

mittelst Luft, nach Beendigung des Versuchs, und Reaktion auf Lackmus.

Ein Bild obiger Zersetzung giebt vorstehende Curve, worin die Abscissen die Temperatur, und die Ordinaten die Dampfdichte angeben.

Leiden, Universitätslaboratorium, 24. October 1881.

449. H. W. Bakhuis Roozeboom: Ueber Ammoniumtribromid.

Veranlasst durch eine Bemerkung des Prof. Michaëlis in der neuen Auflage des Lehrbuchs von Graham-Otto, dass die Elektrolyse des Bromammoniums zur Darstellung des Bromstickstoffs noch nicht versucht ist, prüfte ich erst das Verhalten freien Broms gegen eine concentrirte Lösung dieses Salzes. Es löste sich viel Brom, ohne irgend welche andere Erscheinung, als ziemlich starke Erwärmung.

Als ich dann eine starke Lösung des Bromammoniums der Elektrolyse unterwarf, wobei die Elektroden durch Pergamentpapier getrennt waren, entwickelte sich am negativen Pol Wasserstoff, und wurde die Lösung dort durch Ammoniak stark alkalisch. Am positiven Pol entstand eine Lösung von Brom in Bromammonium, die allmählig dunkler ward; aber keine Spur einer explosiven Verbindung wurde gebildet.

Da ich weiter keine einzige Angabe fand über Polybromide des Bromammoniums, versuchte ich die Darstellung derselben.

Wenn man zu einer gesättigten Lösung von Bromammonium soviel Brom fügt als nöthig ist zur Bildung von H_4NBr_3 , und über Schwefelsäure stehen lässt, erhält man schon nach ein bis zwei Tagen ziemlich grosse säulenförmige Krystalle, etwa von der Farbe des Kaliumbichromats.

Die Bildungswärme dieses Körpers ist bedeutend. Beim Vermischen einer Lösung von 9.8 g Bromammonium in 13.93 g Wasser, mit 8.39 g Brom (etwas mehr als 1 Molekül) stieg das Thermometer von 20° auf 28.6°C . Die Krystalle gehören zum rhombischen oder monoklinen System, und bilden leicht verwachsene Aggregate. Bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie an der Luft, je nach Grösse, in 1 bis 2 Stunden alles freie Brom; im Luftbade, bei 50° und höher, schon in weniger als 10 Minuten. Sie ziehen kein Wasser an aus der Luft. In Wasser sind sie leicht löslich; die Lösung riecht stark nach Brom, stärker als die Krystalle selbst. Bei stärkerer Verdünnung bleibt alles Brom gelöst.

Durch CS_2 und CHCl_3 wird alles freie Brom dieser Lösung entzogen. Auch beim längeren Durchleiten von Luft bleibt keine Spur davon übrig.

Da Lösung und Krystalle so leicht Brom verlieren, konnte ich anfangs keine stimmenden analytischen Zahlen erhalten. Es gelang jedoch in befriedigender Weise, nachdem ich in den Exsiccator so viel Brom brachte, dass sein Raum mit Dampf gesättigt sein konnte, und die entstandenen Krystalle zwischen Filtrirpapier schnell trocknete.

Das eine Mal wog ich sie zwischen Uhrgläsern und bestimmte den Gewichtsverlust bei 100° .

Das andere Mal warf ich die Krystalle in ein Wägefläschchen, gefüllt mit Jodkaliumlösung, und bestimmte das in Freiheit gesetzte Jod titrimetrisch.

Nach der ersten Methode erhielt ich folgende Zahlen, auf Moleküle berechnet (1 Molekül Brom = 16 mg genommen):

	I	II
H_4NBr	16.57	25.73 Mol.
Br_2	16.67	25.87 -

Nach der zweiten Methode:

	I	II
H_4NBr	21.22	12.29 Mol.
Br_2	20.82	11.90 -

Ich glaube diese Ziffern für sehr befriedigend halten zu können. Aus der Uebereinstimmung der zwei Versuchsreihen ergibt sich noch, dass das H_4NBr_3 kein Wasser enthält.

