

Bis jetzt wurde die Reaction erprobt mit Paraldehyd und Propionaldehyd. Die Base aus Paraldehyd ist das längst bekannte Collidin, jene aus Propionaldehyd das Parvolin von Waage.

Die Ausbeute im ersteren Fall lässt zwar viel zu wünschen übrig, während die im letzteren Fall eine sehr ergiebige genannt werden kann, wenn man die Nebenproducte in Betracht zieht, die bei dieser Reaction entstehen müssen.

Wie bei der Chinaldinreaction ein Theil des primären Amins durch den bei der Basenbildung frei werdenden Wasserstoff alkyliert wird, so lässt sich auch bei dieser Pyridinbasenbildung das Auftreten von alkylierten Aminen constatiren.

Aus dem Gesagten erhellt zur Genüge der nähere Zusammenhang dieser Reaction mit der Chinaldinreaction, und ich darf wohl die Bitte anfügen, dass man mir die Ausarbeitung dieser Methode auf einige Zeit überlassen möge.

München, den 12. März 1887.

Chemisches Laboratorium der k. techn. Hochschule.

154. Georg Bender: Ueber Rhodanwismuth.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Meitzendorf¹⁾ frisch gefälltes Wismuthhydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure löste, erhielt er eine rothe Flüssigkeit, die beim Abdampfen einen amorphen rothen Körper ausschied. Er hielt diesen auf Grund einer mangelhaften Bestimmung des Wismuth- und des Schwefelgehaltes für Rhodanwismuth $\text{Bi}(\text{CNS})_3$.

Der leider verstorbene Dr. Zimmermann hatte nach demselben Verfahren nicht einen rothen, sondern einen grauen Körper erhalten.

Auf seine Veranlassung unternahm ich vor Jahren eine eingehendere Untersuchung des Gegenstandes.

Ich arbeitete anfangs mit einer verhältnissmässig concentrirten Rhodanwasserstoffsäurelösung (spec. Gew. 1.025), die durch Zersetzung von frisch gefälltem Rhodanblei mit Schwefelwasserstoff bei Gegen-

¹⁾ Poggendorff's Annalen 56, 63.

wart von Wasser erhalten war. Durch Ammoniak frisch gefälltes und durch häufiges Decantiren mit heissem Wasser möglichst gereinigtes Wismuthhydroxyd wurde mit der Säure anhaltend geschüttelt, bis nichts mehr aufgenommen wurde; das Oxyd wird zwar langsam, doch reichlich gelöst.

Die erhaltene rothe Lösung blieb vollkommen klar beim Stehen. Meitzendorf hatte dabei eine Ausscheidung von basischen Salzen beobachtet.

Beim Eindampfen auf dem Wasserbad schied sich sehr bald ein Gemenge von rothen Krystallen mit amorphen schwarzen Flocken aus, die jedenfalls Schwefelwismuth waren. Die Analysen der nach und nach ausgeschiedenen Portionen zeigten, dass der Grad der Zersetzung mit der Dauer des Erhitzens rasch zunimmt.

Kocht man das Zersetzungsproduct anhaltend mit Wasser, so hat man schliesslich ein Gemenge von Schwefelwismuth mit Schwefel; aus dem Wasser scheidet sich beim Erkalten eine geringe Menge einer gut krystallisirenden farblosen Substanz aus, die Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, aber kein Wismuth enthält; sie war nicht in einer zur Untersuchung ausreichenden Quantität zu erhalten.

Ganz anders verhält sich die Lösung des Wismuthhydroxydes in einer sehr verdünnten Säure (spec. Gew. 1.006), wie sie auch Meitzendorf angewendet hat, der Schwefelcyankalium mit Phosphorsäure und Wasser destillirte. Die Lösung des Oxydes erfolgt hier sehr schwierig; beim Stehen scheiden sich geringe Mengen einer gelben Substanz aus, die wohl aus den von Meitzendorf beobachteten basischen Salzen besteht.

Beim Eindampfen auf dem Wasserbad fällt ein rother amorpher Körper, ohne dass man die Bildung von schwarzen Flocken bemerkt. Es ist dies der Körper, den Meitzendorf für Rhodanwismuth hielt, dem er auch im Wismuth- und im Schwefelgehalt nahe kommt, während der Kohlenstoffgehalt, den Meitzendorf nicht bestimmte, stark abweicht:

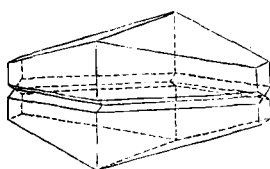
Ber. für $\text{Bi}(\text{CNS})_3$		Gefunden
Bi	54.68	55.07 pCt.
S	25.00	25.62 »
C	9.38	7.50 »
N	10.94	— »
100.00.		

