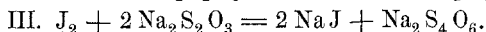
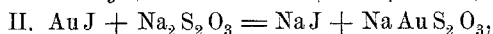
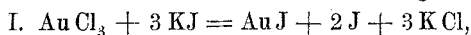


Die Reaction verläuft hierbei im Sinne der folgenden Gleichungen:



Es bildet sich also in der zweiten Phase der Reaction aus dem durch Einwirkung von Jodkalium auf Goldchlorid neben freiem Jod entstehendem Goldjodür ein dem Natrium-Silberthiosulfat analog zusammengesetztes Doppelsalz  $\text{NaAuS}_2\text{O}_3$ , wozu 1 Molecül Natriumthiosulfat beansprucht wird. Erst nach der Bildung dieser Verbindung erfolgt die Einwirkung des Thiosulfats auf das vorhandene Jod, so dass hier im Ganzen 3 Molecüle Natriumthiosulfat an der Umsetzung Theil nehmen und einem Atom Gold entsprechen.

Die günstigen Resultate, welche unter Anwendung verschiedener Mengen einer verdünnten Goldlösung (etwa 0,08—10 mg Gold) erhalten wurden, lassen das eben so einfache wie rasch ausführbare Verfahren für viele Fälle als beachtenswerth erscheinen.

**Zur Bestimmung des Antimons.** G. v. Knorre<sup>1)</sup> hat verschiedene Methoden zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und die besten Resultate nach der Methode von A. Weller<sup>2)</sup> erhalten. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft des Antimonpentachlorids, in salzsaurer Lösung beim Erwärmen mit Jodkalium unter Abscheidung von zwei Atomen Jod in Antimontrichlorid überzugehen. Während das hierbei in Freiheit gesetzte Jod nach Weller abdestillirt wird, versuchte E. F. Herron<sup>3)</sup> die Bestimmung des frei gewordenen Jods durch directe Titration mit unterschwefligsaurem Natron. Nach dieser letzteren Methode konnte v. Knorre auch unter Anwendung verschiedener Abänderungen keine befriedigenden Resultate erzielen.

Dagegen bewährte sich die Reduction der Antimonsäure mit schwefliger Säure und die titrimetrische Bestimmung des gebildeten Antimonoxyds mit Jodlösung. Um eine vollständige Reduction der Antimonsäure zu erreichen, wurden 100 cc einer Kaliumantimoniatlösung, 0,15 g Antimon enthaltend, in eine Stöpselflasche von etwa 200 cc Inhalt gebracht, mit überschüssiger concentrirter Natriumsulfidlösung

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 155.

2) Diese Zeitschrift 22, 252 (1883).

3) Diese Zeitschrift 22, 254 (1883).

versetzt und mit Salzsäure stark angesäuert. Nach dem Zubinden des Glasstöpsels wurde die Flasche eine halbe Stunde lang im Wasserbade auf  $100^{\circ}$  C. erwärmt, darauf die erkaltete Flüssigkeit in eine Porzellanschale gespült und eingedampft, bis der Geruch nach schwefliger Säure nicht mehr wahrnehmbar war; alsdann wurde mit Natriumbicarbonat übersättigt und mit Jodlösung titirt.

Die vollständige Reduction der Antimonsäure gelingt auch, wenn man zu der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung, welche sich in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben befindet, allmählich in kleinen Portionen eine concentrirte Natriumsulfidlösung hinzugibt und bis zur vollständigen Entfernung der schwefligen Säure einkocht. Bei dem nun erforderlichen Neutralisiren verfährt man am besten in der Weise, dass man die saure Flüssigkeit nach Zufügen von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Kalilauge bis zur Rothfärbung versetzt, darauf Weinsäurelösung hinzufügt und erst dann mit Natriumbicarbonat übersättigt.

