

Salpetersäure nach der s. Z. angegebenen Methode in eine Sulfosäure des α -Naphthochinons übergeführt. Andere in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Ernst unternommene Versuche haben die Darstellung von Isomeren der genannten Substanz zum Zwecke.

Wie ich aus dem soeben erschienenen Heft 3 der »Berichte« ersehe, hat Herr Paul Seidel ebenfalls das Studium dieser Substanzen unternommen. Ich erlaube mir daher im Interesse meiner Mitarbeiter mitzuthemen, dass im hiesigen Laboratorium über den Gegenstand weiter gearbeitet wird und darum zu bitten, dass mir dieses Gebiet noch auf einige Zeit reservirt bleibe.

Charlottenburg, den 23. Februar 1892. Techn. Hochschule.

111. P. Jannasch und P. Etz: Ueber quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Brom-Strome.

(Eingegangen am 24. Februar.)

III. Die Analyse des Wood'schen Metalls.

Die genauen Resultate, welche wir bei der quantitativen Trennung von Wismuth und Cadmium und von Wismuth und Blei nach dem obigen Verfahren aufzuweisen hatten¹⁾, liessen uns auch gleich gute Erfolge bei complicirteren Gemengen aus der Schwefelwasserstoffgruppe, insbesondere bei wichtigen Legirungen, wie z. B. dem Wood'schen Metall, erwarten, Aufgaben, die uns als der eigentliche Haupt-Endzweck unserer Arbeit vorschwebten.

Die nachfolgende Mittheilung enthält als erste solcher Analysen eine im Brom-Luftstrome durchgeführte Trennung von Zinn, Wismuth, Blei und Cadmium, deren Resultate die Genauigkeit und praktische Brauchbarkeit unserer Methode vollkommen sicher beweisen.

Wir schlugen zur Erreichung unseres Zweckes zwei von einander verschiedene Wege ein. Zuerst verfahren wir auf gleiche Weise, wie wir es in unseren citirten früheren Abhandlungen beschrieben haben, dass wir nämlich das Wood'sche Metall in Königswasser lösten, zur Trockne verdampften, in die nach Möglichkeit schwach salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff einleiteten, die ausgeschiedenen Sulfide abfiltrirten, bei 100° trockneten und so zum Erhitzen im Brom-Strome verwandten.

Diese Form der Methode, welche in der Praxis zu umständlich ist und zugleich bei nicht ganz subtiler Ausführung doch kleine Fehler-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3746 und XXV, 124.

quellen in sich birgt (cf. a. a. O.), ersetzen wir später in einer zweiten Reihe von Versuchen durch ein bei Weitem vortheilhafteres Verfahren, welches uns dadurch glückte, dass wir die zu analysirende Metallegirung in ein Porcellanschiffchen brachten und durch Zusammenschmelzen mit Schwefel in einem Kohlensäurestrom sulfurirten. Das so erhaltene Sulfidgemisch wurde alsdann im Bromstrom erhitzt, so dass nun alle früheren Umständlichkeiten und Fehlerquellen bei der Methode in Wegfall kamen.

Beschreibung des analytischen Ganges.

1. Mit Hülfe der Schwefelwasserstofffällung.

Zur Analyse verwandten wir ein Metall, das wir uns selbst durch Zusammenschmelzen von Wismuth, Blei, Zinn und Cadmium ungefähr in dem Verhältniss von 15:8:4:3 hergestellt hatten. Ein grösseres Stück wurde möglichst von der Oxydschicht durch Abschaben befreit und mit dem Messer zu feinen Schnitzelchen zerkleinert. Sodann löst man in einer tiefen Porcellanschale etwa 1 g Substanz in verdünntem Königswasser (concentrirtes ist zu vermeiden, da sonst die Reaction zu heftig wird) und dampft nach erfolgter Einwirkung zur Trockne ein. Die entstandenen Chloride nimmt man jetzt (nach Ueberspülung in ein grösseres Becherglas) mit Wasser und soviel Salzsäure auf, dass in der Kochhitze Alles klar gelöst bleibt, und leitet in die heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas ein. Nach etwa einer halben Stunde ist es rätlich, die freie Säure durch Natronlauge hinreichend abzustumpfen und darauf mit dem Einleiten des Gases fortzufahren. Nach erfolgter Ausfällung filtrirt man auf einem gewogenen Filter, trocknet den Niederschlag bei 100°, bringt ihn schliesslich in das Bromirungsrohr und fängt mit der beweglichen Gasflamme zu erwärmen an. Alsbald beginnt die Destillation von Bromschwefel, Zinnbromid und Wismuthbromid, während die im Schiffchen zurückbleibenden Bromide des Bleis und Cadmiums allmählich schmelzen. Sobald dies eintritt, geht man fächernd mit der Flamme weiter und treibt so allmählich alles an das Glasrohr Sublimirende in die Vorlagen. Sollte, was bei Anwendung des gewöhnlichen käuflichen Broms stets eintritt, ein schwacher, weisser Anflug über dem Schiffchen am Rohr entstehen¹⁾, so lasse man diesen ruhig zurück und mache nicht

