

der obigen Erscheinung darauf hin, dass doch der Gährvorgang dem Gährerregere irgend welchen Nutzen bringen dürfte, in diesem Falle also regenerirend und erhaltend wirken würde. Für ein unorganisirtes Ferment stände eine solche Vorstellung wohl ohne Analogie da. Hingegen wäre, von unserem Standpunkte aus, die Lebensdauer im Presssaft befindlicher Protoplaststückchen ganz natürlicher Weise davon abhängig, ob ihnen ihre specifischen Nährstoffe dargeboten werden oder nicht.

Nachdem also die, Mangels einer Isolirbarkeit der Zymase, wie Hans Buchner ausdrücklich sagt, nur theoretisch construirten, indirecten Beweise für die Existenz eines solchen todtten Fermentes sich als nicht stichhaltig erwiesen haben, nachdem es sich vielmehr gezeigt hat, dass abgesehen von der in Folge der Zerstörung der Individuen vernichteten Fortpflanzungsfähigkeit und der durch die abnormen Verhältnisse bedingten grösseren Labilität kein principieller Unterschied zwischen dem im Presssaft wirkenden Agens und dem lebenden Hefeplasma besteht — so glaube ich, dass derzeit die Erklärung der Gährkraft des Presssaftes durch die Annahme überlebenden Protoplasmas als die besser gestützte erscheint.

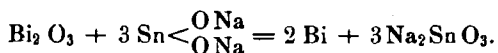
388. L. Vanino und F. Treubert:  
Ueber Wismuthoxydul.

(Aus dem chem. Laborat. der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

In dem ersten Theile der Abhandlung »Ueber das Wismuthoxydul«<sup>1)</sup>, in welchem wir den experimentellen Beweis erbrachten, dass alkalische Zinnchlorürlösung, im Ueberschuss zugesetzt, nicht Wismuthoxydul, sondern elementares Wismuth abscheidet, wurde von unserer Seite bereits die Ansicht ausgesprochen, dass unter allen Verhältnissen bei genannter Reaction Wismuth entsteht und zwar entsprechend der Formel

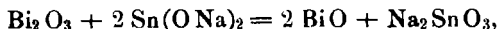


Wir möchten hiermit im Folgenden den eingehenden experimentellen Beweis für unsere Ansicht erbringen und beweisen, dass man das schon von Berzelius in seinen Jahresberichten öfter erwähnte Wismuthoxydul auch auf nassem Wege nicht darzustellen vermag.

Versetzt man eine alkalische Zinnchlorürlösung, die 0.2758 g Zinnchlorür enthält, allmählich mit schwach saurer Wismuthlösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1113.

(0.01835 g Wismuth in einem Cubikcentimeter), so muss nach der von uns angenommenen Formel diese Menge Zinnchlorür 35.4 ccm der Wismuthlösung zu Metall reduciren; findet aber die Bildung von Wismuthoxydul nach der Gleichung

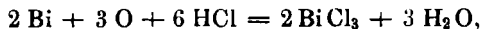


statt, so wird nach einem Zusatz von 106 ccm der Wismuthlösung »Wismuthoxydul« ausfallen.

Der praktische Versuch zeigt nun folgende Erscheinungen.

Bei langsamem, vorsichtigem Zusatz bis zu etwa 35 ccm der Wismuthlösung entstand ein tiefschwarzer Niederschlag von metallischem Wismuth, bei 35–37 ccm eine bläulich graue Fällung von feinvertheiltem Metall mit Hydroxyd bezw. Oxychlorid gemengt. Liess man kurze Zeit absitzen und setzte dann aufs Neue Wismuthlösung zu, so bildete sich über den dunkelgefärbten Niederschlägen eine voluminöse, flockige Schicht von reinem, weissem Wismuthhydrat und Oxychlorid, während nach der alten Formel noch bis zu einem dreimal grösseren Zusatz von Zinnchlorür, nämlich bis zu 106 ccm, schwarzes oder schwarz-graues Oxydul ausfallen musste.

