitet man zur Reinigung durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und sodann durch mehrere mit Baumwolle oder Watte beschickte Glasröhren. Nach vollständiger Sättigung filtrirt man die Lösung von dem ausgeschiedenen Niederschlage ab und vermischt sie mit der anderen Hälfte der Natronhydratlösung. In das Gemisch beider leitet man wiederum bei Luftabschluss Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung und filtrirt sodann aufs neue. Das schwach gefärbte Filtrat dampft man in einer geräumigen Platin- oder dünnen Porzellanschale über lebhaftem, freien

Feuer möglichst schnell ein. Die Flüssigkeit siedet ohne jedes Stossen, wenn man eine Platinspirale hineingibt. Sobald sich auf der Oberfläche eine dünne Krystallhaut ausscheidet, unterbricht man das Sieden und füllt die Flüssigkeit noch heiss in kleine mit gut eingeschliffenen Glasstopfen versehene Flaschen. Es empfiehlt sich, den Abschluss der Luft (durch geschmolzenes Paraffin) vollkommen zu machen. Die zur Trennung des Antimons von Zinn geeignete Concentration der Lösung ist erreicht, wenn dieselbe ein spec. Gew. von 1.22 bis 1.225 besitzt.

Zur Ausführung der Trennung übergiesst man die Schwefelmetalle oder den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand einer Lösung beider Metalle in einer tarirten, wohlgereinigten, möglichst glatt polirten Platinschale mit etwa 60 cc. obiger Schwefelnatriumlösung und giebt soviel einer concentrirten Lösung von reinem Natronhydrat hinzu, dass etwa 1 g NaOH in der Flüssigkeit enthalten ist. Falls die Lösung der Metalle nicht sogleich eintritt, befördert man dieselbe durch Erwärmen über einer kleinen Flamme, spühlt das Deckglas, mit dem man während der beschriebenen Operationen die Schale bedeckt hielt, mit 10—15 cc. Wasser ab und lässt die Flüssigkeit völlig erkalten. Danach unterwirft man dieselbe der Electrolyse, indem man entweder mit Hülfe einer Anzahl von Meidinger'schen Elementen einen Strom von 1.5—2 cc. Knallgas pro Minute erzeugt oder den Strom zweier Bunsen'schen Elemente oder einer Dynamomaschine auf genannte Stärke reducirt. Man lässt die Ausscheidung des Antimons am besten über Nacht vor sich gehen; nach zwölfstündiger Einwirkung des Stromes ist dieselbe beendet und liefert das Antimon als einen hellen, glänzenden Ueberzug, der fest an der Schale haftet.

Bei Beginn der Einwirkung des Stromes überziehen sich sofort alle von der Flüssigkeit benetzten Theile der Schale mit einem dunklen Anfluge von Antimon, welcher bald ein glänzendes, metallisches Aussehen erhält. Während der ersten Zeit der Ausscheidung erscheint die ganze Flüssigkeit durchsetzt von kleinen Gasbläschen, welche langsam aufsteigen, an der Oberfläche zerspringen und das Deckglas mit minimalen Mengen der Lösung bespritzen. Nach etwa zwei Stunden ist die Gasentwicklung beendet und die Lösung vollkommen klar. Um Verluste an Antimon zu vermeiden, empfiehlt es sich, nach dieser Zeit wiederholt einen Tropfen Wasser vom Rande des Deckglases ab, an der unteren Seite desselben über alle seine Theile gleiten und ihn schliesslich an der positiven Electrode herablaufen zu lassen.

Nach zwölfstündiger Einwirkung unterbricht man den Strom, führt die Flüssigkeit in eine zweite, wohlgereinigte und tarirte Platinschale über und spühlt zwei oder dreimal mit etwa 10 cc. Wasser nach. Das Antimon wird wie oben angegeben behandelt und sein Gewicht bestimmt.

