

20. Rud. Weber: Ueber Verbindungen von Schwefelsäure-Anhydrit mit Phosphorsäure und Jodsäure-Anhydrit.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Verbindung von Schwefelsäure- und Phosphorsäure-Anhydrit.

Diese beiden Anhydrite, denen eine so grosse Verwandtschaft zu anderen Sauerstoff-Verbindungen inne wohnt, haben nur eine geringe Affinität zu einander. Sie verbinden sich indessen zu einem sehr leicht zersetzbaren, krystallinischen Körper, welcher sich, wie bereits in dem letzten Hefte dieser Berichte angezeigt, bei der Herstellung des reinen flüssigen Schwefelsäure-Anhydrits (unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrit) erzeugt.

Um jene Verbindung darzustellen, schliesst man möglichst reines Schwefelsäureanhydrit vermengt mit Phosphorsäureanhydrit in eine knieförmige Glasröhre ein und erhitzt dieselbe in kochendem Wasser. Wenn die Röhre die Temperatur angenommen, die Verbindung dabei sich gebildet hat, so wird durch vorsichtiges Neigen (im heissen Wasserbade) die Flüssigkeit in den leeren Schenkel übergelassen, wobei ein fester Rückstand zurückbleibt. Grosse Vorsicht ist dabei anzurathen.

Nach dem langsamen Erkalten krystallisirt die gebildete Verbindung aus dem flüssigen Schwefelsäureanhydrit in zarten Blättchen aus. Nun wird durch Abgiessen des überschüssigen Schwefelsäureanhydrits schon ein nahezu reines Präparat erhalten, das man durch höchst vorsichtiges Erwärmen auf 25 bis 30° von dem ungebundenen Schwefelsäureanhydrit befreien kann.

Die Eigenschaften dieser Substanz betreffend, so ist sie, wie aus Vorstehendem hervorgeht, in Schwefelsäureanhydrit und zwar in der Wärme wesentlich mehr als in der Kälte löslich. Sie ist sehr leicht zersetzlich, ihre zarten, durchsichtigen Krystallblättchen werden schon bei einer 30° übersteigenden Temperatur, indem Anhydrit sich abzutrennen beginnt, trübe und bei dem Siedepunkte des Schwefelsäureanhydrits geht letzteres bis auf einen geringen Antheil fort. Eine gewisse Menge des Schwefelsäureanhydrit haftet indessen noch bei höherer Temperatur.

Behufs der Analyse wurde wie folgt verfahren:

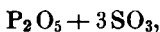
Die, wie oben beschrieben, gebildete Lösung der Verbindung in heissem Schwefelsäureanhydrit wurde in den anderen leeren Glaschenkel übergelassen, dabei sorgsam das ungelöste zurückgehalten. Nach dem Ausrystallisiren und dem Abschütten der Mutterlauge wurde der letztere enthaltende Rohrschenkel in seiner etwa halben Länge abgeschnitten. Nun wurde durch Erwärmen der Verbindung auf ca.

30° das anhaftende Schwefelsäureanhydrit verdunstet und so die Verbindung isolirt. Jetzt wurde das Glasrohr mit derselben gewogen, sodann auf 100° gebracht, wobei Schwefelsäureanhydrit sich abtrennt, darauf wieder gewogen und schliesslich nach Entfernung des festen Rückstandes, welcher neben Phosphorsäureanhydrit noch etwas Schwefelsäureanhydrit einschliesst, die Rohrtara festgestellt. Das geringe Residuum von Schwefelsäureanhydrit wurde durch Baryt bestimmt.

Folgendes sind die analytischen Data :

Gewicht der Verbindung	Phosphorsäure ¹⁾	Phosphorsäure in Procenten
0.8605	0.3185	37.02
1.776	0.645	36.32

Diese Zahlen führen zu der Formel



nach welcher die Zusammensetzung sich berechnet auf



Schwefelsäureanhydrit und Jodsäureanhydrit.

