

JOURNAL

FÜB

PRAKTISCHE

C H E M I E



GEGRÜNDET

von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWEIUNDZWANZIGSTER BAND.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1876.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIERT

VON

HERMANN KOLBE.

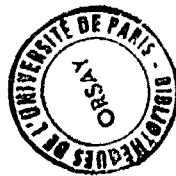


BAND 14

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1876.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BAETH.



INHALT des vierzehnten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(31. Juli 1876.)

Dr. C. F. Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen und deren Verbindungen (Fortsetzung).....	Seite 1
R. Fresenius: Analyse der Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel.....	61
Max Schmoeger: Ueber Isoäpfelsäure.....	77
Dr. V. Wartha: Ueber den Einfluss des Druckes auf Verbrennungerscheinungen.....	84
Dr. Hermann Ost: Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure und Kohlensäure.....	93
Ernst von Meyer: Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkungen des Platins.....	124
O. Bach: Ueber die Verunreinigungen der Leipziger Flüsse.....	140
H. Kolbe: Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit.....	143

Viertes Heft.

(15. August 1876.)

Dr. C. F. Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen und deren Verbindungen (Schluss).....	145
---	-----

Dr. Franz Hofmeister: Ueber den Nachweis der Carbaminsäure in thierischen Flüssigkeiten.....	173
Dr. Ernst von Bibra: Ueber die Gewinnung des Silbers aus Cyansilberlösungen, und über die Reduction von Chlorsilber.....	185

Fünftes und sechstes Heft.

(10. October 1876.)

Dr. Fr. Krüger: Ueber Isomerien bei organischen Sulfinverbindungen.....	193
S. M. Jürgenson: Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide.....	213
H. Kolbe: Zeichen der Zeit.....	268
Dr. W. Zorn: Entgegnung.....	279
C. Vogt: Apparat zur Bestimmung des Druckes der Gase in den Bleikammern.....	284
B. Kohlmann: Ueber die Löslichkeit der Salicylsäure in wässrigen Flüssigkeiten.....	286
Dr. Stierlin: Analyse des Weissenburger Wassers.....	287

Siebentes und achtes Heft.

(31. October 1876.)

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Industrieschule zu Nürnberg:

I. Eugen Schobig: Ueber die Reinigung des Wasserstoffgases zu analytischen Zwecken.....	289
II. Friedrich Gramp: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilbersulfid.....	299
III. Hans Thürach: Ueber Beimengungen des Molybdänglanzes.....	305
IV. Derselbe: Ueber die Reindarstellung von Wismuth und Wismuthverbindungen.....	309
V. Hermann Kämmerer: Ueber einige Methoden der Wasseranalyse.....	316
Derselbe: Ueber die Anwendung des Tannins bei der Wasseranalyse.....	322

Interessante Methode der Darstellung formylirter Verbindungen.....	328
a) Versuche von K. Reimer und F. Tiemann.....	329
b) H. Kolbe, Bemerkungen zu den zwei Abhandlungen von Reimer und Tiemann.....	338
H. Kolbe: Chemische Constitution des Benzols und Phenols und einiger Derivate derselben.....	347
S. M. Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide (Fortsetzung).....	356

Neuntes und zehntes Heft.

(31. December 1876.)

S. M. Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide (Fortsetzung).....	369
W. Stein: Zur Ultramarinfrage	387
H. Laspeyres: Chemische Untersuchungen von Nickel-erzen.....	397
Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:	
XXII. Ueber Kobalt und Nickel	413
XXIII. Ueber Zinn	429
Dr. Rudolf Ihle: Ueber Kresole und Kressotinsäuren... 442	
Dr. Stierlin: Sublimirte Molybdänsäure, ein schönes Präparat für das Polarisationsmikroskop.....	464
Register.....	465





Ueber die Sulfüre des Arsen und deren Verbindungen;

von

Dr. L. F. Nilson.¹⁾

II. Arsentrисulfid As₃S₂.

Seit den ältesten Zeiten als natives Auripigment bekannt, ist diese Schwefelverbindung rücksichtlich ihrer Natur als Sulfid erst durch die oben oft citirte Abhandlung von Berzelius charakterisirt. Ihm allein verdanken wir auch die Kenntniss ihrer Verbindungen mit Sulfobasen, aber wie ich schon Gelegenheit gehabt habe auszusprechen und aus Gründen, die gleichfalls schon angegeben wurden, bezeichnete er mit seiner Untersuchung gar nicht ein detailliertes Auseinandersetzen der Vereinigungsverhältnisse derselben, wie schon daraus hervorgeht, dass, so weit ich finden kann, nur drei ihrer Salze von ihm analytisch untersucht worden sind, nämlich das Calcium-, Kupfer- und Silber-Salz.

Dem zufolge, und da angestellte Versuche über das Verhalten des Arsentrисulfids zu einer kochenden Lösung von kohlensaurem Alkali, welcher schon oben zum Theil erwähnt worden ist und worauf ich gleich zurückkommen werde, mir ein ganz anderes Resultat gaben als das, welches Berzelius aus den seinigen ziehen zu können glaubte, fand ich Veranlassung, die Verbindungen des Trisulfids

¹⁾ Fortsetzung der Bd. 12, S. 331 abgebrochenen Abhandlung.
Journal f. prakt. Chemie [?] Bd. 14.

2 Nilsor: Ueber die Sulfure des Arsen

einer Revision zu unterwerfen. Dass ich dabei nur die Salze von den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden behandelt habe, hat darin seinen Grund, dass diese als löslich das grösste Interesse darbieten müssen.

Zu sämmtlichen hier beschriebenen Versuchen ist ein Arsentrisulfid angewandt worden, welches durch Zerlegung einer warmen Lösung arseniger Säure in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gewonnen war, doch so, dass die Fällung nie vollständig wurde. Unter diesen Umständen erhält man bekanntlich die Verbindung vollkommen rein.

Versuche über das Verhalten des Arsentrisulfids beim Kochen mit kohlensauren Alkalien.

Wie oben erwähnt, schlägt sich Arsenbisulfür nieder, wenn man eine concentrirte und kochende Lösung von kohlensaurem Alkali mit Arsentrisulfid sättigt, die dies bestätigenden analytischen Data sind gleichfalls vorher mitgetheilt. Nun werde ich dazu übergehen, die Einwirkung im Ganzen, welche diese Agentien auf einander ausüben, auseinander zu setzen, und mache so den Anfang mit dessen

1. Verhalten zu kohlensaurem Natron.

Wenn man Arsentrisulfid in siedender Soda lauge löst, so ist die entweichende Kohlensäure mit Schwefelwasserstoff gemengt, was, wie durch den Geruch, auch dadurch sich zu erkennen giebt, dass das Gas ein mit Blei-salzlösung angefeuchtetes Papier schwärzt. Das dabei in Gestalt von einem lebhaft rothgelben, krystallinischen und schweren Pulver niedergeschlagene Arsenbisulfür musste unaufhörlich aus der Lösung entfernt werden; weil diese bei seiner Anwesenheit mit Arsentrisulfid nicht gesättigt werden kann, da das Stossen das Kochen der Flüssigkeit verhindert. Die erhaltene Lösung hat dasselbe Aussehen, wie eine concentrirte Lösung neutralen chromsauren Kalis, und setzt nach Erkalten einen voluminösen, amorphen,

braunen Niederschlag ab. Es war mit Schwierigkeit verbunden, diese Verbindung von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien. Mit Wasser konnte man sie nämlich nicht abspülen, da sie davon so verändert wurde, dass die Masse blutroth, gelatinös wurde. Noch weniger liess sie sich zwischen Löschpapier auspressen, da sie daran anklebte, aber dieser Uebelstand wurde durch Auspressen zwischen Leinwand beseitigt. Die so erhaltene leberbraune Masse liess sich zu einem etwas helleren Pulver reiben, in welcher Gestalt die Verbindung die genannte Eigenschaft mit Wasser ein blutrothes Coagulum zu geben verloren hat, und sie löst sich nunmehr mit Schwierigkeit und unvollständig darin. Mit Salzsäure giebt sie Schwefelwasserstoff ab, ohne dass ihr Aussehen im Geringsten, auch nach sehr andsauerndem Erhitzen, sich veränderte, beim Erhitzen fährt die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs fort und die Farbe geht nach und nach von rothbraun in gelb über. Eine auf diese Weise während zehn Stunden behandelte Probe hinterliess einen rein gelben, etwas flockigen, schweren Rückstand, welcher doch, nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen, beim Glühen in der Luft einen weissen, feuerbeständigen Rückstand auf Porzellan lieferte.

Die saure Lösung enthielt arsenige Säure, denn mit Schwefelwasserstoff fiel daraus sogleich ein geringer gelber Niederschlag. Es gelang mir folglich nicht, die Verbindung vollständig mit Salzsäure zu zerlegen oder damit vorhandenes Natrium zu extrahiren. Die Analyse wurde deshalb durch Lösung in rauchender Salpetersäure ausgeführt und hatte folgendes Resultat:

1) 0,5212 Grm. von der auf erwähnte Weise getrockneten Verbindung gaben hierbei 1,3762 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,189 Grm. Schwefel.

2) 0,521 Grm. lieferten ebenso 1,381 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1896 Grm. Schwefel.

3) 0,5387 Grm. gaben nach Entfernung des Säureüberschusses einen Niederschlag von arsonsaurer Ammonium-Magnesia, welche, nachdem sie getrocknet war, 0,8372 Grm. = 0,2515 Grm. Arsen wog.

4) 0,5554 Grm. von der Verbindung geben ebenso behandelt

4 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

0,6454 Grm. arsensaures Salz, welches einem Arsengehalt von 0,2548 Grm. entspricht.

5) 0,6175 Grm. gaben nach vorhergegangener Reduction der Arsenäure durch schweflige Säure und vollständiger Ausfällung des Arsen mittelst Schwefelwasserstoff 0,084 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0272 Grm. Natrium.

6) 0,6287 Grm. Salz gaben nach der letztgenannten Behandlungsweise 0,0857 Grm. schwefelsaures Natron, 0,0272 Grm. Natrium entsprechend.

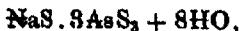
7) 0,326 Grm. Salz wurden in einem solchen streng flüssigen Glasrohre, das man bei Verbrennungsanalysen zu benutzen pflegt, nach vorhergegangener Mischung mit chromsaurem Bleioxyd, geäugt. Vor dem Verbrennungsmittel war das Rohr mit einer Mischung von wasserfreiem kohlenaurem Natron und chlorasaurem Kali gefüllt, um dem zuvorkommen zu können, dass die gebildete arsenige Säure sich verflüchtigen würde, was sonst der Fall wäre. Den herausgetriebenen Wassergehalt des Salzes nahm ich auf gewöhnliche Weise in Chlor calcium auf, welches eine Gewichtsvermehrung von 0,047 Grm. erwies.