Nach A. Jolles<sup>2)</sup> wird Antimonoxyd durch eine alkalische Kaliummanganatlösung vollständig in Antimonsäure, gemäss der Gleichung

$$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{K}_2\text{MnO}_3,$$

übergeführt, so dass sich diese Reaction vortheilhaft zur maassanalytischen Bestimmung des Antimonoxys benutzen lässt. Man setzt hierbei zu einer abgemessenen Menge der alkalischen Manganatlösung nach und nach und unter Umschütteln die auf ihren Gehalt an Antimonoxyd zu prüfende Lösung hinzu, bis die grüne Farbe in eine klare, gelblich braune übergegangen ist. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Mangandioxyd, während antimonsaures Kali in Lösung bleibt. Der Endpunkt der Reaction tritt scharf hervor; um jedoch vollkommen sicher zu gehen, kann man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen Salpetersäure zusammenbringen, wobei etwa noch vorhandenes Kaliummanganat durch eine röthliche Färbung, Bildung von Uebermangansäure, angezeigt wird. Ebenso lässt die Farbe der durch Asbest filtrirten Lösung mit Sicherheit erkennen, ob die Endreaction erreicht ist.

Als Titersubstanz benutzt man zweckmässig durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltenen reinen Brechweinstein. Von diesem werden 10 g unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und die Lösung auf

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 160 und S. 261.

ein Liter gebracht. Die Kaliummanganatlösung bereitet man in der Weise, dass man 4 bis 5 g festes Salz in Kalilauge (8—10 g KOH) löst, die klare Lösung vorsichtig in einen Literkolben giesst und bis zur Marke auffüllt.

Um den Wirkungswerth der Kaliummanganatlösung festzustellen, bringt man 5 oder 10 cc derselben in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen und lässt von obiger Brechweinsteinlösung unter Umschütteln so lange zufließen, bis die klare gelblich braune Farbe zum Vorschein kommt.

Von der zu untersuchenden Substanz, welche keine organischen Stoffe, keine schweren Metalloxyde oder sonstige die Reaction störende Substanzen enthalten darf, löst man alsdann 1 g in Wasser oder, wenn nöthig, in Salzsäure, und verdünnt auf 200 cc; bei Anwendung von Salzsäure fügt man vor dem Auffüllen etwas Weinsteinsäure hinzu. Man verfährt nun in gleicher Weise wie zuvor bei der Titerstellung. Selbstverständlich ist darauf zu achten, dass der Kaligehalt der abgemessenen Manganatlösung den etwaigen Salzsäuregehalt der zugefügten Antimonlösung übersteigt. Wegen der leichten Zersetzbarkeit der Kaliummanganatlösung ist es zweckmässig, dieselbe bei jedesmaligem Gebrauche frisch herzustellen.

Bei Anwendung der Methode zur Bestimmung der Antimonsäure bringt man etwa 0,5 g des antimonsauren Salzes, beziehungsweise der Antimonsäure, in einen 250 cc fassenden Messkolben, versetzt mit einer genügenden Menge Salzsäure und fügt allmählich eine concentrirte Natriumsulfidlösung hinzu. Die überschüssige schweflige Säure entfernt man vollständig durch Kochen, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und verfährt dann in obiger Weise.

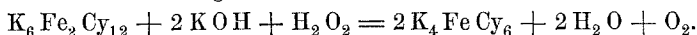
Das der vorstehenden Methode zu Grunde liegende Princip lässt sich ganz in der gleichen Weise auch zur Bestimmung der arsenigen Säure in Anwendung bringen. Als Titersubstanz benutzt man hierbei eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure (5 g auf 1 l) oder auch eine Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalt, wobei zu berücksichtigen ist, dass 1 Molecül Brechweinstein  $\frac{1}{2}$  Molecül arseniger Säure entspricht.

A. Baumann<sup>1)</sup> gründet eine Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung der arsenigen Säure und des Antimonoxyds auf die Thatsache, dass die genannten Körper durch eine alkalische Lösung von

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 117.

Ferridcyankalium oxydirt werden, während das letztere in Ferrocyan-  
kalium übergeht. Man bringt hierbei die arsenige Säure, beziehungs-  
weise das Antimonoxyd, in eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium,  
deren Gehalt bekannt ist, und bestimmt alsdann den Rest des noch  
vorhandenen Ferridcyankaliums auf gasvolumetrischem Wege unter Ver-  
wendung von Wasserstoffsperoxyd. Die Umsetzung des Ferridcyan-  
kaliums mit Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Kalilauge vollzieht  
sich nach der Gleichung:



In analoger Weise geht die Reaction mit Natronlauge vor sich,  
sowie mit Baryum-, Strontium- und Calciumhydrat.