Die Jodsäure, welche bekanntlich als Hydrat mit verschiedenen Säuren, auch mit Schwefelsäure sich vereinigt, äussert als Anhydrit eine intensivere Affinität zum Schwefelsäureanhydrit als das Phosphorsäureanhydrit und bildet damit eine stabilere Verbindung als letzteres.

Dieselbe entsteht in der Art, dass auf sorgfältig im Luftbade entwässerte Jodsäure völlig reines Schwefelsäureanhydrit gegossen wird.

Zweckmässig dient hierbei eine knieförmig gebogene, nicht unter 10 mm weite Glasröhre bei ca. 12—15 cm. Schenkellänge. In den einen, durch Abschmelzung geschlossenen Schenkel bringt man die Jodsäure und das Schwefelsäureanhydrit, letzteres in überschüssiger Menge, und schmilzt nun auch den zweiten Schenkel ab. Durch Eintauchen des ganzen Rohres in kochendes Wasser bewirkt man die Vereinigung. Durch vorsichtiges Erwärmen trennt man das ungebundene Schwefelsäureanhydrit ab und fängt es im zweiten Schenkel auf.

Hat man die Glasröhre vorher tarirt und die trockene Jodsäure gewogen, so lässt sich aus der Gewichtszunahme der letzteren unmittelbar die Zusammensetzung der Verbindung ermitteln. Man operirt derart, dass man den Schenkel, worin das überschüssige Schwefelsäureanhydrit zum grossen Theil übergegangen, absprengt, darauf den die Verbindung enthaltenden geschlossenen Schenkel gradatim bis zum Siedepunkte des Schwefelsäureanhydrits und schliesslich darübergehend bis zu nahe 60° erwärmt.

¹⁾ Nach Abzug des kleinen Schwefelsäureanhydrit-Residuums.

Die Verbindung wird dadurch vollständig vom Ueberschuss des Anhydrits getrennt. Sie bläht sich dabei etwas auf und bildet schliesslich glänzende, gelbliche Blättchen.

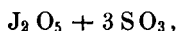
Die Eigenschaften der Verbindung betreffend, so verträgt sie noch eine Temperatur von ca. 60°, entlässt bei höherem Wärmegrade Schwefelsäureanhydrit, hält aber einen gewissen Theil so hartnäckig zurück, dass davon noch bei 100° ein Residuum verbleibt. Sie ist nicht unzersetzt schmelzbar, löst sich nur sehr wenig in heissem Anhydrit, was bei der analogen Phosphorsäureverbindung mehr der Fall war.

Die Zusammensetzung der Verbindung lässt sich durch den oben beschriebenen synthetischen Weg ermitteln, und hat derselbe den grossen Vorzug, dass er die Herausnahme der höchst zersetzlichen Substanz aus den Röhren vermeidet.

Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Jodsäure	Verbindung	Jodsäure in Procenten
0.7815	1.342	58.23
0.6945	1.190	58.36

Diese Data führen zu der Formel



welche erfordert

J_2O_5	58.03 pCt.
SO_3	41.97. »

21. M. Freund und W. Will: Zur Kenntniss des Hydrastins.

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 22. November 1886.)

In unserer letzten Notiz¹⁾ hatten wir auf die nahe Verwandtschaft zwischen Narcotin und Hydrastin hingewiesen und mitgetheilt, dass ebenso wie dass erstere in Opiansäure und Cotarnin gespalten wird, sich das letztere unter dem Einflusse der verdünnten Salpetersäure in Opiansäure und einen neuen, stickstoffhaltigen, dem Cotarnin sehr ähnlichen Körper zerlegt.

Derselbe ist inzwischen eingehend untersucht worden, und es soll hier gleich vorausgeschickt werden, dass durch genaue Analysen für diese Base, welche wir mit dem Namen »Hydrastinin« bezeichnen

¹⁾ M. Freund und W. Will, diese Berichte XIX, 2707.