Für den genannten Nachweis, dass beim Zusammenbringen von Wismuthlösung, Zinnchlorürlösung und Kalilauge im Ueberschuss metallisches Wismuth, entsprechend der zugesetzten Menge von Zinnchlorür, ausfällt, musste in dem Niederschlag das Metall vom beigemengten Hydroxyd (Oxychlorid) getrennt werden. Die Trennung wurde mit Salzsäure ausgeführt und gestaltete sich um so schwieriger, je mehr Hydroxyd dem Metall beigemengt ist, da die Lösung desselben unter Wärmeentwicklung stattfindet, wobei der in der Flüssigkeit absorbirte Luftsauerstoff sehr schnell die Lösung von Metall in Salzsäure bewirkt. Diese Beobachtung, dass Wismuth bei Luftzutritt in Salzsäure löslich ist, geben auch Ditte und Metzner an. Nach einer Mittheilung<sup>1)</sup> derselben ist Chlorwasserstoff als solcher und in wässriger Lösung bei Luftabschluss ohne Einwirkung auf Wismuth, dagegen wird bei Luftzutritt eine dem gelösten Sauerstoff entsprechende Menge Wismuth gelöst, ohne dass dabei, entsprechend beistehender Gleichung



Entwicklung von Wasserstoff stattfindet. Daher rühren nun nach unserer Ansicht die kleinen Verluste an Metall in den folgenden Analysen, die jedoch für die Erklärung der Zusammensetzung des Wismuthoxyduls ohne weiteren Belang sind.

Auch konnten die möglichen Vorsichtsmaassregeln hingegen keine Anwendung finden, da die folgenden Versuche in allem Wesentlichen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 115, 1303. Ann. d. Chem. und Phys. [6], 29, 389, 1893.

nach den für die Darstellung des Wismuthoxyduls angegebenen Vorschriften ausgeführt werden mussten. Zuerst wurde Wismuthchlorid mit derjenigen Menge alkalischer Zinnchlorürlösung versetzt, die nach der von uns aufgestellten Formel hinreichend ist, um alles Wismuth als Metall auszufällen.

40 ccm einer Wismuthlösung mit 0.7316 Wismuthgehalt wurden mit 18.62 ccm (0.9946 g  $\text{Sn Cl}_2$ ) Zinnchlorürlösung in überschüssiges Alkali gegossen. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1.	0.7264 g	Wismuth berechnet	0.7316.
2.	0.7341 »	»	» 0.7316.
Mittel	0.7303 »	»	» 0.7316.

Das Wismuth wurde also, entsprechend der vorangegangenen Berechnung, vollständig als Metall gefällt.

Zur Darstellung von Oxydul nahmen nun Schiff und Schneider den dritten Theil des Zinnchlorürs, der, wie oben bewiesen, zur vollständigen Ausfällung des Wismuths als Metall nöthig ist. Wie vor auszusehen, ergaben unsere Analysen, dass auch in der That nur der dritte Theil an Wismuth ausfällt, während das Uebrige durch die vorhandene Kalilauge als Metahydrat bzw. Oxychlorid abgeschieden wird.

Angew.	0.7317 Wismuth	: 3 =	0.2439 Wismuth
Gef.			0.2426 »
			0.2359 »
			0.2358 »
			0.2398 »

Im Mittel 0.2385 Wismuth.

Diese gefundenen Resultate bleiben aus dem oben angeführten Grunde (Löslichkeit des Wismuths in Salzsäure bei Luftzutritt) etwas hinter der Theorie zurück, doch besitzen sie für den vorliegenden Zweck hinreichende Genauigkeit<sup>1)</sup>.

Wir werden nun auf Grund unserer Versuche die Zusammensetzung des vermeintlichen Wismuthoxyduls, sowie die im Verlaufe seiner Darstellung auftretenden Reactionen kurz erörtern und schicken zur Erläuterung einige Worte über die Darstellung des Wismuthoxyduls voraus.

Die ältesten Darstellungsweisen (Vogel), nach denen das sogenannte Oxydul auf umständlichen Wegen gewonnen wurde, können hier füglich übergangen werden, weil das auf diesem Wege gewonnene Oxydul von den betreffenden Autoren selbst als nicht einheitlich bezeichnet wird; wir führen daher gleich das anscheinend brauchbarste

<sup>1)</sup> In Folge des hohen Atomgewichtes des Wismuths ändert sich das Gewicht des Wismuthoxydul genannten Gemenges verhältnissmässig um wenig, nämlich nur um 0.1 pCt., wenn dasselbe 3 pCt. weniger metallisches Wismuth enthält, als der Formel  $\text{Bi} + \text{Bi}_2 \text{O}_3 = 3 \text{ BiO}$  entspricht.