Zur Gehaltsbestimmung des Ferridcyankaliums nach dem von  
Baumann<sup>1)</sup> vorgeschlagenen gasvolumetrischen Verfahren bringt man  
in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes die zur Analyse  
bestimmte Probe (1—2 g), löst in wenig Wasser und setzt etwa 5 cc  
Kali- oder Natronlauge (1:2) hinzu. In den eingeschmolzenen Glas-  
cylinder kommt das Wasserstoffsperoxyd. Man nimmt von diesem  
Reagens weder einen zu grossen Ueberschuss, noch verwendet man es  
in allzu concentrirtem Zustande. Will man bis zu 50 cc Gas entwickeln,  
so wendet man 5 cc etwa 2 procentiges Wasserstoffsperoxyd an; bei  
Entwicklung von 50 bis 100 cc Sauerstoff aber 10 cc.

Die weitere Ausführung gestaltet sich genau in der früher  
beschriebenen Weise, wobei nochmals hervorgehoben sei, dass völlig  
zuverlässige Resultate nur erzielt werden können, wenn sich Gas-  
entwicklungsgefäss und Messrohr während der Versuchsdauer unter  
Wasser von derselben Temperatur befinden.

Nach der Reduction des gefundenen Gasvolumens auf 0° C. und  
760 mm Druck ergibt sich durch Multiplication mit 29,447 das Ferrid-  
cyankalium in Milligrammen.

Bei der Bestimmung der arsenigen Säure wägt man je nach der  
Menge derselben 1—5 g reines trockenes Ferridcyankalium ab oder  
bereitet sich eine Lösung, von welcher 1 cc ungefähr 2 cc Sauerstoff  
entwickelt; die Verwendung schwächerer Lösungen empfiehlt sich nicht.  
Zu dem Ferridcyankalium bringt man 15—20 cc Natronlauge (1:2) und  
lässt nun die Lösung der arsenigen Säure einfließen. Dies geschieht  
in dem äusseren Theil des Entwicklungsgefässes. Den Glascylinder

1) Diese Zeitschrift 31, 436 (1892).

beschießt man mit dem Wasserstoffsperoxyd und bestimmt nach dem Temperatúrausgleich den Rest des noch vorhandenen Ferridcyankaliums.

Zieht man die Anzahl der nach Oxydation der arsenigen Säure noch gefundenen Cubikcentimeter Sauerstoff von der Anzahl ab, welche mit der angewandten Menge Ferridcyankalium allein (ohne arsenige Säure) hätte erhalten werden müssen, und multiplicirt man diese Differenz mit 4,425, so erfährt man direct die Menge der arsenigen Säure in Milligrammen.

In der gleichen Weise wie die arsenige Säure werden auch das Antimonoxyd und seine Salze, sowie das Antimontrisulfid bestimmt. Letzteres wird zunächst bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches mit concentrirter Salzsäure gekocht, worauf man nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels die Lösung des Antimonchlorürs direct in die stark alkalische Ferridcyankaliumlösung einfließen lässt und ohne Weiteres den Rest des Ferridcyankaliums gasvolumetrisch bestimmt.

Nimmt man das Atomgewicht des Antimons nach Classen zu 120,29 an, so berechnen sich aus einem Cubikcentimeter Sauerstoff bei 0° C und 760 mm Druck 6,4573 mg Antimonoxyd.

