

Anilsäuren. In derselben Abhandlung, wo Levy die Structur der Anilsäuren aufzuklären versucht, werden zwei chemisch verschiedene Chlorbromhydranile beschrieben, welche (bis auf einen geringen Unterschied in den Schmelzpunkten, — um 3° — der vielleicht auf verschiedenen Reinheitsgrad zurückgeführt werden könnte) völlige physikalische Uebereinstimmung zeigen. Käme nicht die Elementaranalyse zu Hülfe, so wäre es vielleicht unmöglich, irgend welche Verschiedenheit zwischen einigen Anilverbindungen nachzuweisen. Im vorliegenden Falle liesse sich ein directer Beweis für die Identität oder Verschiedenheit der drei Bromanilsäuren nur durch deren Ueberführung in Di-halogenverbindungen von bekannter Structur führen.

Es sind vorläufig Versuche in Angriff genommen, die Bromanilsäuren in Dibromtetrachlorbenzole überzuführen und diese zu vergleichen. Ich beabsichtige auch die Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Trichlorphenol und Pikrinsäure zu untersuchen.

Bern, Universitätslaboratorium.

420. Oscar Jacobsen: Ueber die Reinigung des Schwefelwasserstoffs von Arsenwasserstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wiederholt ist seit einer Reihe von Jahren auf den bedenklichen Fehler hingewiesen worden, welcher bei der Aufsuchung kleiner Mengen Arsens durch einen Arsenwasserstoffgehalt des angewandten Schwefelwasserstoffgases verursacht werden kann. Die Vorschläge, welche die Ausschlussung jenes Fehlers bezwecken, laufen meistens darauf hinaus, dass an Stelle des althergebrachten, billigen und in seiner Anwendung besonders bequemen Schwefeleisens ein anderes Sulfid für die Schwefelwasserstoffentwicklung benutzt werden soll. Nur v. d. Pfordten ¹⁾ hat ein Verfahren zur nachträglichen Reinigung des auf gewöhnliche Weise entwickelten Schwefelwasserstoffs von etwa beigemengtem Arsenwasserstoff angegeben. Er lässt das Gas über käufliches Schwefelkalium leiten, welches während der Operation auf einer zwischen 350 und 360° liegenden Temperatur erhalten werden muss.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2897.

Gerichtliche Untersuchungen, welche sich auf eine in grossem Maassstabe vorgekommene Vergiftung von Brot mit arseniger Säure bezogen und wegen verschiedener Nebenumstände einen ganz aussergewöhnlichen Umfang annahmen, wurden für mich die fast zwingende Veranlassung, nach einem sicheren und möglichst einfachen Weg zur Desarsenirung des aus Schwefeleisen und gewöhnlicher Schwefelsäure entwickelten Schwefelwasserstoffs zu suchen.

Das Verfahren, welches ich jetzt als allen Anforderungen völlig entsprechend empfehlen kann, gründet sich auf die längst bekannten Thatsachen, dass Arsenwasserstoff und Jod sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit zu Arsenjodür und Jodwasserstoff umsetzen, während Schwefelwasserstoff auf festes oder in starker Jodwasserstoffsäure gelöstes Jod überhaupt nicht einwirkt.

Dasselbe besteht einfach darin, dass man das einigermassen trockene, rohe Schwefelwasserstoffgas über etwas festes Jod leitet, bevor es durch Wasser gewaschen wird.

Bei einem Versuch, der hier als Beispiel mitgetheilt werden mag, wurde das arsenhaltige Schwefelwasserstoffgas aus 80 g käuflichem Schwefeleisen und dem durch Erhitzen von 15 g Eisenpulver mit 1.5 g Arsen erhaltenen Arseneisen entwickelt, und zwar mittelst 480 g verdünnter Schwefelsäure (1:5), in welcher 0.5 g Arsensäureanhydrid gelöst waren. Das Gas passirte in raschem Strom einen Chlorcalciumapparat und dann drei mit je 5 g gröblich zerriebenem Jod beschickte Glasröhren, in welchen das zwischen langen Propfen von Glaswolle liegende Jod je eine 5—6 cm lange Schicht bildete. Das darauf durch Wasser gewaschene Gas wurde in warm gehaltene reine, rauchende Salpetersäure geleitet. Nach anderthalb Stunden war die Entwicklung nahezu beendet.