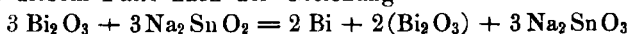
Verfahren von R. Schneider<sup>1)</sup> an, welcher im Jahre 1853 folgende Vorschrift zur Darstellung giebt.

»Ein Gemisch der schwach sauren Lösung von 1 Aequivalent Wismuthchlorid und 1 Aequivalent Zinnchlorür wird in eine mässig verdünnte Kalilösung (1 Theil Kali auf 16 Theile Wasser) eingegossen, sodass Kali im Ueberschuss vorhanden ist. Es fällt Wismuthoxydul mit wenig Zinnsäure verbunden nieder, und aus dem braunen, voluminösen Niederschlag lässt sich durch Behandeln mit concentrirter Kalilösung die Zinnsäure bis auf Spuren vom Wismuthoxydul abscheiden. Man erhält schliesslich ein schwarzgraues, mehr oder weniger krystallinisches Pulver, doch enthält dasselbe stets Wasser und zwar durchschnittlich 1 pCt.«

Im Jahre 1861 erschien eine weitere, wichtige Abhandlung von Hugo Schiff in den Annalen der Chemie und Pharmacie Band 119, worin er anführt, dass er durch wiederholtes Auswaschen mit kochend-heisser, concentrirter Kalilauge und schliessliches Trocknen im Kohlensäurestrom bei 120° ein Product erhalten habe, dessen sorgfältige und mehrfach ausgeführte Analysen ergeben, dass dasselbe genau ein Atom Sauerstoff auf ein Atom Wismuth enthielt. Damit war unzweifelhaft das bedeutendste Argument für die Existenz des Wismuthoxyduls erbracht und die alte Streitfrage anscheinend entschieden.

Wie Schiff zu dem Resultate kommen musste, soll im Folgenden gezeigt werden.

Zur Darstellung des Wismuthoxyduls soll nach Vorstehendem 1 Aequivalent Zinnchlorür auf 1 Aequivalent Wismuth angewendet werden. Aus unseren, schon angegebenen Versuchen geht aber hervor, dass in diesem Falle nach der Gleichung



nur ein Drittel des vorhandenen Wismuths und zwar in der Kälte als Metall abgeschieden wird, während der Rest als Hydroxyd bezw. Wismuthoxychlorid (Stromeyer) niedergeschlagen wird. Ferner enthält der Niederschlag noch Zinnsäure. Das Verhalten der eben genannten Bestandtheile dieses Gemenges gegenüber Kalilauge ist nun folgendes:

Metallisches Wismuth wird nicht verändert.

Wismuthmetahydrat geht in alkalischer Flüssigkeit schon bei 70—80° theilweise in Oxyd über<sup>2)</sup>.

Wismuthoxychlorid wird von verdünnter Kalilauge nicht angegriffen<sup>3)</sup>, beim Kochen in geringem Maasse zersetzt<sup>4)</sup>; heisse con-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1853, Bd. I, 327.

<sup>2)</sup> Arppe, Ann. d. Phys. u. Chem. Poggend. 64, 237.

<sup>3)</sup> Stromeyer u. Jacquelin.

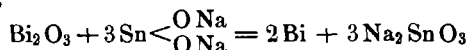
<sup>4)</sup> Stromeyer (siehe die üblichen Handbücher) wies zuerst die Bildung von Wismuthoxychlorid nach.

centrirte Kalilauge zersetzt es vollständig unter Abscheidung von Wismuthoxyd (Jacquelin und Phillips).

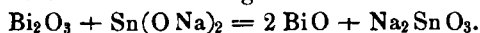
Zinnsäure wird von Kalilauge gelöst.

Nach der geeigneten Behandlung mit Kalilauge resultirt demnach ein Gemenge von 1 Theil Wismuth und 2 Theilen Wismuthoxyd, welches genau 1 Theil Wismuth auf 1 Theil Sauerstoff enthielt.

Damit sind die Vorgänge bei der Darstellung des Oxyduls klar gelegt, und aus dem bisher Gesagten ergibt sich zur Genüge, dass der Process, der bei der Einwirkung einer Lösung von alkalischem Zinnchlorür in Natronlauge auf Wismuthsalze sich abspielt, einfach der Gleichung



entspricht und nicht der bisher angenommenen



Ueber das angeblich durch Reduction höherer Oxyde im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom dargestellte Suboxyd möchten wir nur bemerken, dass alle in dieser Hinsicht gemachten Berichte, soweit sie Angaben über die Farbe des Productes enthalten, darin übereinstimmen, dass dieselbe keine einheitliche war und die Substanz schon dem blossen Auge das Aussehen eines Gemenges darbot. (Muir, Journal of the Chemical Society 39, 21, 1881.)

