

Eine weitere Lösung enthielt  $0.13546 \text{ Hg Cl}_2 = 0.11775 \text{ Hg Cl}$  in 10 ccm.

	angewandt	gefunden	berechnet	Theorie
1)	$0.13546 \text{ Hg Cl}_2$	0.13543	73.84 Hg	73.80 pCt.
2)	$0.13546 \cdot$	0.13581	73.99 »	73.80 »

Die Brauchbarkeit der Methode ist durch vorstehende Resultate genügend bewiesen. Der Vortheil derselben liegt in der verhältnissmässig raschen Ausführbarkeit gegenüber den bisher üblichen Bestimmungen mittels phosphoriger Säure. Beachtenswerth ist, dass bei einer Quecksilbernitratlösung ein grösserer Zusatz von Wasserstoffsperoxyd nöthig ist. Eine Nitratlösung von ungefähr 6 pCt. bedarf für 10 ccm ungefähr 30 ccm Wasserstoffsperoxyd, während eine gleich procentige Chloridlösung nur 10 ccm nöthig hat.

363. L. Vanino: Ueber das Verhalten der durch unterphosphorige Säure gefällten Elemente gegen Wasserstoffsperoxyd und über die Anwendbarkeit der Reaction zum qualitativen Nachweis von Arsen, Antimon und Wismuth bei Gegenwart von Edelmetallen.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

(Eingegangen am 9. August.)

Ich habe im Laufe der vorerwähnten Reaction die Beobachtung gemacht, dass die durch unterphosphorige Säure abgeschiedenen Elemente theilweise wiederum durch Wasserstoffsperoxyd in Lösung gebracht werden können. So lösen sich glatt Kupfer, Arsen, Antimon, Wismuth, während Silber, Gold, Ruthenium, Palladium, Osmium und auch das von Vielen zu den Edelmetallen gerechnete Quecksilber ungelöst zurückbleiben.

Diese Reaction gestattet nun eine Trennung der sogen. Edelmetalle von den übrigen gegen unterphosphorige Säure reactionsfähigen Elementen sowohl in qualitativer wie auch in vielen Fällen in quantitativer Beziehung. Indem ich mir die Anwendung dieser Reaction vorbehalte, möchte ich gleich jetzt auf eine praktische Methode zum Nachweis des Arsens, Antimons und Wismuths bei Gegenwart von Edelmetallen mittels dieser Reaction hin-

weisen. In der Literatur finden wir über das Verhalten der unterphosphorigen Säure gegen Arsen einige Angaben.

Gmelin-Kraut erwähnt in seinem Handbuch, II, 671, dass Arsen beim Kochen durch obenerwähntes Reagens abgeschieden wird. Engel<sup>1)</sup> gründet darauf ein Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure, Looff<sup>2)</sup> giebt der unterphosphorigen Säure zur Prüfung der Arzneimittel auf Arsen vor der Zinnchlorürlösung den Vorzug, weil erstere die Reaction schärfer und die Färbung schneller zur Anschauung bringt, und endlich J. Thiele<sup>3)</sup> benutzt dieselbe zum eleganten Nachweis der Arsens, Antimons und Wismuths in salzsaurer Lösung und bezeichnet bei dieser Reaction neben Kupfer, welches übrigens in sehr concentrirter Lösung nur bei einem starken Ueberschuss von unterphosphoriger Säure in Betracht kommen kann, die Edelmetalle als störend. In dem Wasserstoffsperoxyd besitzen wir nun ein Mittel, auch bei Gegenwart dieser Arsen, Antimon und Wismuth mit Sicherheit nachzuweisen. Giebt man nämlich zu einer stark sauren Lösung, welche Arsen, Antimon, Wismuth und Gold enthält, unterphosphorige Säure, so scheiden sich in kurzer Zeit beim Erwärmen sämtliche Elemente als solche ab. Fügt man nun käufliches Wasserstoffsperoxyd hinzu, so löst sich Arsen und Antimon glatt auf, während Gold zurückbleibt. Im Filtrate lassen sich dann die übrigen vorhandenen Elemente nachweisen, indem man dasselbe erwärmt. In kurzer Zeit scheidet sich das braune Arsen ab, während erst nach längerem Kochen die Abscheidung des schwarzgrauen Antimons bezw. Wismuths erfolgt. Ein erneuter Zusatz von unterphosphoriger Säure ist empfehlenswerth, weil dadurch die Abscheidung wesentlich beschleunigt wird.