8) 0,4693 Grm. lieferten ebenso eine Gewichtsvermehrung bei dem Chlorcalcium von 0,0665 Grm.

In Procenten von den zu diesen Bestimmungen verwendeten Salzmengen berechnet, werden diese Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Na	—	—	—	—	4,40	4,49	—	—
As	—	—	46,69	45,88	—	—	—	—
S	86,26	36,39	—	—	—	—	—	—
HO	—	—	—	—	—	—	14,41	14,17

und führen zu der Formel



die

Na	23	4,79
3 As	225	46,88
10 S	180	39,39
8 HO	72	15,00
	480	100,00

verlangt.

Die so erhaltenen Werthe zeigen eine treffliche Uebereinstimmung mit der Formel, ausser was den Schwefelgehalt betrifft, welcher ungefähr 3 pCt. zu hoch ausgefallen ist. Die Ursache dazu liegt ohne Zweifel in einer Beimischung von Sulfarsensäure, welche hierbei allzu wohl möglich ist, wie aus dem Folgenden hervorgehen dürfte.

Die Art, auf welche die Verbindung von anhaftenden Stoffen befreit wurde, giebt auch mit Fug keine Hoffnung auf genauere Resultate, als die hier mitgetheilten; dass dieselbe eine geringe Menge arseniger Säure enthielt, ist schon oben erwähnt. Ueberdies dürfte die Existenz eines unter denselben Umständen erhaltenen, krystallisirten und deshalb reinen Kaliumsalzes von ähnlicher Zusammensetzung es ausser Zweifel setzen, dass die fragliche Verbindung wirklich die oben angegebene Constitution hat.

Die amorphe, kermesähnliche Fällung, die aus einer sich abkühlenden Lösung von kohlensaurem Natron, beim Kochen mit sulfarseniger Säure gesättigt, sich absetzt, besteht also aus saurem sulfarsenigen Salz, das, wie oben erwähnt, die sehr bemerkenswerthe Eigenschaft darbietet, sich nicht durch Salzsäure, nicht einmal bei andauerndem Kochen, vollständig zerlegen zu lassen, eine Eigenschaft, die wir weiter unten von analogen Verbindungen mit Schwefelkalium, Schwefelammonium und mehreren anderen getheilt finden werden. Soweit mir bekannt, ist nur eine einzige Beobachtung in dieser Richtung vorher gemacht, aber sie betrifft doch nur Zinksulfarsenat. Einer privaten Mittheilung an Berzelius¹⁾ zufolge hat nämlich Wöhler gefunden, dass „wenn Zinkoxyd und Arsenäsäure sich neben einander in einer von Mineralsäuren sauren Lösung befinden, der ganze Zinkgehalt, wie gross der Säureüberschuss auch sein möge, in Gestalt eines gelben Pulvers von $ZnS \cdot AsS$, ausgefüllt wird, wenn die Arsenäsäure hinreichend ist. Wenn die Arsenäsäure hingegen vorher mit schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt wird, so fällt nur sulfarsenige Säure ohne Beimischung von Schwefelzink nieder“. Da Wöhler's Beobachtung sich nicht einmal auf Zinksulfarsenit bezieht, so tritt das Verhalten der erwähnten Salze zur Salzsäure noch eigenthümlicher hervor, da deren Sulfobasen nicht nur von Salzsäure zerstetzt, sondern sogar von Wasser gelöst werden.

1) Årsberättelse om fromstegen i Kemi ab Mineralogie 1841, S. 114.

Bekanntlich war Berzelius¹⁾ der Ansicht, dass das braune kermesähnliche Salz, wovon die Rede ist, eine Verbindung von Arsenbisulfür mit Schwefelnatrium sei, ohne jedoch eine analytische Unterlage als Beleg für seine Ansicht mitgetheilt zu haben. Zwar könnte es scheinen, als ob die von ihm²⁾ angeführte Reaction gegen Alkali, worin sie „mit denselben Erscheinungen wie Realgar sich löst“, d. i. unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlags, ein solcher Beleg sei, aber Berzelius³⁾ hat selbst gezeigt, dass sulfarsenige Säure beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge dieselbe Reaction zeigt, ein Verhalten, worauf ich weiter unten zurückkommen werde. Da nun aus dem Obigen augenscheinlich hervorgeht, dass das fragliche Salz kein Arsenbisulfür enthält, sondern aus sulfarsenigsaurem Salz besteht, da zugleich oben gezeigt worden ist, dass man keine Verbindung zwischen Bisulfür und Schwefelalkali durch dessen Behandlung mit Alkali bekommen kann, und aus dem Folgenden hervorgehen dürfte, dass eine solche nach den sonstigen von Berzelius angegebenen Verfahrungsarten, nach denen sie sich bilden sollte, z. B. Concentrirung der Wasserlösungen der sulfarsenigen Schwefelalkalien oder durch Versetzung mit Alkohol nicht entsteht, da endlich Berzelius⁴⁾ Angabe, dass „untersulfarseniges Schwefelkalium durch Schmelzung von sulfarsenigsaurem Schwefelkalium mit Arsen gebildet wird,“ vor Rose's⁵⁾ Untersuchung über das Verhalten der sulfarsenigen Säure beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali fallen muss, wobei bekanntlich die ursprünglich gebildeten Arsenite und Sulfarsenite unter Abscheiden von Arsen in Arsenate und Sulfarsenate übergehen, so dürfte man berechtigt sein, daraus die Folgerung zu machen, dass das Arsenbisulfür keine Salze giebt. Dafür spricht auch in hohem Grade das schon von Ber-

¹⁾ Kongl. Wetenskaps Akademiens Handlinger 1825, S. 295.

²⁾ A. a. O. S. 296.

³⁾ A. a. O. S. 284.

⁴⁾ A. a. O. S. 295.

⁵⁾ Pogg. Ann. 90, 565.

zelius¹⁾ angegebene Factum, dass, wenn „Bisulfür mit Schwefelkalium digerirt wird, es sich zerlegt und ein schwarzes Pulver von in Minimum Schwefel gebundenem Arsen hinterlässt“, oder, wie oben gezeigt, richtiger von metallischem Arsen; um als electronegatives Sulfid auftreten zu können, muss dasselbe nämlich halb so viel Schwefel, als es enthält, aufnehmen oder in Trisulfid übergehen, welche Schwefelverbindung unter Abscheidung von Arsen stattfindet. Noch einen Beleg für die Ansicht, dass das Arsenbisulfür nicht als Sulfid wirken kann, finde ich in der oben erwähnten Reaction, wobei dasselbe in freier Gestalt sich absonderte, obwohl Sulfobase in der Lösung vorhanden waren, womit das Bisulfür in dem Falle, dass es dazu im Stande gewesen wäre, sich hätte verbinden können oder müssen.

Dem zufolge, was schon angeführt und, diese Frage betreffend, weiter unten mitgetheilt werden wird, bin ich der Ansicht, dass dem Arsenbisulfür das Vermögen, Salze zu bilden, vollkommen abgeht. Der ihm beigelegte Name untersulfarsenige Säure müsste daher aus der wissenschaftlichen Nomenclatur verwiesen werden.

Statt die Lösung des Arsentrисulfids in dem kohlen-sauren Natron nach Abscheidung von niedergeschlagenem Arsenbisulfür sich abkühlen zu lassen, wie in obigen Ver suchen der Fall war, wurde dieselbe während längerer Zeit einer Temperatur von + 70 bis + 80° ausgesetzt. Unter diesen Umständen setzte sich binnen Kurzem auf dem Boden und den Rändern des Gefässes eine gelbbraune Kruste ab, aus kleinen, harten, kugelförmigen Krystall-aggregaten zusammengesetzt, worin die Form der verschiedenen Krystallindividuen sich unmöglich bestimmen liessen. In alkalischen Flüssigkeiten, auch im Ammoniak, löst sich dieses Product bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Versetzen mit Salzsäure einen gelben, flockigen Niederschlag abscheidet, der aus sulfarseniger Säure besteht,

¹⁾ A. a. O. S. 295.

denn aus seiner Lösung in Ammoniak schlägt sich durch Silbersalz erst Schwefelsilber und dann bei Neutralisation mit Salpetersäure gelbes arsenigsaures Silberoxyd nieder. Auf Porzellan an der Luft erhitzt, schmilzt die Verbindung zu einer dunkelfarbigen Flüssigkeit und verbrennt dann, einen unbedeutenden, weissen, feuerbeständigen Rückstand hinterlassend. Sie giebt nichts an das Wasser ab, nicht einmal beim Erhitzen; beim Kochen mit Salzsäure bekommt man deutliche Schwefelwasserstoffreaktion mit Bleisalz. Pulver schmutzig gelb. Diesen Reactionen zufolge glaubte ich, dass das Produkt aus dem soeben beschriebenen Salze $\text{NaS} \cdot 3\text{AsS}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ bestehe, welches unter erwähnten Umständen dahin gebracht wurde, krystallische Gestalt anzunehmen. Aus folgenden analytischen Bestimmungen ging jedoch hervor, dass dies nicht der Fall war; dazu ist das Produkt angewandt, das man nach Abspülen mit Wasser, Pressen zwischen Fließpapier und Trocknen bei 100° erhält, bei welcher Temperatur es unverändert blieb.

1) 0,5905 Grm. wurden mit rauchender Salpetersäure oxydiert, die noch schwach saure Lösung mit Chlorbaryum gefällt, der erhaltene schwefelsaure Baryt wog 1,692 Grm. = 0,2344 Grm. Schwefel. Nach Entfernung des Barytüberschusses aus dem Filtrate durch Schwefelsäure und Reduction der Arsenäsäure mittelst schwefriger Säure und Austreibung des Reduktionsmittlüberchusses durch Kochen wurde daraus mit Schwefelwasserstoff 0,581 Grm. Arsentrisulfid gewonnen = 0,3548 Grm. Arsen und aus dem Filtrate 0,012 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0039 Grm. Natrium.

2) 0,688 Grm. geben ebenso 1,96 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2692 Grm. Schwefel, 0,877 Grm. Arsentrisulfid = 0,4129 Grm. Arsen und 0,014 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0045 Grm. Natrium.

In Procenten:

	1.	2.
Na	0,65	0,65
As	60,00	60,00
S	39,18	39,08
	99,88	99,74

Da der aus den Analysen gewonnene Natriumgehalt sehr gering ist, so dürfte derselbe ohne Zweifel nur als

Verunreinigung angesehen werden; die krystallisirte Verbindung bestand demnach aus **Arsentrisulfid**, dessen Formel As_2S_3 ,

As	75	60,98
S	48	39,02
	123	100,00

erfordert.

Zu einem ganz übereinstimmenden Resultat führten Bestimmungen eines später aus derselben Lösung erhaltenen Products, das noch reiner und schöner rothbraun gefärbt und noch deutlicher krystallinisch als das obige war.