Als ich die Hälfte weniger Brom zu einer Lösung von Bromammonium fügte, also entsprechend einer Zusammensetzung $\text{H}_4\text{NBr} \cdot \text{Br}$, erhielt ich bei Verdampfung zuerst eine Krystallisation von H_4NBr (nur ein wenig gefärbt durch die Mutterlauge) und danach eine vom Tribromid.

Es kann übrigens noch mehr Brom gelöst werden, ungefähr bis zu einer Zusammensetzung $\text{H}_4\text{NBr} \cdot \text{Br}_4$. Auch dieses zweite Molekül Brom wird noch mit deutlich wahrnehmbarer Wärmeentwicklung gebunden. 9.8 g H_4NBr gelöst in 14 g H_2O , mit 15.98 g Brom gemischt (beinahe 2 Moleküle) machten das Thermometer um 13.2° steigen.

Ich habe dieses Pentabromid noch nicht isolirt, will es aber versuchen und zugleich das Verhalten anderer Bromide prüfen.

Nach Analogie mit Johnston's Trijodiden (Journal of the Chem. Soc. 187, 397) wird auch wohl KBr_3 zu erhalten sein.

Von anderen Bromiden scheinen z. B. auch MgBr_2 und ZnBr_2 leicht Perbromide bilden zu können. Auch werde ich versuchen, über die Wirkung des Broms in wässriger Lösung auf Chloride näheren Aufschluss zu erlangen, was eine gewünschte Ergänzung der inter-

essanten Arbeiten des Hrn. Potilitzin über die Verdrängung der Halogene auf trockenem Wege sein würde.

Ich überzeugte mich schon, dass Brom auf H_4NCl in Lösung substituierend einwirkt. Vielleicht ist hierbei etwaige Bildung von Perbromiden von grossem Einfluss.

Durch die vorläufige Mittheilung möchte ich mir gern dieses Arbeitsfeld sichern.

Leiden, Universitätslaboratorium, 24. Oktober 1881.

450. C. Binz und H. Schulz: Zur chemischen Theorie der Arsenwirkungen.

(Eingegangen am 31. Oktober.)

Unsere im Jahre 1879 veröffentlichte Theorie der Arsenwirkungen¹⁾, die sich auf das chemische Verhalten der arsenigen Säure und der Arsensäure im Organismus, sowie bei dem Zusammentreffen mit organischer Materie ausserhalb desselben stützte, hat in neuerer Zeit von zwei Seiten her Angriffe erfahren, die zur Entgegnung nöthigen.

Es ist uns der Nachweis gelungen, dass aus Arsensäure im Organismus arsenige Säure und umgekehrt aus arseniger Säure Arsensäure wird. Dieser doppelte Vorgang vollzieht sich, wenn lebende Gewebe und das entsprechende Oxyd des Arsens zusammengerathen, er bedingt ein heftiges Hin- und Herschwingen von Sauerstoffatomen zwischen dem lebenden Protoplasma und dem Arsen, zu Ungunsten des ersteren. Das Protoplasma erleidet eine „Ansengung“, wie wir die durch die verstärkte Sauerstoffzu- und Abfuhr bedingte Veränderung, beziehentlich Zerstörung desselben genannt haben. Dieser Ansengung erliegen unter den gewöhnlichen Verhältnissen zumal die Zellen der drüsigen Organe, besonders die der Magendrösen. Filehne²⁾ kann sich nun das Zustandekommen der gewaltigen Zerstörungen in der Magenschleimhaut so nicht erklären, sondern hält vielmehr den ganzen Vorgang für einen „peptischen“. Er konnte nämlich durch Einführen von grossen Mengen gebrannter Magnesia mit Wasser in den Magen das Auftreten der für Arsenwirkung charakteristischen Zerstörungen unterdrücken. Dabei aber bedachte er nicht, dass durch das Uebermaass von Alkalität, unter welche die

¹⁾ Diese Berichte XII, 2199 und Archiv für exp. Pathologie und Pharmakologie 1879, Bd. XI, 200, und 1880, Bd. XIII, 256.

²⁾ Virchow's Archiv f. pathol. Anatomie u. Physiologie 1881, Bd. 83.