Da, wie bereits in einer früheren Mittheilung berichtet wurde¹⁾ das Zinn auch aus verdünnten Lösungen in Schwefelkalium und Schwefelnatrium nur partiell, aus Schwefelammonium jedoch vollständig ausgeschieden wird, so muss zur Bestimmung desselben in der von Antimon befreiten Flüssigkeit das Schwefelnatrium in Schwefelammonium umgesetzt werden.²⁾ Zu diesem Zwecke versetzt man die Flüssigkeit mit ca. 25 g reinem, eisenfreien Ammoniumsulfat und erwärmt in der bedeckten Schale sehr vorsichtig, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist; sodann erhält man die Lösung 15 Minuten in mässigem Sieden. Nach völligem Erkalten löst man etwa ausgeschiedenes Natriumsulfat durch Zusatz von Wasser und electrolysirt mit einem Strome von 9—10 cc. Knallgas pro Minute. Nach 4—5 Stunden hat sich alles Zinn in Form einer hellgrauen, matten, festhaftenden Schicht abgeschieden. Es wird nach dem Reinigen mit Wasser und absolutem Alkohol getrocknet und gewogen.

An dem inneren Rande der Schale setzt sich zuweilen oberhalb des ausgeschiedenen Zinns Schwefel so fest an, dass er durch Abspülen mit Wasser nicht entfernt werden kann. Letzteres gelingt doch leicht, wenn man nach dem Befeuchten mit Alkohol den Rand mit einem leinenen Tuche sanft abreibt.

Handelt es sich um Trennung der beiden Metalle in Lösungen der Polysulfide der Alkalien, so dampft man die mittelst ammoniakalischen Wasserstoffsperoxyds entfärbte Flüssigkeit fast zur Trockne giebt ca. 60 cc. Schwefelnatriumlösung und die erforderliche Menge reiner Natronlauge hinzu und verfährt, wie oben erörtert.

Die nachfolgenden Analysen-Belege (siehe auf Seite 1111) liefern ein Bild der Genauigkeit der Methode und der Anwendbarkeit derselben in allen Mengenverhältnissen der beiden Metalle.

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Die auf Trennung des Arsens von den beiden anderen Metallen auf electrolytischem Wege hinzielenden Versuche haben zu einem befriedigenden Ergebnisse noch nicht geführt. Wendet man jedoch zur Abscheidung des Arsens das im hiesigen Laboratorium durch F. Hufschmidt³⁾ modificirte Verfahren von E. Fischer⁴⁾ welches wir noch etwas vereinfacht haben, an, so gestaltet sich die bislang so schwer

¹⁾ Diese Berichte, XVII, 2476.

²⁾ Das Schwefelnatrium kann durch Schwefelkalium bei der Trennung des Antimons von Zinn nicht ersetzt werden, da letzteres bei der Umsetzung zu Schwefelammonium schwerlösliches Kaliumsulfat liefert.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2245.

⁴⁾ Ann. Chem Pharm. 208, 182.