3) 0,4835 Grm. davon gaben, dem soeben erwähnten Verfahren gemäss, 1,3825 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1898 Grm. Schwefel; sodann wurde die Arsenäsäure aus dem Filtrate, nach Entfernung des Baryts und der Salpetersäure, als arsensaure Ammon-Magnesia gefällt, die 0,7355 Grm. wog = 0,2903 Grm. Arsen.

4) 0,5105 Grm. gaben ebenso 1,4555 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1999 Grm. Schwefel und 0,7755 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,3061 Grm. Arsen.

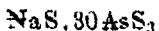
Oder procentisch berechnet:

	3.	4.
As	60,94	59,96
S	39,25	39,16
Na (Verlust)	0,71	0,88
	100,00	100,00

Zu einem Versuche, ob der geringe Schwefelnatriumgehalt sich mit kochender Salzsäure vollständig ausziehen liesse, wurde ungefähr 1 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung angewandt, welches mehr als zwölf Stunden mit Salzsäure lebhaft gekocht wurde. Sein Aussehen war dadurch nicht verändert; mit Wasser abgewaschen, bis dies von Silbersalz nicht mehr opalisirte, und getrocknet, hinterliess es nach Erhitzen auf Porzellan in der Luft noch einen weissen, feuerbeständigen Rückstand, dessen Wasserlösung von Chlorbaryum sehr getrübt wurde. Der geringe Kaliumgehalt scheint also auf diese Weise nicht ausgezogen werden zu können.

Wäre man statt der hier gemachten Annahme zu behaupten geneigt, dass das Schwefelnatrium, der Hart-

näckigkeit zufolge, womit es festgehalten wird, mit dem Sulfide zu einem Sulfosalze verbunden ist, so entspräche dies der wenig annehmbaren Formel



welche

Na	23	0,62
30 As	2250	60,34
91 S	1456	39,04
	3729	100,00

erfordert, womit die soeben angeführten analytischen Bestimmungen eine treffliche Uebereinstimmung zeigen. Da aber eine solche Verbindung wenigstens kaum wahrscheinlich ist, so dürfte das fragliche Produkt als Arsentrisulfid betrachtet werden müssen, welches also auf diese Weise künstlich krystallisiert dargestellt werden kann. Die unbedeutende, fremde Einmischung, welche wahrscheinlich als das soeben angeführte Salz $\text{NaS} \cdot 3\text{AsS}_3$, eingeht, dürfte kaum einige Bedenklichkeiten gegen eine solche Ansicht erwecken, da bekannt ist, wie energisch gewisse Stoffe Verunreinigungen beibehalten, wobei ich nur an die Unmöglichkeit zu erinnern brauche, aus gefälltem schwefelsauren Baryt mitgerissenen salpetersauren Baryt oder Chlorbaryum durch Wasser auszu ziehen, obwohl diese für sich sehr leicht lösliche Salze sind. Soweit ich weiß, ist anderes krystallisiertes Arsentrisulfid als das native Auripigment niemals vorher gewonnen worden.

Wird wieder die durch Sättigung des kohlensauren Natrons mit sulfarseniger Säure erhaltene gelbe Lösung so weit eingedampft, dass sie, natürlich nach Abscheiden von gefälltem Arsenbisulfür, beim Erkalten erstarrt, so bekommt man eine leberbraune, feste, harte Masse, ohne Zeichen von Krystallisation. In der Lust sich selbst überlassen, dauert es gewöhnlich nicht sehr lange, bis mehrere krystallisirende Produkte sowohl an den Rändern des Gefäßes, als auch in der Masse selbst anschliessen, nämlich eins in sehr schön granatrothen, ein zweites in schwach

gelben, ein drittes in ganz farblosen, eisähnlichen, und ein vierthes in kleinen milchweissen Krystallen. Von diesen werde ich zuerst das granatrote Salz beschreiben, welches einige Male in kleinen Quantitäten sich abgeschieden hat aus einer Lösung von sulfarseniger Säure in kohlensaurem Natron, welche unter gewissen Umständen (vermuthlich bei unvollständiger Sättigung) sich völlig klar zu erhalten vermochte, ohne, wie gewöhnlich, das kermesähnliche Salz abzusetzen. Es krystallisiert in sehr schönen, fast regelmässig sechsseitigen Tafeln oder kurzen Prismen, die oft von sehr grossen Dimensionen und gewöhnlich unter einander und mit den übrigen angeschossenen Salzen zu grösseren, mehrmals kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Von der amorphen leberbraunen Masse können sie mechanisch befreit werden, und ich habe schliesslich Abspülen mit Wasser benutzt, worin sie sehr schwer löslich sind; das Wasser nimmt indessen eine gelbe Farbe an und wird von einer gelben Fällung bald getrübt, welche beim Kochen sich sogleich bildet, wonach es scheint, als ob sie ohne Zerlegung davon nicht aufgenommen werden können. Da die leberbraune amorphe Masse, welche natürlich nichts Anderes ist als das oben beschriebene saure sulfarsenige Salz, mit Wasser ein blutrothes Coagulum bildet, so ist es mit Schwierigkeiten verbunden, die Krystalle vollständig davon zu befreien; mehrmals erneuertes Abspülen mit Wasser musste doch genügend sein. Nach dieser Behandlung behält das Salz beim Aufbewahren seine sghöne rothe Farbe nicht bei, sondern es wird an der Oberfläche gelb, wahrscheinlich durch Wasserverlust, aber nach Behandlung mit kohlensaurem Natron tritt die vorige Farbe wieder hervor. Es ist nicht möglich gewesen, dasselbe durch erneuerte Krystallisation zu reinigen, da kein Lösungsmittel, woraus es sich unverändert wieder absetzt, mir bekannt ist. Es löst sich in alkalischen Flüssigkeiten. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, erleidet es Zersetzung und lässt einen schön gelbgefärbten, schweren Rückstand. Die Lösung dieses Rückstandes in Ammoniak giebt mit Silbersalz, nach Abscheidung des

12 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

Schwefelsilbers und Zufügung von Salpetersäure, eine gelbe Fällung.

Zu den nachfolgenden Bestimmungen wurde ein mit Wasser genau abgespültes und dann zwischen Löschpapier gepresstes Salz angewandt, wovon nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure:

- 1) 0,668 Grm. gaben 1,265 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1786 Grm. Schwefel.
- 2) 0,6935 Grm. gaben 1,3285 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1823 Grm. Schwefel.
- 3) 0,7204 Grm. gaben, nach der Reduction der Arsenäure mit schwefriger Säure und Fällung mit Schwefelwasserstoff des Filtrats vom Schwefelarsen, 0,1455 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0471 Grm. Natrium.
- 4) 0,722 Grm. lieferten ebenso 0,142 Grm. schwefelsaures Natron = 0,046 Grm. Natrium.
- 5) 0,603 Grm. gaben nach Entfernen der Salpetersäure einen Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia, welcher 0,6848 Grm. wog = 0,2703 Grm. Arsen.
- 6) 0,599 Grm. lieferten ebenso 0,8883 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,2717 Grm. Arsen.
- 7) 0,8025 Grm. wurden der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd in einem Glasrohre unterworfen, welches vor dem Verbrennungsmittel mit einer Mischung von kohlenaurem Natron und chlorsaurem Kali gefüllt war; das ausgetriebene Wasser wurde von Chlorcalcium aufgenommen, welches eine Gewichtsvermehrung von 0,1115 Grm. zeigte.
- 8) 0,5055 Grm. Salz gaben nach derselben Behandlung einen Wassergehalt von 0,095 Grm.
- 9) 3,359 Grm. mit verdünnter Salzsäure gekochtes Salz lieferten einen gelben Rückstand, welcher nach Trocknen bei 100° 2,571 Grm. wog, was von der eingewogenen Salzquantität 76,54 pCt. ausmacht, und aus der Lösung wurden 0,6345 Grm. schwefelsaures Natron = 0,2055 Grm. Natrium gewonnen, nachdem vorher ein vorhandener geringer Rest arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff daraus ausgefällt worden war.
- 10) 4,944 Grm. Salz gaben nach derselben Behandlung eine unlöslichen Rückstand von 3,8885 Grm., welche 77,64 pCt. vom eingesetzten Salze ausmacht, und 0,935 Grm. schwefelsaures Natron = 0,3043 Grm. Natrium, nachdem aus der Lösung 0,1545 Grm. sulfarsenige Säure gefällt worden waren, 0,0947 Grm. Arsen oder 1,91 pCt. von dem Gewichte des verwendeten Salzes.
- 11) 0,4275 Grm. von dem bei 100° getrockneten gelben Rückstand, welchen das Salz mit Salzsäure hinterliess, gaben nach Lösung in rau-

chender Salpetersäure 1,0225 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1404 Grm. Schwefel.

12) 0,484 Grm. von derselben Verbindung gaben 1,118 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1528 Grm. Schwefel.

13) 0,952 Grm. der erwähnten Verbindung gaben nach Lösuug in rauchender Salpetersäure und Entfernung vom Überschusse des Lösungsmittels 0,4815 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,19 Grm. Arsen.

14) 0,4232 Grm. von derselben Verbindung ließerten 0,582 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia oder 0,2297 Grm. Arsen.

In Procenten der eingewogenen Quantitäten sind die erhaltenen Werthe:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Na	—	—	6,54	6,87	—	—	—	—	6,12	6,16
As	—	—	—	—	44,82	45,86	—	—	—	—
S	26,00	26,29	—	—	—	—	—	—	—	—
HO	—	—	—	—	—	—	—	18,50	18,79	—

Die procentische Zusammensetzung des bei 9) und 10) mit Salzsäure erhaltenen Zerlegungsprodukts führt zu der Formel AsS_3O_2 .

Der Prozentgehalt ist, berechnet nach der Formel:

Gefundenes Mittel nach 11), 12), 13) und 14).			
As	75	58,98	54,12
SS	48	84,58	85,16
20	16	11,51	10,72 (Verlust)
	139	100,00	100,00

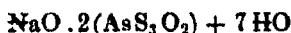
Der Verlust kann natürlich nichts Anderes sein als Sauerstoff, da die Zerlegung des Salzes mit Salzsäure vollständig war und nach den Versuchen 9) und 10) der ganze Natriumgehalt sich in der Lösung befand.

Das erhaltene Zerlegungsproduct besteht also aus einem neuen Oxsulfid von Arsen, welches um so grösseres Interesse darbietet, als dasselbe sich isoliren lässt, was nicht der Fall ist mit dem von Cloëz¹⁾ entdeckten Oxsulfide AsS_2O_3 , welches ich Disulfarsensäure nennen möchte und welches beim Versuche, es aus dem einzigen bekannten Salze, dem Kalisalze, frei zu machen, sogleich zerfällt.

¹⁾ Ann. ch. phys. [3] 18, 44.

14 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsens

Die Zusammensetzung des neuen Oxysulfids, welches ich Trisulfarsensäure nenne, giebt an, dass die fragliche Verbindung dessen Natronsalz ist, welches diesem und den übrigen analytischen Data gemäss nach der Formel



zusammengesetzt ist.