¹⁾ Eine besondere Untersuchung dieses Beschlages charakterisirte ihn als Bleichlorid; die Menge desselben betrug nicht mehr als 0.15 pCt. von der angewandten Legirung. Um ihn ganz zu vermeiden, muss man ein völlig chlorfreies Brom benutzen, erhalten durch anhaltendes Schütteln des käuflichen mit gepulvertem Kaliumbromid, Absitzenlassen und Filtration durch Asbest oder Glaswolle. Wir bemühen uns gegenwärtig einen nur aus Glasteilen bestehenden Absorptionsapparat herzustellen, gleichzeitig so eingerichtet, dass etwaige nicht flüchtige Beschläge im Rohr für sich quantitativ gelöst und bestimmt werden können.

den vergeblichen Versuch, ihn durch stärkeres Erhitzen zu vertreiben, damit nicht geringe Mengen von Blei- und Cadmiumbromid mit zur Verflüchtigung gelangen.

Nachdem man ein Mal mit der Flamme bis an das Ende der Röhre gelangt ist, geht man wieder an den Anfang des Schiffchens zurück und macht dieselbe Manipulation nochmals durch, indem man immer so lange erhitzt, bis der Inhalt des Schiffchens schmilzt. Es wird dabei wieder ein geringer Antheil sublimiren; diesen treibt man ebenfalls in die Vorlage und wiederholt so lange die Operation, als beim Erhitzen ein gelber, sublimirbarer, ölig schmelzender Anflug entsteht. Nach 3- bis 4-maligem Erhitzen ist dies meistens nicht mehr der Fall. Man lässt nun die Röhre im langsamen Bromstrome erkalten. Sodann zieht man das Schiffchen aus der Röhre und bringt es mit der gelblichen Schmelze von Blei- und Cadmiumbromid, die es enthält, in eine Porcellanschale, übergiesst mit Chlorwasser und verdampft auf dem Wasserbade unter zeitweiser Erneuerung des Chlorwassers zur Trockene, wodurch der Schiffcheninhalt in die leichter löslichen Chloride übergeht. Die das Zinn und das Wismuth enthaltende salpetersaure Vorlageflüssigkeit spült man in eine grosse Schale und dampft die ganze Flüssigkeit ein. Nunmehr werden Blei- und Cadmiumchlorid mit heissem Wasser gelöst, das Schiffchen abgespritzt und die klare Lösung in ein Becherglas gebracht. Hierin wird das Blei in der Kochhitze mit siedender verdünnter Schwefelsäure gefällt, das gleiche Volumen Alkohol hinzufügt und nach längerem Stehen und völliger Klärung der Flüssigkeit das Bleisulfat abfiltrirt, verascht und gewogen. Im Filtrat, das man zur Vertreibung des Alkohols entsprechend concentrirt, wird das Cadmium mit Natriumcarbonat gefällt und als Cadmiumoxyd bestimmt. Behufs Wägung der Metallniederschläge bringen wir dieselben noch feucht zusammen mit dem Filter in den gewogenen Porcellantiegel, um sie darin mit der erforderlichen Vorsicht nach der Bunsen'schen Manier ¹⁾ zu veraschen, ohne hierbei den Tiegeldeckel aufzusetzen. Bei dieser Form der Verbrennung umgeht man die nachtheiligen Reductionen zu Metall am allerbesten, viel sicherer als bei der Veraschung der Filter für sich unter vorheriger Durchfeuchtung derselben mit Ammonnitrat. Bei dem Bleisulfat entsteht etwas Bleioxyd, was eine besondere Behandlung des Rückstandes mit Salpetersäure und nachträglichen Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, Verdampfung und Abrauchung u. s. w. erforderlich macht. Für die als Oxyde zu wägenden Metalle ist ein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 259; Zeitschr. f. analyt. Chem. (Fresenius) 8, 174 und 19, 138. Das Wismuthoxyd scheint eine Ausnahme zu bilden, da sich hier die Sonder-Verbrennung des mit Ammonnitrat durchtränkten Filters als vortheilhafter erwies.

schliessliches Durchfeuchten der geglühten Verbindung mit starker Salpetersäure und nochmaliges Glühen bis zum constanten Gewicht nicht zu unterlassen.

