hatte, übergoss ich die 4 Filter mit je 3 CC. starkem Chlorwasser und liess die Flüssigkeiten in die zu den Filtern gehörigen Kochflaschen filtriren. Die sichtbaren Spuren von Schwefelquecksilber in 1 und 2 lösten sich sofort. Nachdem die Lösungen in gleichbeschaffene Proberröhrchen waren ausgegossen worden, fügte ich zu jedem Zinnchlorürlösung im Ueberschuss. In 1 und 2 erhielt ich sehr deutliche, in 3 eine höchst geringe und in 4 eine erst nach längerem Stehen einigermaassen wahrnehmbare Reaction. Man erkennt aus diesen Versuchen, dass sich bei kalter Digestion frisch gefällten Quecksilbersulfids mit gelblichem oder mit stark gelbem Schwefelammonium geringe, aber doch deutlich wahrnehmbare, Spuren von Schwefelquecksilber lösen, während sich bei heisser Digestion (die ja auch in der Regel angewandt wird, wenn Schwefelmetalle der sechsten Gruppe von solchen der fünften Gruppe getrennt werden sollen) so geringe Spuren lösen, dass man dieselben nur mit Mühe überhaupt nachweisen kann. Am geringsten sind dieselben, wenn man das Schwefelquecksilber mit Schwefelammonium unter Zusatz von Schwefel heiss digerirt.

Trennung der Zinnsäure von der Wolframsäure. Nach H. Rose*) lässt sich eine Trennung beider Säuren in der Art bewirken, dass man sie im Wasserstoffstrom glüht. Der Gewichtsverlust soll gleich sein dem Sauerstoffgehalte der Zinnsäure und einem Drittel des Sauerstoffgehaltes der Wolframsäure, welche letztere zu Oxyd reducirt wird. Beim Kochen der geglühten Masse mit Salzsäure soll sich dann das Zinn als Chlorür lösen, während das Wolframoxyd zurückbleibt und durch Glühen an der Luft in Wolframsäure übergeführt wird. — Rammelsberg**) gelang es nicht, die Reduction in der beschriebenen Art zu leiten; schon bei halbstündigem Glühen betrug der Gewichtsverlust einer aus gewogenen Mengen von Zinn- und Wolframsäure bestehenden Mischung mehr als er — wenn die Reduction der Wolframsäure nur bis zu Oxyd fortgeschritten wäre — hätte betragen dürfen, und bei weiter fortgesetztem Glühen steigerte sich die Gewichtsabnahme noch sehr bedeutend. Ebenso wenig glückte die Scheidung des Zinns von dem Wolframoxyd durch Kochen mit Salzsäure; statt einer farblosen Lösung wurde eine blaue, später braune, erhalten, während ein Theil Wolframoxyd zurückblieb.

*) *Traité complet de Chim. analyt., Analyse quantit. 1861. p. 486.* — Dexter, *Pogg. Annal.* 92. 335.

**) *Pogg. Annal.* 120. 66.

Der Verfasser versuchte nun, ob nicht durch fortgesetztes Glühen im Wasserstoffstrom auch die Wolframsäure vollständig zu Metall könne reducirt werden und fand diese seine Vermuthung in zwei Versuchen bestätigt. Da sich aber bei so starkem und lange fortgesetztem Glühen stets etwas Zinn verflüchtigt, so ergab sich die Gewichtsabnahme des Tiegels etwas grösser als die Summe der Sauerstoffmengen, auch lässt sich in Folge dieses Umstandes das Ende der Reduction an constant bleibendem Gewichte nicht entdecken. Es eignet sich das Verfahren somit nicht zu einer directen Bestimmung des Zinns; wohl aber lässt sich nach solcher vollständigen Reduction die Scheidung der Metalle durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure bewirken. Man erhält eine farblose Lösung von Zinnchlorür mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der beim Glühen an der Luft gelbe Wolframsäure liefert. Der Verfasser erhielt bei Ausführung der Methode mit gewogenen Mengen von 1,803 Wolframsäure, die er genommen hatte, 1,778^{*)} wieder.

Rammelsberg versuchte endlich die Angabe von H. Rose, dass sich Zinnsäure beim Glühen mit Salmiak vollständig verflüchtige, während Wolframsäure sich — die Abwesenheit von Alkalien vorausgesetzt — nicht verändere, als Grundlage quantitativer Trennung beider Säuren zu benutzen und gelangte bei Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln zu befriedigenden Resultaten. Es muss nämlich die Behandlung des Gemenges mit der 6- bis 8-fachen Quantität Salmiak mehrfach und bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr erfolgt, wiederholt werden, — vor Allem aber ist darauf zu achten, dass der Porzellantiegel, in welchem die Reduction vorgenommen wird, und sein Deckel sich ausserhalb nicht mit Zinnsäure beschlagen, die sich aus dem verflüchtigten Zinnchlorid und der Feuchtigkeit der umgebenden Luft von Neuem bildet. Man setze daher den bedeckten Tiegel in einen grösseren gleichfalls bedeckten und erhitze diesen ziemlich stark. Die zurückbleibende Wolframsäure ist bald grün, bald schwärzlich gefärbt; sie wird an der Luft geglüht und dadurch gelb und von constantem Gewicht. 0,6975 Grm. Zinnsäure und 0,7335 Grm. Wolframsäure lieferten so 0,7255 Grm. Wolframsäure (Verlust 0,008), — 0,554 Grm. Zinnsäure und 1,332 Grm. Wolframsäure hinterliessen ferner 1,337 (Mehrgewicht 0,005).

^{*)} Die in der Originalabhandl. stehende Zahl 0,778 beruht offenbar auf einem Druckfehler.