Diese Formel verlangt:

Na	23	6,18
2 As	150	40,92
6 S	96	25,81
5 O	40	10,75
7 HO	63	16,94
	372	100,00

Bei Vergleichung dieser berechneten Werthe mit den gefundenen findet man, dass sie unter sich eine hinlänglich genaue Uebereinstimmung zeigen, ausser was den gefundenen Arsengehalt betrifft, welcher mehrere Procente höher, als die Formel verlangt, ausgefallen ist. Diese Verschiedenheit wird theils durch den oben angegebenen Arsengehalt, welcher gewiss in weit grösserer Quantität als 2 pCt. in Gestalt von arseniger Säure das Salz verunreinigte (was daraus hervorgeht, dass Schwefelwasserstoff aus dem Extracte mit Salzsäure sulfarsenige Säure sogleich fällt), erklärt, theils dürfte sie auch davon abhängig sein, dass das amorphe Salz $\text{NaS} \cdot 3\text{AsS}_3$ auch als Verunreinigung vorhanden war, von dem die Verbindung nur mit Schwierigkeit sich trennen liess. Dadurch, dass Schwefelwasserstoff in merkbaren Quantitäten sich entwickelte, wenn das Salz mit kochender Salzsäure behandelt wurde, zeigte sich auch, dass irgend ein Schwefelsalz das trisulfarsensaure Natron verunreinigte. Aus den mitgetheilten analytischen Versuchen 9) und 10), verglichen mit 11) und 12), ergiebt sich, dass das hierbei erhaltene Zersetzungprodukt oder die Trisulfarsensäure allen Schwefel enthält, der den Bestimmungen 1) und 2) nach in das Salz eingeht.

Dass das Salz eine Einmischung arseniger Säure ent-

halten haben musste, kann man auch durch Berechnung über den Arsengehalt des Salzes und des daraus erhaltenen freien Oxsulfids beweisen. Die Versuche 9) und 10) lieferten nämlich 76,54 und 77,64 pCt. freie Säure, welche 18) und 14) gemäss einen Arsengehalt von 54,12 pCt. im Mittel besass. Auf unzersetztes Salz berechnet geben diese Zahlen einen Arsengehalt desselben von resp. 41,42 und 42,01 pCt., Zahlen, die weit besser mit der Forderung der Formel übereinstimmen als die, welche bei den directen Arsenbestimmungen des Salzes erhalten wurden, welche im Mittel 45,08 pCt. sind. Dass indessen nur 1,91 pCt. Arsen, dem Versuche 10) nach, aus der Salzsäurelösung mit Schwefelwasserstoff sich fallen liess, ist natürlich davon abhängig, dass ein grosser Theil während der lauge dauernden Erhitzung sich als Chlorarsen verflüchtigte.

Was hier nun angeführt worden ist, dürfte mehr als hinreichend sein, um es ausser jedem Zweifel zu setzen, dass die fragliche Verbindung wirklich aus trisulfarsensaurem Natron besteht, obwohl die mitgetheilten Arsenbestimmungen Verschiedenes zu wünschen übrig lassen, die berechnete Zusammensetzung betreffend. Ausserdem wird auch das in entsprechender Weise erhaltene Oxsulfidsalz von Kali, obwohl nicht von analoger Zusammensetzung, noch eine Stütze dafür geben. Die Unmöglichkeit, das Salz umkristallisiert zu erhalten, legte auch ein Hinderniss in den Weg, auf diese Weise ein reineres Produkt zu bekommen. In der Vermuthung, dass die fremden Stoffe vorzugsweise von kohlensaurem Natron angegriffen werden würden, behandelte ich das Salz, gelb wie es nach Aufbewahren in der Luft geworden war, mit einer lauwarmen Lösung davon. Die granatrote Farbe kam bald wieder zum Vorschein, und da die mit einem so behandelten Material gemachten quantitativen Bestimmungen ein etwas besseres Resultat gegeben haben, so theile ich sie unten mit:

1) 1,356 Grm. lieferten einen in Salzsäure unlöslichen Rückstand von 0,999 Grm., 78,67 pCt. des eingewogenen Salzes entsprechend, und

16 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsens

im Filtrate erhielt ich 0,263 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0852 Grm. oder 8,38 pCt. Natrium.

2) 0,4382 Grm. des im vorigen Versuche erhaltenen Oxsulfids gaben, mit rauchender Salpetersäure oxydirt, 1,1 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1811 Grm. oder 34,44 pCt. Schwefel und im Filtrate davon, nach Entfernung des Baryt- und Säuroüberschusses, 0,628 Grm. arsen-saure Ammon-Magnesia, welche 0,2474 Grm. Arsen oder 56,46 pCt. enthielt.

3) 0,518 Grm. von derselben Trisulfarsensäure lieferten ebenso 1,321 Grm schwefelsauren Baryt = 0,1814 Grm. oder 35,02 pCt. Schwefel und 0,7375 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,2911 Grm. oder 56,19 pCt. Arsen.

Auf unzersetztes Salz berechnet geben diese Werthe resp. 41,59 und 41,89 pCt. Arsen und resp. 25,87 und 25,78 pCt. Schwefel. Eine directe Schwefelbestimmung ergab 26,35 pCt. Die Menge des beim Zersetzen mit Salzsäure erhaltenen freien Oxsulfids war folglich einige Procente niedriger geworden und stimmt ziemlich genau mit dem von der Formel verlangten Werthe überein, nämlich 74,73 pCt.; der Schwefelgehalt der freien Säure war unverändert, während der Arsengehalt sich etwas erhöht hatte.

Der entscheidendste Beweis, den man für die angenommene Constitution des granatrothen Produkts hätte erhalten können, wäre ohne Zweifel, wenn man, durch Verbindung des freien Oxsulfids mit anderen basischen Oxyden, mehrere Salze dieser Säure hätte erhalten können. Auf eine solche Synthese bin ich zwar auch bedacht gewesen; aber die unbedeutenden Quantitäten, die ich von der neuen Säure erhielt, sind zu den gemachten quantitativen Bestimmungen verwandt und dies hat mich gehindert, eine solche Absicht zu verfolgen, zu deren Ausführung ich doch künftig Gelegenheit finden werde.

Nebst diesem granatrothen Salze setzt sich, wie oben erwähnt, auch eine zweite Verbindung in wohl ausgebildeten monoklinischen Prismen von gelber Farbe und Diamantglanz ab, welche sich in Wasser leicht löst. Aus dieser alkalisch reagirenden Lösung fällt Salzsäure eine gelbe, flockige Verbindung, welche, wie aus der bekannten Reaction ihrer Lösung in Ammoniak — braunem

Niederschlage — mit Silbersalz sich zeigte, aus Sulfarsensäure bestand. Zu nachfolgenden Bestimmungen wurde das Salz sehr sorgfältig ausgesucht und gereinigt, durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet und dann mit rauchender Salpetersäure oxydiert.

1) 0,403 Grm. Salz gaben dabei 0,8845 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1215 Grm. Schwefel.

2) 0,88 Grm. lieferten 0,8545 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1174 Grm. Schwefel.

3) 0,4146 Grm. wurden, nach Entfernung der Salpetersäure und Reduction der Arsenensäure, mittelst schwefliger Säure und Austreibung dieser durch Erhitzen, durch Schwefelwasserstoff gefällt, wobei 0,12 Grm. bei 100° getrocknete, sulfarsenige Säure gewonnen wurden, die 0,0782 Grm. Arsen enthielt. Im Filtrat wurde das Natrium als schwefelsaures Natron bestimmt, welches 0,2205 Grm. wog, = 0,0714 Grm. Natrium.

4) 0,4025 Grm. lieferten ebenso 0,2155 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0698 Grm. Natrium; die Arsenbestimmung ist verloren gegangen.

5) 0,807 Grm. Salz, welches als feines Pulver über Schwefelsäure zum Trocknen gesetzt wurde, verlor hierbei 0,1015 Grm. seines Gewichts.

Oder procentisch:

	Gefunden.					Berechnet nach der Formel	
	1.	2.	3.	4.	5.	8 NaS · AsS ₅ + 15 HO.	
Na	—	—	17,23	17,36	—	69	16,95
As	—	—	17,66	—	—	75	18,48
S	80,15	80,90	—	—	—	128	81,45
HO	—	—	—	—	88,08	135	88,17
						407	100,00

Das erhaltene Salz war folglich das bekannte Natriumsulfarsenat, welches, älteren Angaben zuwider¹⁾, alles Krystallwasser schon im luftefüllten Raume über Schwefelsäure verloren.

Ausser triulfarsensaurem Natron und Natriumsulfarsenat enthielten die Krystallaggregate, von denen die Rede ist, noch ein drittes Salz in kleinen weissen, gegen die Enden sich stark zuspitzenden in Gruppen zusammengewachsenen Krystallen. Mit kaltem Wasser

¹⁾ Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1825, S. 268. — Berzelius, Lehrb. d. Chemie 5. Auf. 8, 264.

18 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

abgespült, wovon es schwierig gelöst wird, wurde es unter lebhafter Gasentwicklung leicht von kochendem aufgenommen. Zur Salzsäure zeigt es dasselbe Verhalten; die erhaltenen Lösungen verändert sich nicht bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff und bei Uebersättigung mit Ammoniak erhält man auch mit Magnesiasalz keine Fällung. Die Verbindung bestand diesen Reactionen zufolge aus saurem kohlensaurem Natron.

Aus der amorphen braunen Masse witterte endlich ein vierter Salz in ungesärbten, luftbeständigen, in Wasser leicht löslichen Krystallen aus. Salzsäure fällt ihre wässrige Lösung, die eine schwach alkalische Reaction zeigte, nicht, aber mit Silbersalz gab sie einen braunen Niederschlag. Durch Krystallisation aus Wasser gereinigt und zwischen Löschenpapier getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Werthe:

1) 0,4775 Grm. lieferten, nach Reduction mit schwefriger Säure und Fällung mit Schwefelwasserstoff, im Filtrate von der sulfarsenigen Säure 0,2195 Grm. schwefelsaures Natron oder 0,0958 Grm. Natron. Nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure lieferte die gefallene sulfarsenige Säure 0,292 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,1767 Grm. Arsensäure.

2) 0,509 Grm. Salz verloren bei + 100° 0,205 Grm. von ihrem Gewichte und bei 200° wie auch nach Glühen noch 0,015 Grm.