Zur Bestimmung des Antimons neben Zinn versetzt H. Giraud<sup>1)</sup> die stark salzsaure Lösung der Chloride mit Jodkalium, wobei sich das Antimonpentachlorid unter Abscheidung von freiem Jod und Bildung von Antimontrichlorid zersetzt, während das Zinnchlorid unverändert bleibt. Sind die Metalle in Form von Chlorüren vorhanden, so ist die Lösung, welche so viel freie Salzsäure enthalten muss, dass das Antimon auch ohne Weinsteinsäure gelöst bleibt, mit chlorsaurem Kali zu oxydiren und das freie Chlor durch Erhitzen zu entfernen. Man bringt die Lösung sodann in einen Kugeltrichter, versetzt mit dem gleichen Volumen Salzsäure, gibt überschüssiges Jodkalium hinzu und schüttelt wiederholt mit erneuten Mengen von Schwefelkohlenstoff aus, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Nachdem der gesammte Schwefelkohlenstoff vollständig mit Wasser ausgewaschen ist, wird das gelöste Jod durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Zu beachten ist, dass beim Decantiren des Schwefelkohlenstoffs von der salzsauren Antimonlösung nichts mitgerissen wird, da das Antimontrichlorid während des Auswaschens Jod absorbiren kann. Enthält die

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (2. sér.) 46, 504.

Lösung der beiden Metalle eine kleine Menge Kupfer, so lässt sich das Jod nicht vollständig durch Schwefelkohlenstoff entfernen, da bei dem Oeffnen des Trichters das vorhandene Kupferchlorür jedesmal durch die eintretende Luft zu Chlorid oxydirt wird, welches stets erneute Mengen von Jod in Freiheit setzt.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimons empfiehlt A. d. Lecrenier<sup>1)</sup> die folgende Abänderung des von A. Classen und R. Ludwig<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Verfahrens.

Die Antimonlösung wird, unbeachtet ihres Oxydationszustandes, mit einem Ueberschusse von Natriumsulfid versetzt. Zu der erhaltenen Flüssigkeit fügt man 50—75 cc einer 20 procentigen Lösung von krystallisirtem Natriumsulfid, erhitzt vorsichtig bis zur völligen Entfärbung, lässt erkalten und unterwirft der Einwirkung des elektrischen Stromes. Zuweilen hat der Verfasser die Stromstärke bis zu 5 cc Knallgas pro Minute gesteigert, in welchem Falle der Process in einigen Stunden beendet ist, ohne dass die Genauigkeit der Resultate wesentlich nachtheilig beeinflusst wird. Vortheilhafter arbeitet man aber mit einem schwächeren Strome, von höchstens 2,5 cc Knallgas pro Minute. Geht die Menge Antimon nicht über annähernd 0,2 g hinaus, so ist der Niederschlag ausserordentlich cohärent. In allen Fällen ist er frei von Schwefel und kann nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gewogen werden.

Um geringe Mengen von Antimon im Handelskupfer zu bestimmen, versetzt R. Finkener<sup>3)</sup> die salpetersaure Lösung mit Fluorkalium, Jodkalium und schwefliger Säure, filtrirt das ausgeschiedene Kupferjodür ab und fällt die das Antimonpentafluorid und etwas Kupfer enthaltende Lösung mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird in Salzsäure und chloresurem Kali gelöst, die Lösung mit Weinsteinsäure und viel Ammoniak versetzt, das Kupfer vorsichtig mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Antimon schliesslich als Antimontetroxyd bestimmt.

A. d. Carnot<sup>4)</sup> empfiehlt zur Gehaltsbestimmung von Antimonerzen dieselben mit concentrirter Salzsäure aufzuschliessen, das Antimon durch Zinn zu fällen und als Metall zur Wägung zu bringen.

---

1) Chemiker-Zeitung **13**, 1219.

2) Diese Zeitschrift **25**, 100 (1886).

3) Mittheilungen a. d. techn. Versuchsanstalten in Berlin 1889, S. 76. — Berg. und Hüttenmänn. Zeitung **48**, 321.

4) Bulletin de la société chimique de Paris [3. sér.] **7**, 219.