Der in der Vorlage noch unoxydirt gebliebene Schwefel wurde durch anhaltendes Kochen mit der Salpetersäure vollständig oxydirt. Die nach dem vollständigen Verdampfen der letzteren zurückbleibende Schwefelsäure gab im Marsh'schen Apparat binnen anderthalb Stunden nicht die leiseste Spur eines Arsenspiegels.

Das Jod aus jeder der drei Röhren wurde in Wasser vertheilt und mit überschüssigem reinem Schwefelwasserstoff behandelt, der ausgeschiedene Schwefel in gewöhnlicher Weise auf eine Beimengung von Schwefelarsen untersucht.

Nur der Inhalt des von dem Gase zuerst passirten Jodrohrs erwies sich als arsenhaltig. Er lieferte 0.0554 g arsensaure Ammoniakmagnesia, entsprechend 0.0219 g Arsen.

In dem zweiten und dritten Jodrohr war keine Spur von Arsen mehr zurückgehalten worden.

Selbstverständlich wendet man bei der praktischen Benutzung dieses Verfahrens viel geringere Mengen Jod an, als diejenigen, mit

welchen in dem beschriebenen Versuch operirt wurde. 2 bis 3 g Jod genügen vollständig, um einem selbst tagelang andauernden Strom des aus den gewöhnlichen arsenhaltigen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoffs mit voller Sicherheit jede Spur von Arsenwasserstoff zu entziehen. Man vertheilt das gröblich zerriebene, lufttrockene Jod schichtweise zwischen Glaswolle, mit welcher ein 30—40 cm langes, ziemlich enges Glasrohr locker gefüllt wird.

Um bei gerichtlichen Untersuchungen auch den nachträglichen Beweis dafür zu ermöglichen, dass der angewandte Schwefelwasserstoff völlig arsenfrei war, schaltet man noch ein zweites, kürzeres, ebenfalls etwas Jod enthaltendes Rohr ein, welches nach der Benutzung zugeschmolzen und aufbewahrt wird.

Das Jod vollständig auszutrocknen, empfiehlt sich nicht, da es für die beabsichtigte Reaction nur förderlich ist, wenn sich die Jodpartikelchen während der Operation mit einer schwachen Schicht einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure überziehen.

Die kleine Menge mitgerissenen Joddampfes wird natürlich bei der Desarsenirung von Schwefelwasserstoff in dem Waschwasser als Jodwasserstoffsäure zurückgehalten. Handelt es sich etwa um die Reinigung von Wasserstoffgas, so lässt man dieses nach der Behandlung mit Jod noch über Glaswolle streichen, die mit concentrirter Jodkaliumlösung benetzt ist und wäscht schliesslich mit Kalilauge.

Einer meiner Schüler, Hr. Brunn, ist damit beschäftigt, die Reaction von Jod auf Arsen- und Antimonwasserstoff eingehender zu studiren und sie auf ihre anderweitige analytische Verwendbarkeit zu prüfen.

421. E. Cahn und M. Lange: Ueber die Einwirkung der Aldehyde auf Amidosulfosäuren.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich reagiren die Aldehyde mit primären Aminen in der Weise, dass sich unter Austritt von Wasser Condensationsproducte vom Typus $R - NCH - R^1$ bilden. In ganz analoger Weise lassen sich die Aldehyde mit den sulfosauren Salzen der aromatischen Amido- und Diamidokörper vereinigen. Diejenigen dieser Condensationskörper, welche aus den aromatischen Aldehyden entstehen, sind mit grosser Krystallisationsneigung ausgestattet. Die Krystallform derselben wird durch die Stellung der Sulfogruppe wesentlich beeinflusst. Sie können