Diese Werthe stimmen, procentisch berechnet, mit der Formel $2\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{AsO}_5 + 14\text{HO}$ überein, welche erfordert:

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
2 NaO	82	19,87	20,06
AsO ₅	115	36,86	37,00
HO (basisches)	9	2,88	—
14 HO (Krystall)	126	40,39	40,27
	312	100,00	

Als Produkte bei der Lösung der sulfarsenigen Säure in einer concentrirten, kochenden Lösung kohlensauren Natrons treten folglich auf:

Kohlensäure CO₂,
Schwefelwasserstoff HS,

Arsenbisulfür AsS_3 ,

saures Natriumsulfarsenit $\text{NaS} \cdot 3\text{AsS}_3 + 8\text{HO}$,

trisulfarsensaures Natron $\text{NaO} \cdot 2(\text{AsS}_3\text{O}_3) + 7\text{HO}$,

Natriumsulfarsenat $3\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3 + 15\text{HO}$,

arsensaures Natron $2\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{AsO}_5 + 14\text{HO}$,

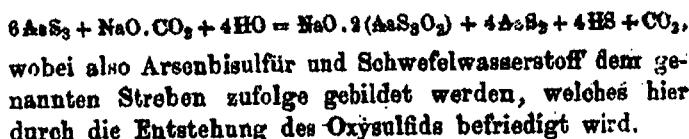
zweifach kohlensaures Natron $\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{CO}_2$,

wovon alle ausser den gasförmigen Produkten und dem letztgenannten Salze analysirt worden sind.

Es bleibt mir nun nur noch der Versuch übrig, mit einigen Worten eine Erklärung der Umsetzung, welche die Entstehung so mannichfacher Stoffe veranlasst hat, zu geben.

Oben habe ich schon H. Rose's bekannter Beobachtung erwähnt, dass die sulfarsenige Säure beim Glühen mit kohlensaurem Natronkali arensaures und sulfarsensaures Salz unter Abscheidung von Arsenmetall giebt und dieser Angabe hat er die Erklärung beigefügt, dass die Zersetzung von dem Streben der niederen Arsenverbindungen, oder vielleicht richtiger des Arsens selbst, in seine höchsten Schwefel- und Sauerstoffverbindungen überzugehen, abhängig ist. Es scheint, als ob es auch auf nassem Wege in der fraglichen Verbindung mit kohlensaurem Natron behandelt ein solches Streben habe, obwohl daselbe auf eine etwas modifirte Weise sich äussert, es ist das Streben, dem die Entstehung oben angeführter Produkte zugeschrieben werden muss. So vermag nicht die sulfarsenige Säure bei Lösung in kohlensaurem Natron unter Abscheiden von Arsen in Sulfarsensäure überzugehen, sondern die Schwefelverbindung geht unter Bildung von einem niedrigeren Schwefelarsen, Arsenbisulfür, vor sich und kann auf diese Weise stattfinden, da, wie schon erwähnt, die letztgenannte Verbindung von dieser Lösung gar nicht angegriffen wird. Die Umsetzung dürfte nach der Reactionsformel $8(\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3) = 2\text{AsS}_2 + 8\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3$ stattfinden, aber sie kann über eine gewisse Grenze nicht fortschreiten, da Arsenbisulfür, wie angestellte Versuche mir zeigten, von einer kochenden Lösung des Natriumsulfarsenits aufgenommen wird unter Bildung von Natriumsulfarsenat.

Eine andere Ursache zur Fällung des Arsenbisulfurs und zugleich zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs liegt ohne Zweifel in der Entstehung der trisulfarsensauren Verbindung, welche sich aus folgender Umsetzung herleiten kann:



Die Bildung des an sulfarseniger Säure so reichen Salzes NaS.3AsS_3 scheint wohl ganz natürlich dadurch ihre Erklärung gewinnen zu können, dass die Lösung mit sulfarseniger Säure übersättigt war; aber sie ist doch, so annehmenswerth sie zu sein scheint, nicht richtig, und braucht nicht angewandt zu werden. Ihr wird nämlich durch das vorhandene zweifach kohlensaure Natron widergesprochen und die wahre Deutung liegt ohne Zweifel in einem anderen Factum. Durch einen, mit einer das Salz KS.AsS_3 enthaltenden Lösung angestellten Versuch beim Kochen, welcher unten referirt werden wird, habe ich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein krystallisiertes Salz erhalten von derselben Zusammensetzung, wie das soeben erwähnte Natriumealz, oder KS.3AsS_3 , welches aller Wahrscheinlichkeit nach durch Zerlegung des Wassers gebildet wurde, nach der Formel:



und als Beleg dafür kann angeführt werden, dass die Lösung nach seiner Entstehung scharf alkalisch reagierte. Man kann gar wohl annehmen, dass auch hier eine entsprechende Umsetzung zur Entstehung des analogen Natriumsalzes stattgefunden hat, wodurch auch ein anderer Grund zur Bildung des Schwefelwasserstoffs zum vorigen gelegt wird.

Was wieder die Entstehung des beobachteten arsensauren Natronsalzes 2NaO.HO.AsO_3 betrifft, so dürfte sie keine andere Annahme erfordern, als dass das ursprüngliche und durch die soeben angeführte Reaction gebildete

arsenigsaure Salz in der sehr alkalischen Lösung durch Wasserzerlegung und folglich unter Wasserstoffentwicklung in arsensaures Salz verwandelt wird, sofern man nicht dafür halten wollte, dass dieses Salz ein Produkt des oxydierenden Einflusses der Luft sei, da, wie bekannt, nach Untersuchungen von Fresenius¹⁾, Kessler²⁾, Ludwig und Mac Donnell³⁾, Croft⁴⁾ u. A., arsenigsaure Salze in Berührung mit der Luft in arsensaure verwandelt werden. Aber da eine solche Absorption von Sauerstoff laut den überwiegendigen Angaben dieser Verfasser, in höchst geringem Maasse stattfindet, so scheint sie nicht hinreichend zu sein, um die Entstehung des in sehr grossen Quantitäten vorhandenen arsensauren Natrons zu erklären, sondern die Ursache seiner Bildung dürfte in einem anderen Verhältnisse gesucht werden, und in solchem Falle ohne Zweifel in dem soeben angegebenen.

Was endlich das beobachtete zweifach kohlensaure Natron betrifft, so liegt seine Entstehung so klar auf der Hand, dass keine Worte darüber verschwendet zu werden brauchen.

2. Das Verhalten des Arsentrisulfids zum kohlensauren Kali.

Die Umsetzung, welche stattfindet, wenn eine kochende concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali mit Arsentrisulfid gesättigt wird, bietet eine, wenn auch nicht ganz vollständige Analogie mit der oben angeführten dar.

Hierbei entwickelt sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, indem Arsenbisulfür ausfällt. Mit sulfatseigner Säure gesättigt und durch Filtration von niedergeschlagenem Bisulfür befreit, erstarrt die Lösung beim Erkälten zu einer hellgelben, etwas in's Grünliche spielenden, ganz

1) Ann. Chem. Pharm. 98, 384.

2) Pogg. Ann. 118, 140.

3) Dies Journ. 79, 502.

4) Chemio. Gazette 1868; S. 121.

festen, amorphen Masse. Ein Theil dieses Produkte wurde nun sich selbst in der Luft überlassen und bald traten an seiner Oberfläche, wo diese durch Schaben mit einem Glasstäbe uneben war, kleine lebhaft rothe Punkte auf, welche vergrössert sich als kugelförmige Krystallaggregate zeigten. Nach Verlauf von ein paar Monaten war Alles in eine wasserhelle Lösung verwandelt, worin eine grosse Menge dieser kugelförmigen, rothen Körper sich befanden, welche leicht durch Abspülen mit Wasser rein erhalten wurden; sie werden nämlich davon wenig angegriffen; doch in geringem Maasse, weil das Waschwasser nachher stets getrübt wurde. Es scheint, als ob die Verbindung hierbei irgend eine Zerlegung erleidet, worauf die Farbe an der Oberfläche, welche gelbgrau wird, deutet, und beim Erhitzen bekommt man deutliche Schwefelwasserstoffentwicklung. Auf Porzellan in der Luft erhitzt, schmilzt sie zu einer dunklen Masse, die nachher verbrennt, einen feuerbeständigen weissen Rückstand hinterlassend. Salzsäure greift das Salz wenig an, doch entwickelt sich Schwefelwasserstoff besonders beim Kochen, und aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff eine geringe Menge sulfarseniger Säure. Kalilauge löst die Verbindung schon in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Kochen einen schwarzbraunen Stoff absetzt, ganz wie der Fall ist, wenn Arsenbisulfür vom Alkali gelöst wird. Kohlensäures Natron löst das Salz sehr leicht unter Kohlensäureentwicklung.

Die analytischen Bestimmungen, welche ich mitzutheilen habe, und die nach Abspülen des Salzes mit Wasser und Pressen zwischen Lüschpapier unternommen wurden, sind folgende:

- 1) 0,718 Grm. ließten nach Lösung in rauchender Salpetersäure 1,8627 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2558 Grm. Schwefel.
- 2) 0,6688 Grm. gaben ebenso 1,762 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,242 Grm. Schwefel.
- 3) 0,7272 Grm. Salz gaben nach derselben Behandlung und Abdampfen zur Trockniß im Wasserbade 0,9371 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia, welche 0,3899 Grm. Arsen enthält.

4) 0,7191 Grm. lieferten ebenso 0,9218 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia, 0,3699 Grm. Arsen entsprechend.

5) 0,7165 Grm. gaben nach Lösung in rauchender Salpetersäure, Reduktion mit schwefeliger Säure und Behandlung mit Schwefelwasserstoff im Filtrate vom Schweißarsen 0,1198 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0537 Grm. Kalium.

6) 0,7171 Grm. gaben ebenso 0,118 Grm. schwefelsaures Kali = 0,058 Grm. Kalium.

7) 0,57 Grm. Salz wurden mit chromsaurem Bleioxyd in einem Glasrohre geglüht, welches vor dem Bleisalze mit einer Mischung von wasserfreiem kohlensauren Natron und chlorsaurem Kali gefüllt war, um entstehende arsenige Säure aufzunehmen, und das hierbei ausgetriebene Wasser wurde auf gewöhnliche Weise mittelst Chlorcalciums absorbiert, welches eine Gewichtsvermehrung von 0,0225 Grm. zeigte.

8) 0,4 Grm. Salz zeigten bei derselben Behandlung, dass es 0,0145 Grm. Wasser enthalte.

9) 1,5139 Grm. Salz wurden eine längere Zeit mit sehr starker Salzsäure gekocht, wobei Schwefelwasserstoff sich entwickelte, ohne dass das Aussehen des Salzes sich veränderte. Die Lösung enthält eine geringe Menge mit Schwefelwasserstoff fallbaren Arsons, also in der Gestalt von arseniger Säure. Nach ihrer Entfernung wurde das ausgezogene Alkali als schwefelsaures Salz bestimmt, welches nur 0,078 Grm. wog = 0,035 Grm. Kalium, was nur 2,91 pCt. von der verwendeten Salzquantität beträgt.

Die procentische Zusammensetzung, soweit sie aus diesen Daten hervorgeht, wird die folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
K	—	—	—	—	7,48	7,39	—	—
As	—	—	50,87	50,60	—	—	—	—
S	35,62	36,20	—	—	—	—	—	—
HO	—	—	—	—	—	—	3,95	3,63

wovon folgende Formel sich ableitet:



die

K	39,1	8,84
3 As	225,0	50,89
10 S	160,0	36,19
2 HO	18,0	4,08
	442,1	100,00

erfordert.