Angewendet				Gefunden					
Sb ₂ S ₃	SnO ₂	Sb ₂ S ₃ pCt.	SnO ₂ pCt.	Sb	Sn	Sb ₂ S ₃	SnO ₂	Sb ₂ S ₃ pCt.	SnO ₂ pCt.
0.11475	0.26895	29.91	70.09	0.0825	0.2112	0.1154	0.26856	30.07	70.07
0.15405	—	36.42	63.58	0.11055	0.21195	0.1546	0.2695	36.57	63.72
0.1569	—	36.84	63.16	0.1122	0.21260	0.1569	0.27035	36.54	63.48
0.1604	—	37.36	62.64	0.11475	0.2111	0.1605	0.2684	37.38	62.52
0.1620	—	37.59	62.41	0.1161	0.21025	0.1624	0.2673	37.68	62.04
0.1637	—	37.84	62.16	0.11745	0.2110	0.1643	0.2683	37.97	62.01
0.1709	—	38.85	61.15	0.1222	0.2118	0.17095	0.2693	38.86	61.23
0.17135	—	38.92	61.08	0.1233	0.2111	0.1725	0.2684	39.17	60.97
0.1742	—	39.31	60.69	0.12460	0.2111	0.1743	0.2682	39.33	60.52
0.17465	—	39.37	60.63	0.12505	0.2108	0.1750	0.2681	39.44	60.43
0.1775	—	39.76	60.24	0.12685	0.2097	0.1774	0.2666	39.74	59.73
0.1865	—	40.95	59.05	0.1332	0.2113	0.1863	0.2687	40.91	58.99
0.1868	—	40.99	59.01	0.13415	0.2120	0.1876	0.2696	41.17	59.15
0.1871	—	41.03	58.97	0.1340	0.2119	0.1874	0.2695	41.10	59.08
0.1978	—	42.38	57.62	0.1414	0.2116	0.1978	0.2691	42.38	57.65
0.1979	—	42.39	57.61	0.1416	0.2115	0.1981	0.26895	42.43	57.61
0.1988	—	42.50	57.50	0.14275	0.21175	0.1997	0.2692	42.69	57.87
0.20065	—	42.73	57.27	0.1429	0.21235	0.1999	0.2700	42.57	57.50
0.2151	0.26895	44.44	55.56	0.1542	0.2112	0.2155	0.26735	44.56	55.48
0.1604	0.1233	56.54	43.46	0.11505	0.0977	0.1609	0.1248	56.73	43.81
0.1764	—	58.86	41.14	0.1265	0.0975	0.1769	0.1240	59.04	41.37
0.1864	—	60.19	39.81	0.1333	0.0972	0.1865	0.1236	60.20	39.91
0.1944	—	61.19	38.81	0.1390	0.0988	0.1945	0.12487	61.20	39.31
0.1972	—	61.53	38.47	0.1415	0.0976	0.1979	0.1241	61.76	38.72
0.1974	—	61.55	38.45	0.1417	0.0974	0.1982	0.1239	61.80	38.62
0.2003	—	61.90	38.10	0.1431	0.0976	0.2002	0.1241	61.86	38.32
0.2014	—	62.03	37.97	0.1439	0.0964	0.2013	0.1227	61.99	37.75
0.2047	—	62.41	37.59	0.1465	0.0964	0.2049	0.1226	62.48	37.75
0.2094	—	62.94	37.06	0.1497	0.0977	0.2094	0.1243	62.94	37.36
0.1657	0.0617	72.87	27.13	0.1185	0.0487	0.1658	0.0619	72.89	27.23
0.1980	—	76.24	23.76	0.1420	0.0487	0.1986	0.0620	76.51	23.87
0.2174	—	77.89	22.11	0.1555	0.0482	0.2175	0.0613	77.93	21.96

auszuführende Analyse zu einer der einfachsten und sichersten. Liegen Schwefelmetalle zur Analyse vor, so oxydirt man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat und verdampft die Säure im Wasserbade. Den Rückstand spült man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einen Siedekolben von 500 bis 600 cc Inhalt, versetzt mit 20—25 cc Eisenchlorürlösung und fügt noch soviel concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass das Gesamtvolumen etwa 200 cc beträgt. Wir haben uns durch Versuche überzeugt, dass man an Stelle des Eisenchlorürs, welches schwer rein darzustellen ist, Eisenoxydulsulfat anwenden kann, und Trennungen unter Anwendung von Mohr'schem Doppelsalz, von welchem ca. 25 g ausreichend sind, ausgeführt. In die chlorwasserstoffsäure Lösung der Metalle leitet man einen starken Strom von Chlorwasserstoffgas ein und setzt dies selbst nach scheinbarer Sättigung der Flüssigkeit noch mindestens eine halbe Stunde lang fort. Sodann destillirt man ohne Anwendung eines Kühlers die Lösung im Salzsäurestrom bis auf ca. 50 cc ab. Als Vorlage benutzt man zweckmässig einen Kolben von 1 Liter Inhalt, der mit 400—500 cc Wasser gefüllt ist. Wird der Kolben, während der Destillation gut gekühlt, so geht keine Spur von Arsen in eine zweite Vorlage über, selbst wenn dessen Menge, auf Anhydrid bezogen, bis 0.5 g beträgt.

