nieder. Kohner konnte, auch nach gründlichem Auswaschen, in dem Schwefelkupfer stets Cadmium nachweisen, sofern das Fällungsmittel in grösserem Ueberschusse angewandt worden war. Reine Cadmiumlösungen wurden nach den Versuchen Kohner's durch unterschwefligsaures Natron jedoch nicht gefällt.

Die mitgetheilten Beleganalysen lasse ich folgen:

Angewandt:		Gefunden:	
Cu	Cd	Cu	Cd
0,0494 g	0,5599 g	0,0505 g	0,5572 g
0,1236 «	0,3733 «	0,1242 «	0,3724 «
0,2473 «	0,1866 «	0,2484 «	0,1857 «
0,3709 «	0,0746 «	0,3717 «	0,0735 «

Ueber einige Trennungs- und Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns. E. Lesser*) hat einige dieser Methoden einer Prüfung unterzogen, um die Bedingungen zu studiren, unter welchen die besten Resultate erhalten werden.

Die bekannte Methode von F. W. Clarke**), welche auf der Löslichkeit des Zinnsulfids in Oxalsäure beruht, ergab Lesser unter Anwendung folgender Vorsichtsmaassregeln sehr zufriedenstellende Resultate:***)

Man neutralisirt die Lösung der Metalle möglichst weit, damit eine vollständige Fällung des Antimons erreicht wird. Alsdann ist der Lösung so viel Oxalsäure zuzufügen, dass auf 1 g Zinn etwa 35—40 g Oxalsäure kommen. Den ungefähren Gehalt an Zinn erfährt man nach Lesser, indem man die durch Schwefelwasserstoff aus einer Probe gefällten Schwefelmetalle mit Salpetersäure oxydirt, den unlöslichen Rückstand von Zinnoxid und Antimontetroxyd durch Filtration von der Lösung trennt, in einem gewogenen Tiegel glüht und wägt.

In die mit Oxalsäure versetzte Lösung wird jetzt unter Erhitzen Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und der Niederschlag ab-

*) Inaugural-Dissertation, Berlin, 1886.

**) Chem. News 21, 124 — Diese Zeitschrift 9, 487.

***) Vergl hierzu auch G. C. Wittstein und A. B. Clark jr., diese Zeitschrift 9, 490; Fred. P. Dewey, diese Zeitschrift 21, 114; R. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, p. 637 und 638.

filtrirt. Die Schwefelmetalle werden in Schwefelammonium gelöst und nach dem Ansäuern mit Oxalsäure nochmals heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt, um die geringe Menge Zinn zu entfernen, die bei der ersten Fällung mit niedergeschlagen wurde. Die beiden das Zinn enthaltenden Filtrate fällt man nach dem Concentriren nach Clarke's Vorschrift mit Ammon, Schwefelammonium und Essigsäure und bestimmt den ausgeschiedenen Niederschlag in bekannter Weise als Zinnoxid.

Zur Trennung von Arsen und Antimon oxydirt Lesser die Schwefelmetalle*) zunächst mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, versetzt die erhaltene Lösung mit Weinsteinsäure und Ammon im Ueberschuss und fällt die Arsensäure mit Magnesiamixtur. Um die mit der arsensauren Ammon-Magnesia niedergefallene basisch weinsteinsäure Magnesia aus dem Niederschlage zu entfernen, wurde derselbe in Salzsäure gelöst, unter Zusatz von etwas Magnesiamixtur nochmals mit Ammon gefällt und schliesslich die arsensaure Ammon-Magnesia unter den bekannten Vorichtsmaassregeln zur Wägung gebracht.

Aus der von dem Arsenniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist nach dem Ansäuern das Antimon mit Schwefelwasserstoff zu fällen, das Schwefelantimon in Antimontetroxyd überzuführen und als solches zu bestimmen.**)

H. Vohl***) hat zur Trennung von Zinn, Arsen und Antimon eine Methode in Vorschlag gebracht, welche sich auf die Fällbarkeit des Arsens und Antimons in saurer Lösung durch unterschwefligsaures Natron gründet. Man versetzt die stark saure, zum Sieden erhitzte Lösung der drei genannten Metalle mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, bis der Niederschlag nicht mehr gelb oder orangefarben, sondern weiss wird und die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel stark opalisirt. Nach Lesser lässt sich diese Methode bei Zinn und Arsen mit bestem Erfolg zur Anwendung bringen, dagegen führt dieselbe bei Zinn und Antimon zu ungenauen Resultaten, da durch den erforderlichen grossen Ueberschuss an Salzsäure stets Antimon in

*) Nachdem dieselben durch Auflösen in erwärmtem Schwefelammonium vom Filter in ein Becherglas gebracht worden waren.

**) Der Verfasser führt auf diese Weise erhaltene, gut stimmende Beleganalysen an, also im Gegensatz mit R. Bunsen, welcher dieses Bestimmungsverfahren als keine exacten Resultate liefernd bezeichnet (diese Zeitschrift 18, 267).