Da die Verbindung also aus einem sulfarsenigen Salze besteht, so dürfte ihr erwähntes Reactionsverhalten zu

Alkali beim Erhitzen Verwunderung erregen, da es ja eine auszeichnende Eigenschaft des Arsenbisulfürs ist, hierbei einen braunen Niederschlag abzusetzen. Dabei brauche ich nur daran zu erinnern, dass eine concentrirte und kochende Alkalilauge die sulfarsenige Säure unter derselben Umsatzung lösen müsste, die bei ihrer Lözung in kohlensaurem Salze eintritt, d. i. unter Entstehung sulfarsensaurer Salzes und Abscheidung von Arsenbisulfür, und wenn dies der Fall ist, so macht ja der dunkle Niederschlag nur ein secundäres Produkt aus, durch die Einwirkung des Alkalis auf das Bisulfür entstanden, da das letztgenannte nur gebildet werden kann, um im nächsten Augenblitze in sulfarsenige Säure und Arsen zu zerfallen. In verdünnter oder kalter Kalilauge löst sich dagegen die sulfarsenige Säure ohne Rückstand. Berzelius¹⁾ hat bemerkt, dass beim Kochen der Lösung sich ein solches braunes Pulver absetzt, welches er für As₂S hält, desto leichter und reichlicher, je concentrirter die Flüssigkeit ist.

Dass das fragliche Salz kein Arsenbisulfür enthält, darüber kann man nicht ungewiss sein, da es, wie oben erwähnt, in kohlensaurem Natron sich löst, welches diese Verbindung unangegriffen lässt.

Aus dem Versuche 9 geht hervor, dass dieses Salz mit dem in entsprechender Weise erhaltenen und analog zusammengesetzten Natriumsalze die Eigenschaft gemein hat, von Salzsäure unvollständig zerlegt zu werden, da nicht völlig ein Drittel des Alkaligehaltes, obwohl die Einwirkung sehr andauernd war, damit ausgezogen werden konnte. Es scheint, als ob es ein an sulfarseniger Säure noch reicheres Salz als das fragliche gäbe, welches allen Angriffen der Säure Trotz böte.

Einen anderen Theil der eben genannten gelblich grünen Masse behandelte ich mit Alkohol, wusch ihn damit mehrmals auf dem Filter aus und liess ihn nachher in einem verschlossenen Gefässe mit Alkohol stehen. Nach Verlauf einiger Zeit erschienen an den Rändern des Ge-

¹⁾ Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1825, S. 284.

süsses kleine, farblose, spitze Krystalle und nach längerer Zeit hatte die amorphe Masse am Boden des Gefäßes eine merkliche Veränderung erlitten. Von derselben war keine Spur mehr zu sehen; sie war nämlich vollständig in diese Krystalle verwandelt, welche ganz dasselbe Aussehen zeigten wie Cloëz' disulfarsensaures Kali, welches ich eben gleichzeitig nach seiner Darstellungsmethode erhalten hatte. Das fragliche Umwandlungsprodukt zeigte auch alle Reactionen, welche dieses Salz auszeichnen. In kaltem Wasser schwer löslich, wurde es beim Erwärmen leichter aufgenommen, aber nicht ohne Zerlegung, denn die Lösung opalisierte hierbei fast augenblicklich; die Wasserlösung gab mit essigsaurem Bleioxyd eine weisse Fällung, die schnell schwarz wurde; mit Salzsäure setzt sowohl das Salz als seine Wasserlösung einen gelben Körper ab, aus der Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd ein braunes Präcipitat; nach Lösung in Alkali und Hinzufügung von Silbersalz bekam man die bekannte Reaction der Arsensäure. Beständig in der Luft, verlor es auch nicht über Schwefelsäure an Gewicht, beim Erhitzen wurde es unter Wasserverlust gelb.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

1) 0,509 Grm. zwischen Löschpapier gepresstes Salz wurden mit Salzsäure zerlegt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und filtrirt; im Filtrat der Kaligehalt als schwefelsaures Kali bestimmt, welches 0,2235 Grm. wog = 0,1209 Grm. Kali. Die durch Schwefelwasserstoff erhaltene Fällung gab nach Lösung in rauchender Salpetersäure 0,4815 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,1901 Grm. Arsen.

2) 0,513 Grm. Salz lieferten bei der erwähnten Behandlung 0,0224 Grm. schwefelsaures Kali = 0,1211 Grm. Kali und 0,486 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,1914 Grm. Arsen.

3) 0,509 Grm. Salz, in rauchender Salpetersäure gelöst, lieferten 0,6555 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,09 Grm. Schwefel.

4) 0,521 Grm. Salz gaben ebenso 0,686 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0913 Grm. Schwefel.

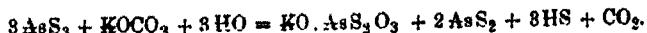
5) 0,639 Grm. nahmen bei + 100° nichts an Gewicht ab, aber bei 150° machte der Verlust 0,054 Grm. aus und das Salz war nachher gelb.

6) 0,5306 Grm. verloren nach Erhitzen bis auf 151° 0,0495 Grm. von ihrem Gewichte.

In Procenten:

	Gefunden.						Berchn. n. d. Formel KO. AsS ₂ O ₃ + 2HO	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.		
KO	20,75	23,61	—	—	—	—	47,1	24,02
As	37,54	37,31	—	—	—	—	75,0	38,24
S	—	—	17,69	17,52	—	—	32,0	16,82
HO	—	—	—	—	8,35	9,93	18,0	12,24
O	—	—	—	—	—	—	24,0	9,18
							196,1	100,00

Das Salz bestand also aus Cloëz' disulfarsensaurem Kali, nur wenig von Schwefel verunreinigt. Dass dasselbe, ganz analog mit der oben gemachten Annahme, betreffend die Entstehung des trisulfarsensauren Natrons, unter ähnlichen Umständen, durch die vereinigte Einwirkung des Wassers und kohlensauren Kalis auf Arsentrisulfid unter Abscheidung von Arsenbisulfür entstanden sein kann, brauche ich kaum zu erwähnen, eben so wenig, dass die Reactionsformel auf folgende Weise geschrieben werden kann:



Die Anwesenheit dieses Salzes in der Flüssigkeit, welche entstand, wenn das ursprüngliche gelbe amorphe Produkt in der Luft sich selbst überlassen wurde, habe ich auch beobachtet; es setzte sich in geringer Menge daraus ab, nachdem das rothe sulfarsenige Kalisalz ausgeschieden war. Ausserdem schoss ein anderes Salz in dünnen, grossen, tafelförmigen Krystallen mit Fettglanz an, die nach Lösung in Wasser, von dem sie ziemlich leicht aufgenommen wurden, mit Salzsäure keinen Niederschlag gaben, aber wohl eine lebhafte Gasentwicklung, die sich auch beim Kochen mit Wasser zeigte; von Schwefelwasserstoff wurde die von Salzsäure saure Lösung nicht gefällt und enthielt auch keine Arsensäure, sondern das Salz bestand diesen Reactionen zufolge aus zweifach kohlensaurem Kali, was durch einen Glühversuch bestätigt wurde, wobei

0,5046 Grm. zwischen Löschpapier getrocknetes Salz eine Gewichtsabnahme von 0,1565 Grm. oder 31,02 pCt. zeigte, die

Formel $KO \cdot HO \cdot 2CO_2$ verlangt eine Gewichtsabnahme von 31 pCt. Wasser und Kohlensäure.

Die Lösung, woraus diese Salze sich abgeschieden hatten, enthielt ausserdem sulfarsensaures und arsensaures Salz, denn mit Salzsäure wurde ein gelbes Schwefelarsen gefällt, welches nach Lösung in Ammoniak mit Silbersalz im Filtrate vom ausgeschiedenen Schwefelsilber eine braune Fällung gab. Das Filtrat vom abgeschiedenen Sulfide gab wieder, nach Uebersättigung mit Ammoniak, mit schwefelsaurer Magnesia einen reichlichen weissen Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia.

Durch Lösung sulfarseniger Säure in kohlensaurem Kali, wobei folgende Produkte erhalten wurden:

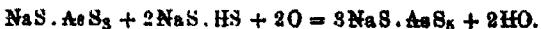
Kohlensäure CO_2 ,
 Schwefelwasserstoff H_2S ,
 Arsenbisulfür AsS_2 ,
 saures Kaliumsulfarsenit $KS \cdot 3AsS_3 + 2HO$,
 disulfarsensaures Kali $KO \cdot AsS_2O_3 + 2HO$,
 Kaliumsulfarsenat $3KS \cdot AsS_3$,
 arsensaures Kali $2KO \cdot HO \cdot AsO_6$,
 zweifach kohlensaures Kali $KO \cdot HO \cdot 2CO_2$,

findet füglich eine Umsetzung statt, welche dem im Vorgehenden gezeigten Stoffwechsel völlig analog ist, der bei ihrer Einwirkung auf kohlensaures Natron sich zeigt, nur mit dem Unterschiede, dass disulfarsensaures Kali hier als dem trisulfarsensauren Natron entsprechend auftritt, welches bei der letztgenannten Reaction erzeugt wird.

Nach Besprechung der Produkte, welche die sulfarsenige Säure beim Kochen mit einer concentrirten Lösung kohlensauren Alkalies gegeben hat, würde ich nun dazu übergehen, die Salze dieser Schwefelverbindung zu beschreiben, deren oben angeführte Reactionen mir Veranlassung gaben, denselben eine genauere Aufmerksamkeit zu widmen, wozu schon der weniger erörterte Zustand, worin das fragliche Gebiet von Berzelius verlassen wurde, mich veranlasst hatte.

Salze von Arsentrisulfid.

Nachfolgende Untersuchung umfasst nur die Salze mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden. Bei ihrer Darstellung bin ich von ihren Sulfhydraten ausgegangen. Werden sie mit Arsentrisulfid behandelt, so wird Schwefelwasserstoff, Aequivalent gegen Aequivalent, stürmisch ausgetrieben, wenn die Sättigung in der Luft unternommen wird, und die gelbe Lösung wird folglich ein Salz der allgemeinen Formel RS₃ entsprechend enthalten, welches beim Abdampfen sich in fester Form absetzt. Es ist einleuchtend, dass es, um ein solches Resultat erhalten zu können, ganz unumgänglich nothwendig ist, ein Sulfhydrat anzuwenden, welches vorher der Einwirkung der Luft nicht unterworfen war, oder mit anderen Wörtern, welches von Polysulfureten des Metalls völlig frei ist, da sonst in gleicher Zeit ein sulfarsensaures Salz gebildet wird. Es ist klar, dass man zu einem üblichen Resultate kommen würde, wenn mehr Sulfhydrat einer Lösung zugesetzt würde, worin das Salz RS₃ vorhanden ist, in dem Falle, dass sie mit der Luft in Berührung gelassen wird, denn z. B.