Man wendet hierbei, wenn Schwefelmetalle vorliegen, je nach dem Gehalte 2—5 *g* fein gepulverte Substanz an, so dass man etwa 1 *g* Antimon in Arbeit hat, und behandelt in einem kleinen Kolben mit etwa 50—60 *cc* concentrirter Salzsäure in der Wärme, ohne jedoch bis zum Sieden zu erhitzen. Nach beendeter Zersetzung giesst man die klare Lösung durch ein Filter, behandelt den Rückstand auf's Neue mit Säure und wiederholt diese Operation nochmals unter Zufügen von 1—2 Tropfen Salpetersäure, indem man jetzt bis auf 100° C. erhitzt. Die unlösliche Gangart wird hierauf abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach Einstellen eines Zinnstreifens auf 80—90° C. erhitzt. Die Fällung beginnt sofort und ist bei 1 *g* Antimon in etwa 1½ Stunden beendet. Man wäscht den Niederschlag zunächst durch Decantation mit verdünnter Salzsäure aus, bringt auf ein gewogenes Filter, wäscht kurz mit warmem Wasser nach, verdrängt dieses durch Alkohol, trocknet bei 100° C. und wägt das metallische Antimon. Bei dieser Operation findet weder ein Verlust noch eine merkliche Oxydation statt.

Oxydische Antimonerze, die häufig durch atmosphärische Einflüsse noch nicht vollständig umgewandelte Schwefelmetalle enthalten, werden durch Behandlung mit Salzsäure meist nur sehr schwer gelöst, so dass die Gefahr einer Verflüchtigung von Antimon oder einer unvollständigen Zersetzung des Erzes vorhanden ist.

Carnot führt daher die Oxyde durch gelindes Erhitzen der Erze in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre in leichter lösliche Sulfüre über. Zu diesem Zweck bringt man das sehr fein gepulverte Erz (2—5 *g*) in einen kleinen Kolben mit flachem Boden, auf welchem dasselbe in dünner Schicht ausgebreitet wird. Bis nahe zum Boden führt eine gebogene Röhre, durch welche ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird. Man erhitzt den Kolben auf einem Drahtnetz etwa 4—5 *cm* über einem Bunsen'schen Brenner und beachtet, dass man eine Temperatur von 300° C. nicht überschreiten darf, um einer Verflüchtigung von Schwefelantimon vorzubeugen. Das pulverförmig bleibende Erz, dessen Oberfläche man durch zeitweiliges Bewegen des Kolbens erneuert, wird von dem Schwefelwasserstoff vollständig durchdrungen, so dass die Umwandlung des Oxyds in Sulfür nach Verlauf von einer Stunde beendet ist. Nach dem Erkalten kann das Erz in demselben Kolben gelöst und die weitere Behandlung wie oben vor-

genommen werden. Die Erfahrung hat ergeben, dass nur ganz unbedeutende Mengen von Antimon ungelöst bleiben.

Die Gegenwart selbst grösserer Mengen von Eisen beeinträchtigt die Bestimmungen nicht, auch ein in selteneren Fällen vorkommender Zinkgehalt der Erze bereitet keine Schwierigkeiten. Dagegen bedingt ein Bleigehalt fehlerhafte Resultate, indem das Blei in Salzsäure gelöst und durch das Zinn mit dem Antimon abgeschieden wird. In solchen Fällen lässt sich das Blei leicht in dem gewogenen Antimon erkennen und auch bestimmen, wenn man das letztere mit gelbem Schwefelnatrium auf 50—60° C. erwärmt; das Antimon geht hierbei vollständig in Lösung, während das Blei als Sulfür zurückbleibt und als solches nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen werden kann. Das Gewicht des Sulfürs wäre nach dem Verhältniss 100:86 zu reduciren, um das Gewicht des metallischen Bleis zu erhalten. Da sich jedoch das Blei während des Trocknens sehr merklich oxydirt, ist es nach Carnot richtiger,  $\frac{9}{10}$  des Gewichts vom Bleisulfür als Correctur von dem gewogenen Antimon in Abzug zu bringen.