Auf ganz gleiche Weise lässt sich diese Reaction auch bei Gegenwart von Quecksilber, Ruthenium, Palladium und Osmium ausführen; Platin, Iridium und Rhodium werden durch unterphosphorige Säure nicht abgeschieden. Letztere lassen sich daher von ersteren durch genanntes Reagens trennen.

Hat man nun z. B. eine Lösung von Arsen, Antimon, Gold und Platin, so bewerkstelligt man in der Weise die Trennung, dass man die salzsaure Lösung mit unterphosphoriger Säure kocht, wodurch sämtliche genannten Elemente mit Ausnahme von Platin abgeschieden werden. Die Trennung der ersteren erfolgt durch Wasserstoffsperoxyd, während man das im Filtrat vorhandene Platin elektrolytisch aus demselben abscheidet, eine Reaction, die durch die Gegenwart der unterphosphorigen Säure sehr begünstigt wird.

<sup>1)</sup> Engel, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 13.

<sup>2)</sup> Looff, Pharm. Centralhalle 1890, 699.

<sup>3)</sup> J. Thiele, Ann. d. Chem. 265, 55.

Noch bemerken möchte ich, dass die Abscheidung der Edelmetalle Gold und Silber und Quecksilber schon in kürzester Zeit in der Kälte erfolgt, während die Ausscheidung der übrigen Elemente meist nur in der Wärme vor sich geht.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### 364. L. Vanino: Ueber Acylsuperoxyde.

[III. Mittheilung über organische Superoxyde.]

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

Anschliessend an die früheren Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit meinem hochverehrten Lehrer v. Pechmann<sup>1)</sup> und Dr. Eduard Thiele<sup>2)</sup> ausführte, schien es mir von Interesse, das Verhalten der Superoxyde gegen verschiedene Agentien weiter zu verfolgen und das Studium auch auf das Nitroproduct des Benzoylsuperoxydes auszudehnen.

#### Benzoylsuperoxyd.

Die Eigenschaften des Körpers sind bereits in früheren Abhandlungen beschrieben worden. Ich habe denselben hinzuzufügen, dass derselbe wie Chlorkalk riecht und in fast allen üblichen Solventien, so auch in Wasser, löslich ist. Kocht man ihn längere Zeit mit vorerwähntem Lösungsmittel, so tritt theilweise Verharzung ein unter Verflüchtigung der unveränderten Substanz. Interessant ist die Beständigkeit gegen concentrirte Salzsäure. Behandelt man Benzoylsuperoxyd mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19, so findet selbst bei einer Temperatur von 120° und erhöhtem Druck keine Reaction statt, erst bei höherer Temperatur zersetzt sich das Peroxyd unter Kohleabscheidung. Wie vorausszusehen, blieb auch die Flusssäure ohne jegliche Einwirkung, während Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Brom bezw. Jod reagiren. Stürmisch verläuft letztere Reaction beim Erwärmen. Formaldehyd reducirt ebenfalls in alkalischer Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure; Cyankalium, mit trockenem Benzoylsuperoxyd erhitzt, detonirt. Auffallend beständig erweist sich das Peroxyd gegen Zink und Salzsäure, sowie gegen Natriumamalgam in der Kälte. In beiden Fällen verläuft die Reaction äusserst träge.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1510.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1724.