Wird wieder eine beim Luftzutritt mit Arsentrisulfid gesättigte Lösung des Sulfhydrats mit einem gleich oder doppelt so grossen Volumen derselben Sulfhydratlösung versetzt und dann unmittelbar in einen luftleeren Raum gebracht, so wird unter dem Recipienten der Luftpumpe der sämtliche Schwefelwasserstoff ausgetrieben, und es werden Salze in der Regel von der Zusammensetzung 2RS₃ und 3RS₃ gewonnen, die oft genug sehr schön krystallisiert und bisweilen ausgezeichnet gefärbt sind. Unten wird gezeigt werden, dass dies nicht von den Alkalien gilt; von diesen scheinen nämlich keine anderen als solche Sulfarsenite in fester Form dargestellt werden zu können, die ein Aequivalent jedes Bestandtheiles enthalten. Beim Hinzufügen von mehr Schwefelmetall zu

einer solchen Lösung erhält man nämlich ein Sulfarsenat und Arsenmetall scheidet sich ab. Dieses Ausnahmsverhalten hat ohne Zweifel seinen Grund in dem oben schon erwähnten Streben des Arsen, sich in möglichst höchstem Grade mit Schwefel, unter dazu günstigen Umständen, zu verbinden, welches, wie wir oben gesehen haben, die Verwandlung des Arsentrисulfida in Pentasulfid unter Abscheidung von Bisulfür veranlasst. In dem hier fraglichen Falle kann natürlich die Schwefelverbindung nicht in dieser Weise stattfinden, da ja das Bisulfür von dem hier im Ueberschuss vorhandenen Schwefelalkalimetalle in sulfarsenige Säure und Arsen zerlegt wird. Was Ammoniumsulhydrat betrifft, so zeigt es ein eigenthümliches Verhalten, indem nämlich unter allen Umständen ein den oben angeführten Verbindungen $K_2S \cdot 3As_2S_3$ und $Na_2S \cdot 3As_2S_3$ analog zusammengesetztes Salz erzeugt wird, sei es, dass die Lösung mit Schwefelsäuren gerade gesättigt, oder das Sulhydrat in zwei oder drei Aequivalenten vorhanden war.

Die unter dem Recipienten der Luftpumpe stattfindende Entwicklung von Schwefelwasserstoff befördert auf ihre Art die Darstellung der Salze mit mehreren Aequivalenten der alkalischen Erdmetalle, welche Darstellung keine besondere Schwierigkeiten darbietet, sofern man ein vollkommen reines Sulhydrat benutzt, und die Verbindung, ohne der Einwirkung der Luft ausgesetzt zu sein, anschliessen lässt.

A. Kaliumsulfärseitate.

1. Nach Sättigung einer Lösung von Kaliumsulhydrat oder einfach Schwefelkalium mit Arsentrисulfid bekommt man eine gelbe Flüssigkeit, welche, sei es in der Luft oder unter dem Exsiccator über Schwefelsäure und Kalihydrat¹⁾ oder

¹⁾ In allen Fällen, wo beim Abdampfen Schwefelwasserstoff aus einer Lösung entweichen konnte, habe ich als hygroskopisches Mittel neben Schwefelsäure noch Kalihydrat benutzt, um dadurch den Schwefelwasserstoff zu binden, und zu verhindern, dass er mit der konzentrierten Säure schweflige Säure bildete; welches, hier ein für alle Mal bemerkt, in jedem besonderen Falle nicht wiederholt zu werden braucht.

in luftleerem Raume, schon innerhalb einiger Augenblitze einen voluminösen, braunen Körper abzusetzen anfängt. Noch von der Mutterlauge feucht, giebt er in Berührung mit Wasser eine blutrothe, gelatinöse Masse, welche von diesem Lösungsmittel widerstrebend aufgenommen wird; aber nach Filtrirung und Auspressen in zwischen Löschpapier gelegter Leinwand — an Papier klebt er — löst er sich darin nicht mehr vollständig und giebt auch kein Coagulum.

a. $\text{KS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$.

Nach Abdampfen im luftleeren Raum bis zur Trockenheit liefert die mit Arsentrisulfid gesättigte Lösung ein amorphes, lebhaft rothes Salz, welches von Wasser nicht vollständig wieder gelöst werden kann und in Berührung damit auch nicht blutroth wird. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Verbindung sehr langsam angegriffen; Schwefelwasserstoff entweicht hierbei, es dauert aber sehr lange, ehe der unlösliche Rückstand die rein gelbe Farbe des Arsentrisulfids angenommen hat. Die Analyse dieses Salzes, welches in der Luft keine Veränderung erleidet, führte durch Zerlegung mit kochender Salzsäure folgende Resultate herbei; das Material dazu war im luftleeren Raum über Schwefelsäure eingetrocknet.

1) 0,4125 Grm. lieferten 0,226 Grm. bei 100° auf gewogenem Filtern getrocknetes Trisulfid und aus dem Filtrate 0,1635 Grm. schwefelsaures Kali = 0,1034 Grm. Schwefelkalium.

2) 0,41 Grm. Salz gaben 0,2255 Grm. Arsentrisulfid und 0,163 Grm. schwefelsaures Kali = 0,1031 Grm. Schwefelkalium.

Procentisch:

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$\text{KS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$
KS	23,06	25,14	55,1 24,70
AsS_3	54,79	55,00	123,0 55,13
HO (Verlust)	20,15	19,86	45,0 20,17
	100,00	100,00	228,1 100,00

Das erwähnte Verhalten des Salzes zu Salzsäure deutet an, dass eine an Trisulfid reichere Verbindung gebildet

wird, die diesem Agens einen grösseren Widerstand leistet. Die Existenz des vorher angeführten Salzes, das in so hohem Grade die Eigenschaft besitzt, ihrem Angriffe zu trotzen, unterstützt eine solche Annahme. Da das Wasser die Verbindung nicht vollständig lösen kann, so dürfte auch hierbei etwas Analoges stattfinden.

Berzelius war der Ansicht, dass die amorphe, braune Verbindung, welche sich aus einer mit Arsentrисulfid gesättigten Lösung des Schwefelkaliums absetzt und die in Berührung mit Wasser blutroth wird, aus einer Verbindung zwischen dem Bisulfür und Schwefelkalium bestehe.

Aus dem Verhalten der möglichst von Mutterlauge durch Pressen befreiten Verbindung zu Alkali geht jedoch hervor, dass dies nicht der Fall ist; sie wird davon schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand gelöst und die alkalische Lösung giebt bei Behandlung mit Salzsäure ein gelbes Schwefelarsen, dessen ammoniakalische Lösung mit Silbersalz eine Reaction gab, welche zeigte, dass dieser Körper sulfarsenige Säure enthält.

b. $8\text{KS} \cdot 2\text{AsS}_3 + 8\text{HO}$.

Um entscheiden zu können, ob die gelatinöse, blutrothe Verbindung, die entsteht, wenn das Salz $\text{KS} \cdot \text{AsS}_3$ noch nicht völlig ausgetrocknet mit Wasser behandelt wird, eine bestimmte und andere Zusammensetzung als das genannte Salz besitzt, behandelte ich dies mit Wasser und schied mittelst Filtrirens die Blutrothe Masse aus der Lösung ab; diese letztere lieferte bei langsamem Verdampfen bald eine Fällung von derselben Farbe und demselben Aussehen wie amorphes Arsentrисulfid und wurde über Schwefelsäure vollständig eingetrocknet. In diesem Zustande wurde sie folgenden analytischen Bestimmungen unterworfen:

1) 0,4765 Grm., in rauchender Salpetersäure gelöst, lieferten 1,058 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1458 Grm. Schwefel; das Filtrat davon wurde mit schwefriger Säure reducirt und nach Entfernen dieser und des Barytsalzes fiel durch Schwefelwasserstoff 0,2475 Grm. Arsentrисulfid

32 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

= 0,1500 Grm. Arsen, in der Lsung wurden dann 0,2465 Grm. schwefelsaures Kali gefunden = 0,1108 Grm. Kalium.

3) 0,4795 Grm. Salz lieferten ebenso 1,0685 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,146 Grm. Schwefel, 0,2455 Grm. Arsentsrisulfid = 0,1497 Grm. Arsen und 0,2585 Grm. schwefelsaures Kali = 0,1188 Grm. Kalium.

Procentisch:

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel	
	1.	2.	3) $\text{KS} \cdot 2\text{AsS}_3 + 8\text{HO}$
K	23,21	23,73	117,3 24,27
As	31,87	31,32	150,9 31,04
S	30,49	30,45	144,0 29,79
HO (Verlust)	14,63	14,60	72,0 14,90
	100,00	100,00	483,8 100,00

Aus einer solchen Zusammensetzung des durch Wasser aus der Verbindung $\text{KS} \cdot \text{AsS}_3$ ausgezogenen Salzes folgt natürlich, dass das blutrothe Coagulum ein an Sulfid reicheres Salz ist, und die Umsetzung findet einfach nach der Formel $4\text{KS} \cdot \text{AsS}_3 = 3\text{KS} \cdot 2\text{AsS}_3 + \text{KS} \cdot 2\text{AsS}_2$ statt, welche, wenn sie wahr ist, angiebt, dass der blutrothe Körper doppelt so viel Arsentsrisulfid als das ursprüngliche Salz enthält. Eine Stütze für die Wahrscheinlichkeit davon liefert eine analog zusammengesetzte Verbindung von Schwefelnatrium, deren weiter unten erwähnt wird und welche auch mit Wasser einen ähnlichen blutrothen Körper bildet. Aber anderseits zeigt sich aus Folgendem auch, dass es ein Natriumsulfarsenit von der Formel $\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3$ gibt, das ohne Zerlegung eine solche Verbindung mit Wasser bildet. Ohne Zweifel existieren deshalb mehrere Verbindungen von verschiedenen Sättigungsgraden, welchen allen diese Eigenschaft gemein ist.

c. $\text{KS} \cdot 3\text{AsS}_3 + 2\text{HO}$.

