Kalilauge und Brom gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nach Versetzen mit überschüssigem Ammon scheidet man das Nickel in der Wärme auf elektrolytischem Wege aus der Lösung ab. Kleine hierbei sich ergebende Eisenmengen sind abzufiltriren, zu wägen und dem bei dem Zink gefundenen Eisen hinzuzuaddiren.

Zur Trennung des Bleis vom Wismuth. In einer Mittheilung über die verschiedenen Trennungsmethoden des Bleis vom Wismuth empfiehlt Hermann Herzog jun. *) ein neues Verfahren, welches sich auf die Abscheidung des Wismuths als basisch essigsaures Salz durch Kochen mit essigsaurem Natron in neutraler Lösung gründet.

Zur Ausführung versetzt man die Lösung der Nitate mit kohlen-saurem Natron, bis ein schwacher, aber deutlicher, bleibender, flockiger Niederschlag entstanden ist. Schüttelt oder rührt man nun kräftig um, so wird der Niederschlag krystallinisch und setzt sich rasch zu Boden. Nachdem man sich hierauf überzeugt hat, dass auf Zusatz eines weiteren Tropfens einer Lösung von kohlen-saurem Natron zu der klaren Flüssigkeit noch ein Niederschlag gebildet wird, fügt man essigsaures Natron zu und erhitzt dann während $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden zum starken Kochen. Der entstandene Niederschlag wird heiss abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, alsdann in warmer Salpetersäure gelöst und das Wismuth mit kohlen-saurem Ammon gefällt.

Das in dem Filtrate von dem basisch essigsauren Wismuthoxyd enthaltene Blei wird in bekannter Weise bestimmt.

Die mitgetheilten Beleganalysen sind sehr zufriedenstellend.

Ueber die Trennung des Zinns und des Antimons liegt eine Mittheilung von A. d. Carnot **) vor.

Versetzt man die schwach saure Lösung der Chlorüre des Zinns und des Antimons mit Chlorammonium, oder stumpft man, im Falle die Lösungen stark sauer sind, die freie Säure mit Ammoniak ab, fügt alsdann Oxalsäure und schliesslich wieder Ammoniak, bis fast zur vollständigen Neutralisation, zu, so erhält man in Folge der Bildung löslicher Doppeloxyalate klare Lösungen, welche sich auch weiter mit Wasser verdünnen lassen ohne dass eine Trübung erfolgt. Aus einer so vorbereiteten Lösung fällt Schwefelwasserstoff das Antimon vollständig als

*) Journal of analytical Chemistry 1, 245; vom Verfasser eingesandt.

**) Compt. rend. 103, 258.

Sulfür, während sich das Zinn nur unvollständig als schwarzes Sulfür abscheidet. Auffallend ist die schwarze Farbe des so erhaltenen Zinnsulfürs, da demselben allgemein eine braunschwarze Farbe zugeschrieben wird. Die Erklärung hierfür ist in dem Umstande zu suchen, dass dem auf anderem Wege dargestellten Zinnsulfür stets mehr oder weniger gelbes Zinnsulfid beigemischt und die Farbe des reinen Sulfürs schwarz ist.

Unterschwefligsaures Natron erzeugt beim Aufkochen einer mit Oxalsäure versetzten Lösung von Zinnchlorür keine Fällung des Zinns; es findet nur eine Schwefelausscheidung statt.*) Dagegen bildet sich in Antimonlösungen, gleichviel ob dieselben mit Salzsäure oder Oxalsäure angesäuert sind, beim Aufkochen mit unterschwefligsaurem Natron unter Entwicklung von schwefliger Säure ein anfangs gelber, hierauf orangefarbener und schliesslich zinnoberrother Niederschlag. Derselbe besteht neben beigemengtem Schwefel aus einem Oxysulfür des Antimons. Wird der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen bei 110° C. durch Schwefelkohlenstoff von dem beigemengten Schwefel befreit, so erweist sich die Antimonverbindung von schön rother Farbe und entspricht genau der Formel Sb_2OS_2 .**) Die Ausfällung des Antimons ist nur vollständig, wenn die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt wurde, und bei Gegenwart einer geringen Menge freier Salzsäure; die Abscheidung kann unvollständig sein im Falle nur freie Oxalsäure vorhanden ist.

Auf die letzten Reactionen gründet nun A. d. Carnot folgende Trennungsmethode des Zinns und Antimons:

Man versetzt die salzsaure Lösung der beiden Metalle, je nachdem dieselbe mehr oder weniger freie Säure enthält, mit Ammoniak oder Chlorammonium, fügt alsdann etwa 2 g Oxalsäure in Lösung zu und hierauf wieder Ammoniak bis nahezu neutral. Die Lösung wird auf 250—300 cc verdünnt und eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt, welche wenigstens zehnmal so viel krystallisiertes Salz enthält als die zu fällende Menge Antimon beträgt. Die in der Kälte klare Lösung trübt sich beim Erhitzen und geht von Gelb in Roth über. Man gibt jetzt 1—2 cc Salzsäure, welche zuvor mit Wasser verdünnt wurde, zu und erhält während einiger Minuten im Kochen. Nachdem

*) Beim Aufkochen einer salzsauren Zinnlösung mit unterschwefligsaurem Natron entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, welcher Schwefel, Zinnsulfür und Zinnoxid enthält.

**) Der Niederschlag entsteht nach der Gleichung:

sich der rothe Niederschlag abgesetzt und die Flüssigkeit geklärt hat, fügt man noch einige Tropfen Salzsäure zu und erhitzt wieder zum Sieden. Erfolgt hierbei eine milchige, rein weisse Trübung, so ist das Antimon vollständig abgeschieden; ist die Trübung dagegen von gelber oder röthlicher Farbe, so muss nochmals Salzsäure und zuweilen auch unterschwefligsaures Natron zugegeben werden, denn eine vollständige Fällung des Antimons ist noch nicht erreicht. Im Falle durch den Salzsäurezusatz die Flüssigkeit klar bleibt, ist von Neuem mit unterschwefligsaurem Natron zu versetzen, bis schliesslich durch Salzsäure ein rein weisser Niederschlag erzeugt wird.

Der Antimonniederschlag wird auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und ausgewaschen. Einen an den Wandungen des Kolbens etwa fest haftenden rothen Beschlag löst man entweder in sehr wenig Salzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff, verdünnt und fällt wieder durch Aufkochen mit unterschwefligsaurem Natron, oder man löst denselben in einigen Tropfen Schwefelammonium und zersetzt letzteres nach dem Verdünnen mit Salzsäure. Der in dem einen wie dem anderen Fall entstandene Niederschlag wird mit dem ersten auf dem Filter vereinigt.

Das abfiltrirte Oxydsulfür des Antimons, welchem immer eine grosse Menge Schwefel beigemischt ist, führt man zweckmässig durch einfaches Glühen im trockenen Kohlensäurestrom in Dreifach-Schwefelantimon über, oder man bestimmt das Antimon nach einer der volumetrischen Methoden, nachdem man den noch feuchten Niederschlag durch Salzsäure in Lösung übergeführt hat.

Im Filtrate vom Antimon-Niederschlage ist das Zinn mit Ammon, Schwefelammonium und Essigsäure abzuscheiden und in bekannter Weise als Zinnoxid zu bestimmen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Die Natronkalkmethode zur Bestimmung des Stickstoffs haben W. O. Atwater und C. D. Woods*) bei einer grösseren Arbeit über

*) American chemical Journal 9, 311.