

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 neutralisiert 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.			
Körper, der durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde		Körper, der durch die Säure gefällt wurde		Mittel	Ber. für Cr_2S_7
Cr	32.64		32.21	32.42	Cr 32.42 pCt.
S	67.36		67.79	67.58	S 67.58 »
	100.00		100.00	100.00	100.00 »

¹⁾ Chem. News 4, 125.

Diese genaue Uebereinstimmung der Analysen mit der Theorie muss um so mehr auffallen, als der Darsteller selbst angiebt, der Körper sei sehr zersetzlich und müsse daher schnell isolirt und getrocknet werden. Leider wird kein Wort darüber mitgetheilt, wie dabei zu verfahren sei.

Diese Angaben Phipson's, die sich auf nur sehr wenige Versuche zu gründen scheinen, habe ich bei meinen zahlreichen Versuchen über den Gegenstand nicht bestätigt gefunden.

Wird in eine ammoniakalische Kalumbichromatlösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, so bilden sich bald gelbe Wolken, die Flüssigkeit färbt sich rasch braun und es beginnt die Ausscheidung eines Niederschlags. Dieser ist nun entweder graugrün oder gelbbraun oder tief chocoladenbraun gefärbt, ohne dass eine Beziehung der verschiedenen Färbungen zu den Versuchsbedingungen erkennbar ist. Auch in der Zusammensetzung dieser Niederschläge zeigen sich die grössten Verschiedenheiten, selbst wenn man auf das Genaueste unter denselben Bedingungen arbeitet.

Ich habe den Versuch unter den mannigfaltigsten Bedingungen angestellt, bei den verschiedensten Concentrationsgraden der Kalumbichromatlösung, bei Gegenwart von wenig und von viel Ammoniak, bei gewöhnlicher Temperatur und bei Null Grad, bei langsamem und bei raschem Strome des Schwefelwasserstoffes, der entweder nur kürzere Zeit oder länger, bis zu mehreren Tagen, einwirkte: niemals wurde eine Substanz erhalten, die auch nur im Entferntesten die Zusammensetzung eines Chromheptasulfids gezeigt hätte.

Die erhaltenen Niederschläge wurden nach raschem Filtriren theils mit Wasser, theils mit absolutem Alkohol gewaschen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr im Filtrat nachweisbar war, theils auch ohne auszuwaschen sofort auf poröse Platten gestrichen und im Stickstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen im Luftbad oder im Vacuumexsiccator getrocknet und sofort analysirt.

Durch Schwefelkohlenstoff wurde aus den Niederschlägen kein Schwefel ausgezogen, wie auch Phipson angiebt; dagegen zeigten sich dieselben, selbst wenn sie tagelang auf 100° erhitzt gewesen waren, ammoniakhaltig. Die Menge des Ammoniaks betrug zwischen 9 und 18 pCt.; es wurde durch Kochen mit Natronlauge ausgetrieben und titrimetrisch bestimmt. Chrom fand sich zwischen 27 und 33 pCt., Schwefel von 29 bis 33 pCt., während für das Heptasulfid 67.58 pCt. gefordert werden. Es scheint mir, als ob Phipson bei den angeführten Analysen nur das Chrom bestimmt, den Schwefel aber aus der Differenz berechnet hätte; so konnte er durch Zufall für seine Theorie stimmende Zahlen erhalten.

Es liegen hier ohne Zweifel Gemenge von verschiedenen Sulfochromaten mit Chromhydroxyd vor, da neben dem Ersatz von Sauer-

stoff durch Schwefel, wie er bei der Molybdän- und der Wolframsäure in alkalischer Lösung bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff stattfindet, gleichzeitig eine Reduction der Chromsäure sich vollzieht.

Ersetzt man das Ammoniak durch fixe Alkalien, so ist die Reduction der Chromsäure eine vollständige.

Es wurde auch versucht, durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Chromatlösungen zu den vermuteten Sulfochromaten zu gelangen.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Kaliumbichromat oder von Ammoniumchromat mit einem Tropfen frisch bereiteter Sulfhydratlösung, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der sehr rasch graugrün wird; fügt man mehr Sulfhydrat hinzu, so erhält man gelbbraune oder dunkelbraune Niederschläge, die an Schwefelkohlenstoff Schwefel abgeben, sonst aber mit den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen in der Zusammensetzung übereinstimmen.

156. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Reduction der Aldoxime und Acetoxime.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass Aldoxime und Acetoxime durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholisch-essigsäure Lösung in primäre Amine verwandelt werden. Im Anschluss an die schon publicirten Versuche, die die Reduction aromatischer Oxime behandelten, habe ich nun auch das Verhalten der Oxime der Fettreihe untersucht und gefunden, dass auch diese leicht in Amine übergehen.

Isopropylamin aus Acetoxim.

3 g Acetoxim, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{NOH}$, wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und der Einwirkung von 160 g $2\frac{1}{2}$ prozentigem Natriumamalgam und 14 g Eisessig unterworfen. Der Zusatz des Amalgams und des Eisessigs erfolgte in der in der ersten Mittheilung angegebenen Weise. Die Temperatur von 40° erwies sich als die vortheilhafteste. Nach Beendigung der Reduction wurde die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber abgegossen und mit Natronlauge versetzt,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.