Der Einwand Schiff's <sup>1)</sup>, dass Quecksilber aus dem Oxydul kein Wismuth aufnahm, beweist, wie beistehender Versuch zeigt, nichts gegen unsere Auffassung, nämlich, dass das vermeintliche Oxydul kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von elementarem Wismuth und Oxyd ist. Mengt man feinpulvriges, frisch gefälltes Wismuth mit der doppelten Menge ebenfalls sehr feinpulvrigen Oxyds und schüttelt mit Quecksilber, so nimmt das Quecksilber keine Spur Wismuth auf. Wir fanden bei diesen Versuchen, dass frisch gefälltes Wismuth ohne Beimengung sich ausserordentlich leicht schon beim Schütteln in der Kälte amalgamirt, dass dagegen ein verhältnissmässig geringer Zusatz von Oxyd oder Metahydrat bzw. Oxychlorid die Amalgamation schon wesentlich beeinflusst, und ein grösserer Zusatz dieselbe sogar ganz unmöglich macht.

Zum Schlusse möchten wir auch noch den Gesichtspunkt zur Geltung bringen, dass wir auch bei den übrigen Reductionsmitteln, wie unterphosphorige Säure <sup>2)</sup>, hydroschweflige Säure, Formaldehyd <sup>3)</sup>, welche zum Theil mit überraschender Leichtigkeit auf Wismuthsalze

<sup>1)</sup> Schiff, Ann. d. Chem., 1861, 119.

<sup>2)</sup> Muthmann u. Mavrow, Ueber die Best. v. Wismuth, Zeitschrift für anorg. Chemie.

<sup>3)</sup> Vanino u. Treubert, Ueber die Best. v. Wismuth, diese Berichte 31, 1303.

einwirken, ebenso wenig die Bildung von Oxydul wahrnehmen konnten, obschon wir unter den verschiedenartigsten Bedingungen dasselbe darzustellen versuchten. Die Reduction ging hierbei stets bis zu tief-schwarz gefärbtem Metall.

Bei sehr schwacher Alkalisierung wurde durch genannte Reduktionsmittel metallisches Wismuth in höchst fein vertheiltem Zustande ausgeschieden, welches das aus salzsaurer Lösung ausgeschiedene Oxychlorid prächtig blau färbt, eine Beobachtung, die wir auch bei den Bleisalzen machten.

### 389. Felix B. Ahrens: Synthesen in der Piperidinreihe.

(II. Abhandlung.)

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im letzten Jahrgang dieser »Berichte«<sup>1)</sup> habe ich eine Base  $C_{10}H_{18}N_2$  beschrieben, welche durch Elektrolyse von Nitrosopiperidin in schwefelsaurer Lösung an der Anode entstanden war. Zur besseren Charakterisirung derselben wurde sie in den Thioharnstoff übergeführt, welcher sich beim Kochen der absolut alkoholischen Lösung der Base mit überschüssigem Phenylsenföhl nach einiger Zeit als ein gelber, in Alkohol und Wasser nahezu unlöslicher Krystallkuchen abschied. Derselbe stellte den Dithioharnstoff,



dar, welcher bei  $183^0$  schmolz.

$C_{24}H_{28}N_4S_2$ . Ber. S 14.63. Gef. S 14.55.

Behufs Aufklärung der Constitution der Base wurde zunächst nach der Natur der beiden Stickstoffatome geforscht. Gegen Benzolsulfochlorid erwies sie sich als secundär, indem sie ein öliges, in Alkalien und Säuren unlösliches Sulfamid bildete. Schon in meiner letzten Mittheilung konnte ich eine salzsaure Monobenzoylverbindung beschreiben, die beim Zusammengiessen trockner ätherischer Lösungen der Base und Benzoylchlorid sich als weisses Pulver vom Schmp.  $145-147^0$  ausschied. Schüttelt man eine wässrige Lösung der Base mit Benzoylchlorid und Alkalilauge, sorgt für vollständige Zerstörung des überschüssigen Säurechlorids, schüttelt mit Aether aus und reinigt die Aetherlösung durch Waschen mit etwas verdünnter Säure und Wasser, so erhält man nach sorgfältigem Trocknen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 533.