***) Liebig's Annalen der Chemie 96, 240.

Lösung gehalten wird und bei einem geringeren Gehalt an Salzsäure sehr leicht ein Theil des Zinns mit dem Antimon niederfällt. *)

Nach Ph. de Clermont und J. Frommel**) gehen die Schwefelverbindungen des Zinns, Antimons und Arsens durch Einwirkung von kochendem Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in die Oxyde über. Die oben erwähnten Autoren schlagen diese Behandlung zur Trennung der drei Metalle vor, da die Oxyde des Arsens in Wasser löslich sind, diejenigen des Zinns und Antimons jedoch nicht. Lesser fand nun bei Prüfung dieses Verfahrens zwar bestätigt, dass sich die Schwefelmetalle durch kochendes Wasser zersetzen lassen, die Oxyde des Zinns und Antimons jedoch bei dieser Behandlung nicht ganz ungelöst bleiben, aus welchem Grunde die Methode werthlos ist.

Mit der von verschiedenen Seiten empfohlenen Anwendung der concentrirten Salzsäure als Trennungsmittel für Schwefelarsen und Schwefelantimon erzielte Lesser gleichfalls ungünstige Resultate. Leitet man durch die stark salzsaure Lösung beider Metalle Schwefelwasserstoff während längerer Zeit (bei 0,5 g As_2O_3 30—35 Stunden), so wird zwar alles Arsen ausgefällt, mit demselben scheidet sich jedoch auch immer etwas Antimon aus. Umgekehrt bleibt immer etwas Arsen in Lösung, wenn das Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht genügend lange fortgesetzt wird.

Lesser brachte bei seinen sämtlichen Versuchen das Antimon als Antimontetroxyd zur Wägung. Da diese Methode jedoch viel Vorsicht beim Oxydiren des Schwefelantimons erfordert und auch eine gewisse Erfahrung nöthig ist, um die Zeitdauer zu beurtheilen, während welcher das Antimontetroxyd stark geglüht werden muss, so empfiehlt der Verfasser mehr die Bestimmung als Antimontrisulfid. Um das Antimon in diese Form umzuwandeln, behandelt man das abfiltrirte und ausgewaschene Schwefelantimon zunächst mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung der Hauptmenge des beigemengten Schwefels und bringt hierauf den Niederschlag mit Hülfe der Spritzflasche in einen gewogenen Porzellantiegel, in welchen man auch das am Filter noch haftende Schwefelantimon durch Lösen mit Schwefelammonium überführt. Der Niederschlag wird nun im bedeckten Tiegel im Luftbade bei 200—230° C.

*) Vergl. hierzu die bestätigenden Angaben von R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, p. 640.

**) Compt. rend. 86, 826.

bis zu constantem Gewicht getrocknet, was nach Lesser allerdings viel Zeit, in den meisten Fällen bis zu 9 Stunden, erforderte.

Die Methode ist weiter mit dem Uebelstande verbunden, dass das kupferne Luftbad in nicht geringem Maasse angegriffen wird.

Ueber die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Urannitrats. Urannitrat bildet mit dem Farbstoff der Cochenille einen Lack; dieses Verhalten benutzt Charles Malot*), um das Ende der Reaction bei der Phosphorsäurebestimmung anzuzeigen.

Wenn die vorbereitenden Arbeiten so weit ausgeführt sind, dass sich die phosphorsaure Ammon-Magnesia in verdünnter Salpetersäure gelöst befindet, setzt man einige Tropfen Cochenillelösung**) und darauf so viel verdünntes Ammoniak hinzu, dass die Farbe eben violett erscheint; diese Färbung nimmt man dann durch 1 oder 2 Tropfen Salpetersäure wieder weg. Die Flüssigkeit wird nun auf 100° C. erhitzt und mit 5 cc einer Lösung von essigsaurem Natron versetzt, worauf man aus einer Bürette die Lösung des Urannitrats zufließen lässt. Jeder Tropfen bringt beim Einfallen eine bläulichgrüne Färbung hervor, welche beim Umrühren wieder verschwindet, bis durch einen letzten Tropfen die ganze Masse der Flüssigkeit bleibend grün gefärbt erscheint. Prüft man jetzt mittelst der Tüpfelmethode mit Ferrocyankalium, so lässt sich kein Uran in der Lösung wahrnehmen, was erst der Fall ist, wenn man noch mehrere Tropfen der Urannitratlösung hinzugesetzt hat. Die Reaction ist demnach sehr scharf und gestattet die Bestimmung der Phosphorsäure in grosser Verdünnung.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Eine charakteristische Reaction der secundären Alkohole hat G. Chancel***) mitgetheilt. Dieselbe gestattet eine leichte Unterscheidung der secundären (und voraussichtlich auch der höheren tertiären)

*) Archives de Pharm. 2, 246. — Chem. Centralbl. 58, 873.

**) Durch Behandeln von Cochenille mit heissem Wasser dargestellt.

***) Comptes rendus 100, 601.