In dem erhaltenen Destillate kann man, wie schon Fischer und Hufschmidt durch Versuche gezeigt haben, das Arsen als Trisulfid in der von Bunsen angegebenen Weise bestimmen. Wir haben zur Bestimmung des Arsens den folgenden Weg eingeschlagen. Aus dem mit der zweifachen Menge Wasser verdünnten Destillate wird die Luft durch einen starken Kohlensäurestrom vollständig verdrängt und das Arsen durch Einleiten von reinem Schwefelwasserstoffgas gefällt. Danach leitet man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wiederum einen starken Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bis ein mit Bleiacetat getränkter Papierstreifen von den austretenden Gasen nicht mehr geschwärzt wird. Diese Operation dauert ca. 6 Stunden. Man lässt nun das Schwefelarsen sich absetzen und hebert die klare Lösung möglichst vollständig ab. Die zurückbleibende stark salzsaure Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss, wobei das Schwefelarsen in Lösung geht und kocht mit einem Ueberschuss von völlig schwefelsäurefreiem Wasserstoffsperoxyd. Die Lösung wird sodann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise als Baryumsulfat bestimmt.

Zur Bestimmung von Antimon und Zinn wird die bei der Destillation im Siedekolben zurückgebliebene, stark salzsaure eisenhaltige Lösung mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. Aus ihr fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Antimon und Zinn. Nach kurzem Absitzenlassen wird die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen,

der Niederschlag mehrere Male durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich auf dem Filter des weiteren mit heissem Wasser behandelt, bis im Filtrat Chlorwasserstoffsäure nicht mehr nachweisbar ist. An den Wänden des Gefässes, in welchem die Fällung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen, haften oft Spuren der Schwefelmetalle fest an. Man spült daher dasselbe mit concentrirter Lösung von Schwefelnatrium aus und giesst diese auf das die Schwefelmetalle enthaltende Filter. Das Filtrat sammelt man in einer tarirten Platinschale, wäscht das Filter, auf welchem sich beim Auflösen von Schwefelantimon und -zinn immer noch Schwefeleisen abscheidet mit Schwefelnatriumlösung aus, setzt zum Filtrat die nöthige Menge reine Natronlauge und bewerkstelligt die elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn in der oben beschriebenen Weise.