Arsen, welches sich allerdings nur selten in grösserer Menge in Antimonerzen findet, wird mit dem Antimon abgeschieden und bestimmt. In der Regel wird es genügen, das gewogene Antimon nur qualitativ auf Arsen zu prüfen. Man erwärmt hierzu das Metallpulver mit starker Kalilauge und fügt zuletzt noch einen Tropfen Hypochloritlösung hinzu, wodurch das gesammte Arsen und nur sehr geringe Mengen von Antimon gelöst werden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure behandelt man mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den sich rasch abscheidenden Niederschlag von Schwefelantimon ab und beobachtet, ob sich bei erneuter Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen bildet.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen der Antimonsäure ist von B. Brauner und O. Bošek<sup>1)</sup> studirt worden, indem eine Reihe von Versuchen in ähnlicher Weise ausgeführt wurde, wie bei der analogen Arbeit von B. Brauner und F. Tomiček<sup>2)</sup> über das Verhalten von Lösungen der Arsensäure gegen Schwefelwasserstoff.

Aus den Versuchen der Verfasser geht zunächst hervor, dass die Verbindungen des Antimonoxyds durch oxydirende Substanzen nur sehr

---

1) Chem. News 71, 195; von B. Brauner eingesandt.

2) Diese Zeitschrift 27, 508 (1888).



schwer vollständig in Antimonsäure übergeführt werden. So lässt sich Antimon weder in salzsaurer Lösung durch chloresaures Kali, noch mittelst rauchender Salpetersäure, auch wenn diese Oxydationsmittel in grosser Menge angewandt werden und die Einwirkung längere Zeit fortgesetzt wird, vollständig oxydiren. Dagegen wird das Antimonoxyd durch Brom in alkalischer Lösung bei 12 stündiger Einwirkung in der Wärme vollkommen oxydirt;<sup>1)</sup> die oxydirten Lösungen können alsdann mit Salzsäure angesäuert und zur Zerstörung des Hypobromits unter den von R. Bunsen<sup>2)</sup> angegebenen Vorsichtsmaassregeln eingedampft werden.

Die Versuche von Brauner und Bošek lehren weiter, dass sich aus den Lösungen der Antimonsäure dann reines dunkelbraunes Antimonpentasulfid ergibt, wenn Schwefelwasserstoff, in Form von Schwefelwasserstoffwasser<sup>3)</sup>, sofort im Ueberschusse auf diese Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Da diese Bedingungen durchaus der Arbeitsweise entsprechen, welche Bunsen bei seiner Methode zur Bestimmung des Antimons als Pentasulfid vorgeschrieben hat, bestätigen die obigen Versuche die Richtigkeit der von Bunsen gemachten Angaben. Die abweichenden Resultate, zu welchen Th. Wilm<sup>4)</sup>, J. Thiele<sup>5)</sup> und andere Autoren gelangten, glauben Brauner und Bošek darauf zurückführen zu müssen, dass diese nicht mit vollkommen oxydirten Lösungen arbeiteten.

Die von verschiedenen Seiten gemachte Angabe, dass sich feuchtes Antimonpentasulfid bei dem Auswaschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Trisulfid und freiem Schwefel zersetzt, kann auf Grund der Erfahrungen von Brauner und Bošek nicht aufrecht erhalten werden.

Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Antimonsäurelösungen unter sonst gleichen Umständen bildet sich:

---

1) Die Oxydation kann auch mittelst Einleitens eines raschen Stromes von Chlorgas während 12 Stunden bewerkstelligt werden.

2) Diese Zeitschrift **18**, 264 (1879).

3) Das Schwefelwasserstoffwasser bereiten die Verfasser, indem sie ausgekochtes, wieder abgekühltes Wasser mit Schwefelwasserstoff übersättigen und den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Einleiten eines raschen Kohlen säurestromes austreiben.

4) Diese Zeitschrift **30**, 428 (1891).

5) Diese Zeitschrift **30**, 479 (1891).

- a) Desto mehr Antimonpentasulfid,
  - a) je niedriger die Temperatur,
  - β) je rascher der Strom von Schwefelwasserstoff ist.
- b) Desto mehr Antimontrisulfid, gemengt mit Schwefel,
  - a) je höher die Temperatur und
  - β) je langsamer die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs geregelt wird.