Lässt man die Lösung, aus der eine geringe Menge dieses amorphen Körpers sich ausgeschieden hat, erkalten, so scheiden sich im Verlauf von 24 Stunden warzenförmige Aggregate von ziemlich grossen Krystallen aus, die aus ganz reinem Rhodanwismuth bestehen. Die Mehrzahl der Krystalle ist hellorange gefärbt; daneben finden sich

vereinzelte bernsteingelbe Individuen; beide Arten sind chemisch identisch:

Berechnet für $\text{Bi}(\text{CNS})_3$		Gefunden	
		I. Rothe Krystalle	II. Gelbe Krystalle
Bi	54.68	55.02	54.95 pCt.
C	9.38	9.38	— »
S	25.00	24.73	24.69 »
N	10.94	—	— »
	100.00	H 0.18	

Hr. Dr. W. Muthmann hatte die Güte, die rothen Krystalle zu messen. Er theilte mir über dieselben Folgendes mit:



Rhodianwismuth.

» Krystallsystem: rhombisch,
 $a : b : c = 0.76134 : 1 : 0.28423$.

Ausgezeichnet hemimorph in der Richtung der c -Axe; sämtliche Krystalle waren Zwillinge nach (001).

Beobachtete Flächen: (011)

$\check{P}\infty$, (010) $\propto \check{P}\infty$, (110) $\propto P$;

ausserdem schmale Pyramidenflächen an der Zwillingsgrenze, die nicht gemessen werden konnten.

Habitus: dachförmig, das stumpfe Brachydoma herrscht bei weitem vor.

	Gemessen	Berechnet
(010) : (110)	*52° 43'	—
(011) : (0 $\bar{1}1$)	*31° 44'	—
(011) : (110)	80° 38'	80° 28'

Farbe hellorange; eine optische Untersuchung konnte nicht vorgenommen werden, da die Krystalle trübe und undurchsichtig waren.«

Rhodianwismuth wird schon durch kaltes Wasser zerlegt in einen gelben amorphen Körper und eine rothe Lösung, die Wismuth und Rhodianwasserstoff enthält. Beim trocknen Erhitzen der Substanz auf 80° beginnt schon eine Zersetzung: das gelbe Pulver nimmt eine dunkelrothe Farbe an und die Analyse zeigt, dass auch eine chemische Veränderung eingetreten ist:

Ber. für $\text{Bi}(\text{CNS})_3$		Gefunden
Bi	54.68	55.84 pCt.
S	25.00	24.57 »

In kalter gewöhnlicher Salpetersäure löst sich Rhodianwismuth mit rother Farbe auf; nach kurzer Zeit tritt lebhaft Gasentwicklung ein und es resultirt eine klare Lösung, die sämtlichen Schwefel als

Schwefelsäure enthält. Bei der Analyse wurde nach dem Eindampfen dieser Lösung und wiederholtem Abrauchen mit concentrirter Salzsäure Wismuth als Schwefelwismuth gefällt und gewogen und darauf die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Der Kohlenstoffgehalt der Substanz wurde durch Verbrennung mit Bleichromat bestimmt.

155. Georg Bender: Ueber die Nichtexistenz des Chromheptasulfids.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München].

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium unter Zimmermann's Leitung eine systematische Durchforschung der Elemente der Chromgruppe vorgenommen wurde, war es aufgefallen, dass Phipson¹⁾ ein Chromheptasulfid erhalten haben wollte, da die Existenz eines solchen aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich schien.

Auf Veranlassung Zimmermann's unternahm ich es, die Angaben Phipson's auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Phipson macht über Darstellung und Analyse des Körpers nur die folgenden Mittheilungen:

„Kaliumbichromat wird mit Ammoniak neutralisirt und dann übersättigt, es wird in eine Woulf'sche Flasche gebracht und ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff lange Zeit hindurchgeleitet. Früher oder später wird die Flüssigkeit dunkel und dann bildet sich ein brauner Niederschlag. Dieser Niederschlag ist Cr_2S_7 . Wird er auf einem Filter gesammelt, so ist die durchlaufende Flüssigkeit dichroisch; sie ist rothbraun mit grünem Reflex und enthält wahrscheinlich ein Alkalisulfochromat. Wird jedoch zu dieser Flüssigkeit verdünnte Salzsäure gefügt, so dass die Sättigung nicht völlig erreicht wird, so wird nicht CrS_3 erhalten, sondern eine neue Menge des Persulfids Cr_2S_7 .

Hier die Analysen:

I.		II.		Mittel	Ber. für Cr ₂ S ₇	
Körper, der durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde		Körper, der durch die Säure gefällt wurde				
Cr	32.64		32.21	32.42	Cr	32.42 pCt.
S	67.36		67.79	67.58	S	67.58 »
	<hr/> 100.00		<hr/> 100.00	<hr/> 100.00		<hr/> 100.00 »

¹⁾ Chem. News 4, 125.