Angewendet		Gefunden	
I.		I.	
0.20350 = 31.60 pCt. Sb_2S_3		0.1453 Sb	0.2032 = 31.56 pCt. Sb_2S_3
0.26895 = 41.77 » SnO_2		0.2118 Sn	0.2693 = 41.83 » SnO_2
0.17150 = 26.63 » As_2O_3		0.6100 $BaSO_4$	0.1730 = 26.88 » As_2O_3
0.64395	100.00		
II.		II.	
0.19720 = 30.76 pCt. Sb_2S_3		0.1409 Sb	0.1971 = 30.74 pCt. Sb_2S_3
0.26895 = 41.95 » SnO_2		0.2105 Sn	0.2677 = 41.76 » SnO_2
0.17490 = 27.29 » As_2O_3		0.6124 $BaSO_4$	0.1736 = 27.08 » As_2O_3
0.64105	100.00		
III.		III.	
0.19970 = 30.51 pCt. Sb_2S_3		0.1427 Sb	0.1996 = 30.49 pCt. Sb_2S_3
0.26895 = 41.09 » SnO_2		0.2119 Sn	0.2695 = 41.18 » SnO_2
0.18585 = 28.40 » As_2O_3		0.6489 $BaSO_4$	0.1839 = 28.10 » As_2O_3
0.65460	100.00		
IV.		IV.	
0.19905 = 30.40 pCt. Sb_2S_3		0.1420 Sb	0.1986 = 30.33 pCt. Sb_2S_3
0.26895 = 41.07 » SnO_2		0.2121 Sn	0.2697 = 41.19 » SnO_2
0.18680 = 28.53 » As_2O_3		0.6671 $BaSO_4$	0.1891 = 28.88 » As_2O_3
0.65480	100.00		
V.		V.	
0.19650 = 28.30 pCt. Sb_2S_3		0.1407 Sb	0.1968 = 28.34 pCt. Sb_2S_3
0.26895 = 38.73 » SnO_2		0.21105 Sn	0.2684 = 38.65 » SnO_2
0.22890 = 32.97 » As_2O_3		0.81025 $BaSO_4$	0.2297 = 32.85 » As_2O_3
0.69435	100.00		
VI.		VI.	
0.17970 = 26.61 pCt. Sb_2S_3		0.1284 Sb	0.1796 = 26.59 pCt. Sb_2S_3
0.26895 = 39.82 » SnO_2		0.2108 Sn	0.2682 = 39.71 » SnO_2
0.22670 = 33.57 » As_2O_3		0.8123 $BaSO_4$	0.2302 = 34.09 » As_2O_3
0.67535	100.00		

VII.	
0.19190 =	26.50 pCt. Sb_2S_3
0.26895 =	37.13 » SnO_2
0.26340 =	36.37 » As_2O_3
0.72425	100.00

VIII.	
0.18610 =	25.91 pCt. Sb_2S_3
0.26895 =	37.43 » SnO_2
0.26340 =	36.66 » As_2O_3
0.71845	100.00

IX.	
0.15520 =	20.29 pCt. Sb_2S_3
0.26895 =	35.16 » SnO_2
0.34070 =	44.55 » As_2O_3
0.76485	100.00

X.	
0.17470 =	19.80 pCt. Sb_2S_3
0.26895 =	30.49 » SnO_2
0.43850 =	49.71 » As_2O_3
0.88215	100.00

VII.	
0.1372 Sb	0.1919 = 26.50 pCt. Sb_2S_3
0.2119 Sn	0.2695 = 37.21 » SnO_2
0.9331 BaSO_4	0.2645 = 36.52 » As_2O_3

VIII.	
0.1329 Sb	0.1859 = 25.87 pCt. Sb_2S_3
0.2106 Sn	0.2678 = 37.28 » SnO_2
0.9360 BaSO_4	0.2653 = 36.84 » As_2O_3

IX.	
0.1108 Sb	0.1550 = 20.26 pCt. Sb_2S_3
0.2104 Sn	0.2686 = 34.98 » SnO_2
1.2200 BaSO_4	0.3458 = 45.21 » As_2O_3

X.	
0.1247 Sb	0.1744 = 19.77 pCt. Sb_2S_3
0.2098 Sn	0.2660 = 30.15 » SnO_2
1.54865 BaSO_4	0.4390 = 49.76 » As_2O_3

Aachen, 7. April 1885.

217. Jos. Langer: Ueber isomere Sulfosäuren des Thiophens.

(III. Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Ergänzung der von mir kürzlich über Thiophendisulfosäuren gemachten Mittheilungen habe ich noch einige weitere Versuche angestellt, über die ich mir hiermit zu berichten erlaube.

Die durch ihr Chlorid und Amid bereits gekennzeichnete β -Thiophendisulfosäure (aus Dibromthiophendisulfosäure¹⁾ wurde im freien Zustande dargestellt und dann in ihr Baryumsalz übergeführt.

¹⁾ Nachzutragen ist noch, dass das in meiner ersten Abhandlung des genaueren beschriebene Dibromthiophendisulfosäureanhydrid aus Benzol umkrystallisirt, in schönen, ganz flachen Nadeln erhalten wurde.