Zur Trennung von Zinn und Wismuth spülten wir den Eindampfrückstand der Vorlageflüssigkeit mit Salpetersäure in einen grösseren Porcellantiegel, verdampften zuerst auf dem Wasserbade und erhitzen darnach in einem Luftbade zur Verjagung der freien Schwefelsäure. Zur gänzlichen Beseitigung der letzteren wurde der Tiegel schliesslich mit voller Flamme direct geglüht. Die vollständige Entfernung der Schwefelsäure durch Glühen ist unbedingt nothwendig, weil erst hierbei alle Zinnsäure in den unlöslichen Zustand übergeht. Den anhaltend geglühten Rückstand erwärmt man dann längere Zeit und wiederholt mit Salpetersäure auf dem Wasserbade, um alles Wismuthoxyd in Lösung zu bringen. Die in verdünnter Salpetersäure (1:3) vollkommen unlösliche Zinnsäure filtrirt man am besten auf einem doppelten Filter ab, damit sie nicht trübe durchläuft und wäscht sie am Ende so lange mit salpetersäurehaltigem Wasser, bis alles Wismuth extrahirt ist. Das Wismuth wird aus der salpetersauren Lösung in der Kochhitze durch Ammoniumcarbonat gefällt u. s. f., wobei grössere Ueberschüsse an freier Salpetersäure vorher durch Abdampfen entfernt sein müssen.

Das geglühte Wismuthoxyd kann unter Umständen kleine Mengen von Kieselsäure beigemischt enthalten, da es die Porcellantiegel gern angreift, in Folge dessen die ermittelten Werthe zu hoch ausfallen. In einem solchen Falle ist das geglühte Oxyd nochmals in Salpetersäure zu lösen, die Lösung von der Kieselsäure abzufiltriren und die Wismuthfällung mit Ammoncarbonat zu wiederholen. Es erwies sich als recht vortheilhaft, das Glühen des Gemisches von Zinnsäure und Wismuthoxyd nur in guten Berliner Tiegeln mit noch unversehrter Glasur vorzunehmen, die Wägung des Zinns in demselben Tiegel, worin das Gemisch von Wismuth- und Zinnoxid geglüht wurde.

Die Prüfung der von uns dargestellten Verbindungen von Bleisulfat, Cadmiumoxyd, Zinnsäure und Wismuthoxyd lieferte durchweg sehr zufriedenstellende und unbedingt zu Gunsten der grossen Genauigkeit unseres Verfahrens sprechende Resultate. Aus dem erhaltenen Bleisulfat konnte durch verdünnte Salpetersäure keine Spur Wismuth extrahirt werden; das in Salzsäure gelöste Cadmiumoxyd wurde durch Schwefelwasserstoff mit reinsten, hellgelber Farbe gefällt; ebenso wenig gab die gewonnene Zinnsäure an Salpetersäure Wismuth, resp. ein anderes Metall ab und nur das Wismuthoxyd enthielt unter Umständen Spuren von Blei, welche aber nicht quantitativ bestimmbar waren (cf. weiter oben, Anmerkung).

Die Unvollkommenheiten der Lösungsmethode, Abscheidung des Zinns mit rauchender Salpetersäure, Fällung des Wismuths durch sehr

verdünnte Ammonnitratlösung u. s. f. bestehen im Wesentlichen darin, dass es nur selten glückt, wismuthfreie Zinnsäure direct auszuscheiden; ferner bleibt etwas Blei bei dem Wismuth und letzteres wiederum in nicht unbedeutender Menge bei dem Bleisulfat und auch bei dem Cadmium, so dass beispielsweise die Schwefelwasserstofffällung des letzteren zu Anfang regelmässig braun gefärbt erscheint.

A n a l y s e n - R e s u l t a t e .

