

Nickelluftbade, bis alle Ammonsalze vertrieben sind. Das restirende Kobaltsalz wird jetzt mit wenig heissem Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure und etwas Wasserstoffsperoxyd zugefügt hat, aufgenommen, nöthigenfalls filtrirt, auf höchstens 100 ccm Flüssigkeit verdünnt und endlich in der Kochhitze mit einem ganz geringen Ueberschuss von reinem Natron unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Brom gefällt. Den erhaltenen Niederschlag wäscht man gut aus, trocknet, verascht (Filter gesondert) und wägt als Kobaltoxydoxydul. Auch kann man das Kobalt direct aus der ursprünglichen ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium niedergeschlagen. Diese Fällung muss man längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, bis sie sich vollständig absetzt, worauf man filtrirt und mit heissem ammoniumsulfidhaltigem Wasser auswäscht. Durch Anwendung eines erwärmten verdünnten Königswassers unter abwechselndem Zusatz von Wasserstoffsperoxyd gelingt es leicht, das Sulfür behufs Ausfällung des Kobalts mit Natron und Brom wieder in Lösung zu bringen.

I. Analyse.  $0.3028 \text{ g Bi} + 0.6010 \text{ Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.9038 \text{ g}$  angewandte Substanz gaben  $= 0.3374 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3026 \text{ g Bi} = 33.48 \text{ pCt.}$  (Theorie  $= 33.50 \text{ pCt.}$ ) und  $0.1220 \text{ Co}_3\text{O}_4 = 0.1139 \text{ CoO}$  (berechnet  $= 0.1137 \text{ g}$ )  $= 12.60 \text{ pCt.}$  (Theorie  $= 12.58 \text{ pCt.}$ ).

II. Analyse.  $0.3193 \text{ Bi} + 0.5330 \text{ Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.8523 \text{ g}$  angewandte Substanz gaben  $= 0.3550 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3184 \text{ g Bi} = 37.36 \text{ pCt.}$  (Theorie  $= 37.46 \text{ pCt.}$ ) und  $0.1084 \text{ g Co}_3\text{O}_4 = 0.1012 \text{ g CoO}$  (ber.  $= 0.1009 \text{ g}$ )  $= 11.87 \text{ pCt.}$  (Theorie  $= 11.84 \text{ pCt.}$ ).

286. P. Jannasch und H. Kammerer:  
Ueber die quantitative Analyse des Bleiglanzes.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Für die Analyse des Bleiglanzes hat der Eine von uns schon früher mehrere Methoden vorgeschlagen. Als besonders einfach wurde hervorgehoben einmal die Fällung der natronalkalischen Lösung des zu Bleisulfat oxydirten Sulfids durch directen Zusatz von Brom, ferner die Fällung einer ammoniakalischen Ammonacetatlösung desselben durch Wasserstoffsperoxyd und schliesslich als am schnellsten zum Ziele führend die Zersetzung des Minerals im Bromstrome<sup>1)</sup>. Die Fällung des Bleis in kalialkalischer Lösung durch Brom ist später auch von L. Medicus<sup>2)</sup> angewandt worden und zwar unter Zuleitung des Halogens in Dampfform.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 103.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2490.

0.70—0.75 g fein gepulverten Bleiglanz befeuchtet man in einer Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure, lässt einige Minuten kalt stehen und fügt jetzt 10 ccm conc. Salpetersäure hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und dampft entsprechend ein. Man giebt nun von Neuem Salpetersäure und Wasser zu nebst 10—15 Tropfen Brom und erwärmt unter öfterem Umrühren so lange, bis aller Schwefel vollständig zu Schwefelsäure oxydirt ist.

Zur sicheren Zerstörung von nebensächlich gebildetem Bromat dampft man die entstandene Salzmasse drei Mal für sich mit conc. Salpetersäure zur Staubtrockne ein. Ist dieses geschehen, so kocht man den Trockenrückstand mit 60 ccm Wasser und 20 ccm conc. Salzsäure in der bedeckten Schale kurze Zeit auf, wodurch alles Bleisulfat leicht in Lösung geht. Die zurückbleibende Gangart filtrirt man sofort ab (hohes Becherglas hierzu nehmen), wäscht Filter und Trichterrohr tüchtig mit kochendem Wasser aus, verascht und wägt.