Was die Menge der vorhandenen Salzsäure betrifft, so scheint sich die Menge des Pentasulfids mit der Salzsäure bis zu einem gewissen Maximum zu vermehren, das erreicht ist, wenn die Menge der vorhandenen Salzsäure zwischen 10 und 20 Procent beträgt. Nach Ueberschreiten dieser Grenze bedingt die weitere Vermehrung der Salzsäure eine Verminderung des Pentasulfids.

In Gegenwart von Chromoxydsalzen wird die Antimonsäure leichter und vollständiger durch Schwefelwasserstoff reducirt; es ergibt sich reines Antimontrisulfid, in der schwarzen Modification, wenn ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff längere Zeit und bei höherer Temperatur in eine Chromoxydsalz enthaltende Lösung von Antimonsäure eingeleitet wird.

G. W. England<sup>1)</sup> hat beobachtet, dass frisch gefälltes Antimontrisulfid bei dem Verdrängen des Schwefelwasserstoffs durch längeres Einleiten von Kohlensäure vollständig gelöst wurde. Beim Kochen der erhaltenen Lösung schied sich das Antimontrisulfid nicht wieder ab, dagegen bildete sich bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Antimonpentasulfid, während in dem sich ergebenden Filtrate noch etwas Antimon als Trisulfid gelöst war.

Diese hinsichtlich der Einzelheiten etwas unbestimmte Angabe stimmt mit dem allgemein Angenommenen nicht überein und erwies sich bei einer Nachprüfung als nicht zutreffend.

A. Ditte und R. Metzner<sup>2)</sup> haben Versuche über die Einwirkung von metallischem Antimon auf Chlorwasserstoffsäure angestellt, aus welchen hervorgeht, dass Antimon von Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst wird, und nie eine Entwicklung von Wasserstoff stattfindet. Nur bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff wird eine dem Sauerstoffgehalt der Lösungen entsprechende Menge Antimon gelöst.

---

1) Chem. News **61**, 145.

2) Compt. rend. **115**, 936.

Antimonwasserstoff wirkt nach R. Bartels<sup>1)</sup> auf die Lösungen edler Metalle in der Weise ein, dass Metall und antimonige Säure entstehen; Kupferlösungen geben Antimon und Kupfer, wahrscheinlich in Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff.

### III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

**P. Dobriner.**

#### 1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

**Ueber das Verhalten von Acetylen zu Reagentien** hat A. Denaeyer<sup>2)</sup> Mittheilungen gemacht. Reines, von Schwefelwasserstoff und Ammoniak durch in Sägespänen vertheiltes Kalkhydrat und Eisenvitriol befreites Acetylen zeigte folgendes Verhalten. Blanke Kupferschnitzel wurden nicht schwarz, mit Quecksilberchlorid trat weisse Fällung ein. Goldchlorid wurde zu Gold reducirt, mit ammoniakalischem Kupferchlorür entstand ein kastanienbrauner Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein schwarzer. In einer Lösung von Silbernitrat entstand ein weisser, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag, der durch Ammoniak gelb gefärbt aber nicht gelöst wurde. Kaliumpermanganat und Jodlösung wurden entfärbt. Nessler's Reagens wurde weiss gefällt.

Eine Reaction trat nicht ein bei Zinnchlorür, Bleiacetat, Kupfersulfat, ammoniakalischem Kupfersulfat, Kupferoxydammoniak, Cupriammoniumchlorid und Eisenchlorid.

#### 2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

*Bestimmung näherer Bestandtheile.*

**Zur Bestimmung des Jodoforms** auch bei Gegenwart organischer Substanzen verfährt G. Meillère<sup>3)</sup> folgendermaassen.

Die Substanz wird in einer Flasche mit 25 cc chlorfreier Salpetersäure und dann mit trockenem salpetersaurem Silberoxyd in geringem Ueberschuss (auf 1 g Jodoform 1,75 g Silbernitrat) versetzt, die Flasche

1) Inaugural. Dissertation der Universität Berlin 1889. — Berg. und Hüttenmänn. Zeitung **43**, 84.

2) Journ. de Pharm. d'Anvers; durch Pharm. Centralhalle **38**, 606.

3) Ann. Chim. analyt. [5] **3**, 153; durch The Analyst **23**, 233.