I.	II.
Angewandte Substanz = 1.0176 g.	Angewandte Substanz = 1.0120 g.
Gefunden:	Gefunden:
PbSO ₄ = 0.4064 = 27.27 pCt. Pb	PbSO ₄ = 0.4038 = 27.25 pCt. Pb
Cd O = 0.0977 = 8.40 » Cd	Cd O = 0.0963 = 8.33 » Cd
SnO ₂ = 0.1745 = 13.48 » Sn	SnO ₂ = 0.1710 = 13.28 » Sn
Bi ₂ O ₃ = 0.5701 = 50.23 » Bi	Bi ₂ O ₃ = 0.5740 = 50.85 » Bi
99.38 pCt. —	99.71 pCt. —

2. Directe Sulfurirung des Wood'schen Metalls in einem Porcellanschiffchen.

Vorversuche, die wir zur Auffindung einer geeigneten directen Sulfurirungs-Methode auf trockenem Wege mit Bleinitrat anstellten, indem wir einen Strom von Schwefelwasserstoff darüber leiteten, der durch eine Flasche mit starkem Schwefelammonium ging und sich damit sättigte, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Wir wandten uns daher zu einem directen Zusammenschmelzen der Substanz mit einem Ueberschuss von Schwefel und zwar zunächst für den vorliegenden Fall in einer Kohlensäure-Atmosphäre, womit wir unsern Zweck sogleich auf das Vollkommenste erreichten¹⁾. Wir füllten zuvörderst ein geräumiges Porcellan-Schiffchen von 4.5 ccm Inhalt (7 cm lang und 1.5 cm breit) etwa bis zur Hälfte mit reinem, gepulvertem Schwefel an. Auf dieser Unterlage vertheilten wir gut die kleinen Metallschnitzel und breiteten darüber nochmals eine Schicht Schwefel, worauf man das so beschickte Schiffchen in ein weites Verbrennungrohr (20—22 mm im Lichten) schiebt. Nun lässt man einen getrockneten Kohlensäure-Strom durch das Rohr strichen, bis alle Luft verdrängt ist, und beginnt dann am Anfange des Schiffchens mit der Flamme fächelnd zu erhitzen. Der Schwefel schmilzt schnell mit dem

¹⁾ Die ersten Sulfurirungs-Versuche direct im Porcellanschiffchen sind auf meinen Wunsch von Herrn W. Römmler ausgeführt worden. Da dieselben auf eine grössere Anzahl von Metallverbindungen, auf Oxyde, Nitrate, Sulfate u. s. w. ausgedehnt werden sollen, und zwar durch Glühen in verschiedenen Gasströmen, wie Kohlensäure, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, so wird über die erzielten Ergebnisse erst später berichtet werden.

Metall zusammen unter Bildung von Metallsulfid. Den überschüssigen Schwefel bringt man zum Sieden und treibt ihn weiter nach dem Ende der Röhre hin. Hat man so den ganzen Inhalt des Schiffchens in Sulfid übergeführt, so kann man zur grösseren Sicherheit noch ein- oder zweimal das Schiffchen mit Schwefel anfüllen und dieselbe Operation wiederholen; doch ist meist bei normalem Verlaufe der Reaction bereits durch eine Schmelze die Sulfurirung vollendet. Man hat jetzt nur noch nöthig, das im Kohlensäureströme erkaltete Schiffchen aus der Röhre herauszuziehen und in den bereitstehenden Bromirungs-Apparat zu bringen. Nun beginnt dieselbe Verbrennung im Brom-Ströme wie sie oben von uns ausführlich beschrieben wurde.

Durch diese grosse Vereinfachung des Verfahrens ist es möglich, die Analyse des Wood'schen Metalles in dem Zeitraum von anderthalb bis zwei Tagen bequem durchzuführen und dabei die genauesten Resultate zu erzielen.

Analysen-Resultate.

I.	II.
Angewandte Substanz = 1.0092 g.	Angewandte Substanz = 1.0122 g.
Gefunden:	Gefunden:
PbSO ₄ = 0.4066 = 27.51 pCt. Pb	PbSO ₄ = 0.4090 = 27.59 pCt. Pb
CdO = 0.0990 = 8.58 » Cd	CdO = 0.0994 = 8.60 » Cd
SnO ₂ = 0.1702 = 13.25 » Sn	SnO ₂ = 0.1708 = 13.27 » Sn
Bi ₂ O ₃ = 0.5670 = 50.35 » Bi	Bi ₂ O ₃ = 0.5690 = 50.39 » Bi
99.69 pCt. —	99.85 pCt. —

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

112. J. A. Bladin: Ueber das Triazol.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Durch Andreocci's Aufsatz in dem letzten Hefte dieser Berichte S. 225 sehe ich mich genöthigt, folgende Mittheilung zu machen, obwohl die Untersuchungen noch nicht völlig abgeschlossen sind.

Schon im November des vorigen Jahres wurde eine Untersuchung von mir vorgenommen, um das freie Triazol und Methyltriazol darzustellen. Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass diese Verbindungen auf dem von mir eingeschlagenen Wege dargestellt werden