Zur Fällung des Bleies erhitzt man zunächst das Filtrat auf freier Flamme zum Kochen, bis wieder vollständige Lösung eingetreten ist und giesst diese sofort in ein bereit gehaltenes Gemisch von 25 ccm Wasser, 50 ccm Wasserstoffsperoxyd und 50 ccm conc. Ammoniak. Das Blei fällt so als ein schön gelbrother, z. Th. krystallinischer Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung bei Gelegenheit ermittelt werden soll. Man lässt nun die Fällung bedeckt unter zeitweiligem Umrühren mehrere Stunden stehen, filtrirt alsdann ab, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus, trocknet und wägt das Blei als Bleioxyd im Platintiegel (vgl. a. a. O.).

Zur Bestimmung der Schwefelsäure dampft man zunächst das Filtrat des Bleiniederschlags auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches ein, giebt dann 5 ccm conc. Salzsäure und ebenso viel Alkohol hinzu und erhitzt einige Zeit ruhig weiter, um bestimmte Mengen von gebildeter Ueberschwefelsäure zu regeneriren, resp. etwa noch vorhandenes Wasserstoffsperoxyd sicher zu zerstören. Man fällt jetzt erst die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Baryumchloridlösung. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregel, so erhält man in Folge der Löslichkeit des Baryumper-sulfats viel zu niedrige Resultate.

Analyse: 0.7134 g Bleiglanz gaben = 0.0061 g Gangart = 0.86 pCt.; 0.6582 g PbO = 0.6110 g Pb = 85.65 pCt. Pb und 0.6797 g BaSO<sub>4</sub> = 0.0934 g S = 13.09 pCt.; in Summa = 99.60 pCt. Die Theorie verlangt 86.58 pCt. Pb und 13.42 pCt. S.

Obige Art, den Bleiglanz zu analysiren, gestaltet sich noch einfacher, als die bereits eingangs erwähnten Bestimmungsmethoden auf nassem Wege.

Geringe Verunreinigungen eines Bleiglanzes mit Kupfer, Nickel, Zink oder Arsen befinden sich bei der Wasserstoffsperoxydmethode im ammoniakalischen Filtrat und können hier nach der Abscheidung der Schwefelsäure durch Baryumchlorid für sich bestimmt werden.

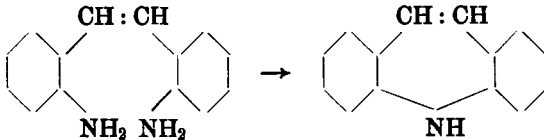
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Juni 1895.

**287. Johannes Thiele und Otto Dimroth: Indol aus *o*-Diamidostilben.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

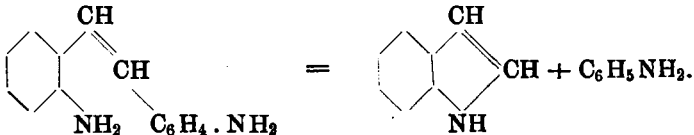
(Eingegangen am 12. Juni.)

Aehnlich wie aus *o*-Diamidodiphenyl beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck sich Carbazol unter Abspaltung von Ammoniak bildet<sup>1)</sup> könnte man erwarten, dass *o*-Diamidostilben unter geeigneten Umständen einen siebengliedrigen Ring liefern wird:



Aehnliche Siebenringe sind ja auch schon vereinzelt dargestellt worden.

Das Experiment ergab ein sehr unerwartetes Resultat. Mit wässriger Salzsäure im Rohr liefert das *o*-Diamidostilben nur unerquickliche Producte, erhitzt man dagegen gleiche Moleküle der Base und ihres Chlorhydrates in trockenem Zustand, so wird bei ca. 170° Anilin abgespalten unter Bildung von Indol:



Die Reaction geht sowohl mit dem von Bischoff<sup>2)</sup> beschriebenen *trans*-*o*-Diamidostilben als auch mit dem bisher unbekanntem *cis*-Derivat von statten. So gewaltsam diese wohl ohne Analogie dastehende Reaction auch erscheint, so geht sie unter geeigneten Umständen doch vollkommen quantitativ vor sich, und dürfte unter den zahlreichen Bildungsweisen des Indols, welche alle sehr geringe Ausbeuten geben, als Darstellungsmethode sicher den Vorzug verdienen.

<sup>1)</sup> Täuber, diese Berichte 24, 200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2072.