Die Beobachtung, dass eine das Salz $\text{KS} \cdot \text{AsS}_3$ enthaltende Wasserlösung beim Kochen Schwefelwasserstoff in sehr bemerkenswerthen Quantitäten abgab, veranlasste mich, die Frage, wovon dies abhängig wäre, durch einen Versuch zu beantworten zu suchen. Zu diesem Zwecke wurde eine ziemlich concentrirte Lösung von mit Arsen-

trisulfid gesättigtem Kaliumsulphhydrat erhitzt; die Reaction wurde in einem Glaskölbchen und unter solchen Umständen vorgenommen, dass die Luft soweit möglich ausgeschlossen war und abgedampftes Wasser mit anderem ausgekochten und luftfreien ersetzt wurde. Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs dauerte die ganze Zeit der Erhitzung fort und in so merkbaren Quantitäten, dass man ihn schon durch den Geruch bemerken konnte. Nach Verlauf einiger Tage hatte sich eine schöne rothbraune Kruste an dem Boden und den Seiten des Gefässes abgeschieden, welche dem blossen Auge von kugelförmigen Krystallaggregaten zusammengesetzt schien, die zerdrückt und vergrössert sich aus kleinen zusammengewachsenen mikroskopischen Krystallen von deutlich prismatischer Gestalt bestehend zeigten. Einmal aus der Lösung abgeschieden, konnte die Verbindung weder durch erhöhte Hitze, noch durch Hinzufügung von mehr Wasser wieder in flüssige Gestalt gebracht werden. Beim Kochen mit Salzsäure gibt sie Schwefelwasserstoff ab, wird aber davon nur mit Schwierigkeit angegriffen, denn theils bleibt ihr Aussehen beinahe unverändert, theils zeigte es sich, dass der feuerbeständige Rückstand, welchen sie auch nach andauerndem Erhitzen mit Salzsäure beim Glühen in der Luft hinterlässt, nach dem Augenmaasse zu urtheilen, kaum weniger ist, als wenn das unveränderte Salz dieser Behandlung unterworfen wurde. Ein quantitativer Versuch fiel so aus, dass

0,8835 Grm. 24 Stunden mit Salzsäure erhitzt in der Lösung ergaben 0,0587 Grm. schwefelsaures Kali = 0,02686 Grm. Kalium oder 2,98 pCt.

Da das Salz nach der unten mitgetheilten Analyse 8,11 pCt. Kalium enthält, so war nur ein Drittel hierdurch ausgezogen, ganz wie der Fall war beim oben referirten Versuche mit demselben Salze, auf andere Weise dargestellt. Die salzaure Lösung enthielt eine geringe Quantität von mit Schwefelwasserstoff fällbarem Arsen. Kalilauge löste die Verbindung zu einer gelben Flüssigkeit und beim Erhitzen unter Abscheidung eines braunen Prä-

34 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

cipitats; die alkalische Lösung giebt mit Salzsäure gefüllt ein Schwefelarsen, welches durch Reaction mit Silbersalz in ammoniakalischer Lösung sich als Trisulfid erwies.

Zur Analyse wurde das Salz mit Wasser abgespült, von dem es kaum oder gar nicht angegriffen wird, durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet und dann mit rauchender Salpetersäure behandelt.

1) 0,487 Grm. gaben hierbei, nach Reduction mittelst schwefliger Säure und Auskochen derselben, durch Fällung mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen, welches mit rauchender Salpetersäure oxydiert 0,81 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,2484 Grm. Arsen gab. Im Filtrate vom Schwefelarsen wurden 0,088 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0395 Grm. Kalium erhalten.

2) 0,5238 Grm. lieferten ebenso 0,8612 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,261 Grm. Arsen und 0,0947 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0425 Grm. Kalium.

3) 0,5343 Grm. Salz lieferten 1,428 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1954 Grm. Schwefel.

4) 0,3177 Grm. Salz gaben 0,8475 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1164 Grm. Schwefel.

5) 0,4173 Grm. Salz werden mit chromsaurem Bleioxyd in einem Glasrohre erhitzt, welches, um Verflüchtigung gebildeter arseniger Säure zu verhindern, vorn mit wasserfreiem kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali gefüllt war. Der Wassergehalt, welcher in Chlorcaloium aufgenommen wurde, zeigte sich hierbei durch seine Gewichtsvermehrung 0,0143 Grm. betragend.

	Prozentisch gefunden				Berechn. nach der Formel	
	1.	2.	3.	4.	5.	$\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{HO}$
K	8,11	8,11	—	—	—	89,1 8,84
As	49,98	49,85	—	—	—	225,0 50,89
S	—	—	36,57	36,63	—	160,0 36,19
HO	—	—	—	—	8,48	18,0 4,08
						442,1 100,00

Die Lösung, woraus dieses Salz krystallisiert war, war noch gelb, rengirte scharf alkalisch, setzte mit Silbersalz vermischt nebst Schwefelsilber eine reichliche gelbe Fällung arsenigsauren Silberoxyds ab und wurde von einem gelben Niederschlag getrübt, wenn sie längere Zeit in einem wohl verschlossenen Kolben gestanden hatte.

Dass die fragliche Verbindung nach folgender Formel entstanden betrachtet werden kann:



ist schon vorher bemerkt worden und ebenso, dass durch diese Umsetzung eine Erklärung über die Entstehung dieses Salzes in einer mit Arsentrifluorid gesättigten concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gewonnen ist.

2. Wenn eine mit Arsentrifluorid gesättigte, frisch bereitete und also reine Lösung von Kaliumsulfhydrat mit dem doppelten Volumen desselben Sulfhydrats versetzt und dann unmittelbar unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht wird, so entweicht bei der Luftverdünnung der Schwefelwasserstoff und eine gelbe Flüssigkeit wird erzeugt, welche sich vollkommen klar erhält bis zur Syrupsconsistenz, wo ein Salz anzuschiessen anfängt, aber gleichzeitig setzt sich ein schwarzbrauner Körper ab, welcher, mit Wasser abgewaschen, mit Alkali gekocht wurde; diese alkalische Flüssigkeit wurde bei Uebersättigung mit Salzsäure nicht gefällt, weshalb die erhaltene Fällung aus Arsen bestand. Das Salz schoss in sehr langen vierseitigen, wahrscheinlich rhombischen Krystallen mit schiefl abgestumpften Enden an; es war schwach gelb gefärbt, löste sich äusserst leicht in Wasser und zerfloss innerhalb einiger Augenblicke an der Luft. Die Wasserlösung lieferte mit salpetersaurem Silberoxyd im Filtrate vom Schwefelsilber nur eine gelbe Fällung, worauf ich unten beim Arsenpentasulfide zurückkommen werde, eine Reaction, die mich verleitete zu glauben, dass das Salz Arsentrifluorid enthielt, aber durch Zerlegung mit Salzsäure erhaltenes Schwefelarsen gab bei Lösung in Ammoniak mit Silbersalz die bekannte Reaction des Pentafluorids.

Durch Pressen zwischen Löschkörper getrocknet, wurde das Salz nach Lösung in rauchender Salpetersäure analysirt:

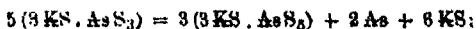
0,5145 Grm. lieferten hierbei 1,437 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1973 Grm. Schwefel, 0,1825 Grm. Arsentrifluorid = 0,1113 Grm. Arsen und 0,8815 Grm. schwefelsaures Kali = 0,1718 Grm. Kalium.

Procentisch:

	Procentisch gefunden.	Berechnet nach der Formel $3\text{KS} \cdot \text{AsS}_5 + 2\text{HO}$.
K	33,30	117,3
As	21,63	75,0
S	38,34	128,0
HO(Verlust)	6,73	18,0
	100,00	338,0
		100,00

Es braucht kaum bemerk't zu werden, dass die zu niedrigen Werthe des Kaliums und Arsenes, welche die Analyse gegeben hat, von der äusserst zerfliesslichen Natur abhängig ist, welche auch einen ansehnlichen Ueberschuss im Wassergehalt verursacht hat.

Die Umsetzung bei der Entstehung des Salzes kann durch folgende Formel anschaulich gemacht werden:



das in der Lösung vorhandene sulfarsenige Salz scheint also nicht in fester Form abgesetzt werden zu können, ohne dass eine solche Zerlegung eintrifft.

Kaliumsulfarsenat habe ich auch aus einer mit Arsentrisulfid gesättigten Lösung von Schwefelkalium erhalten, welche mit der doppelten Menge Schwefelkalium versetzt war, und dies, ohne dass Abscheiden von Metall dabei vorkam. Aber da die Abdampfung unter einem gewöhnlichen Exsiccator geschah, so wird dies dadurch erklärt, dass die Luft nicht ausgeschlossen war.

3. Versuche über das Verhalten des $\text{KS} \cdot \text{AsS}_3$ zu einem Aeq. Kaliumsulhydrat habe ich nicht mitzutheilen. Es ist doch anzunehmen, dass auch hier, ganz wie im vorhergehenden Falle, eine Umsetzung zur Bildung von sulfarsensaurem Salze und freiem Arsen eintreten soll, da Schwefelkalium in einer Quantität vorhanden ist, welche mehr als hinlänglich dazu ist, denn



B. Natriumsulfarsenite.

1a. $\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3 + \text{HO}$.

Schwefelnatrium oder Natriumsulhydrat giebt bei Sättigung mit Arsentrisulfid eine gelbe Lösung, die nach

Abdampfen zur völligen Trockenheit im lüftloeren Raume ein schmutzig braunes, amorphes Salz hinterlässt, welches sowohl in diesem Zustande, als auch unvollkommen getrocknet mit Wasser eine blutrothe gelatinöse Masse bildet. Es wird mit Schwierigkeit von Salzsäure angegriffen, aber die Zerlegung damit wird doch durch andauerndes Digeriren vollständig.

Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

- 1) 0,399 Grm. Salz lieferten 0,2853 Grm. Arsentrisulfid und 0,171 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0999 Grm. Schwefelnatrium.
- 2) 0,8835 Grm. Salz lieferten 0,2805 Grm. Arsentrisulfid und 0,154 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0854 Grm. Schwefelnatrium.

Die procentische Zusammensetzung wird folglich, das Wasser als Verlust:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel	
	1.	2.	NaS · AsS ₃ + HO.	
NaS	23,53	23,49	89	22,81
AsS ₃	71,50	71,66	128	71,93
HO	4,97	4,85	9	5,26
	100,00	100,00	171	100,00

b. NaS · 2 AsS₃ + 6 HO.

Wenn die klare gelbe Flüssigkeit, welche man bei Sättigung des Natriumsulphhydrats mit Arsentrisulfid erhält und aus welcher das soeben erwähnte Salz durch völliges Eintrocknen gebildet war, zur Abdampfung gebracht wird, es sei mit oder ohne Luftzutritt, so wird sie innerhalb einiger Augenblicke von einer rothbraunen amorphen Fällung getrübt, welche sich nach und nach vermehrt. Durch Filtriren abgeschieden und in Leinwand, die zwischen Fließpapier gelegt war, gepresst, lieferte sie eine schwarzbraune Masse, die zu einem etwas helleren Pulver sich reiben liess, welches, noch einmal zwischen Löschkpapier gepresst, Material zur nachfolgenden Analyse gab. Sogar in dieser Weise getrocknet behält die Verbindung ihre Eigenschaft, mit Wasser ein blutrothes Coagulum zu bilden, bei, welches sie, noch feucht von der Mutterlauge, weit leichter giebt. Die von diesem gelati-

nösen Körper befreite Lösung hat ungefähr dieselbe orange-rothe Farbe, wie eine etwas verdünnte Lösung sauren chromsauren Kali. In einer grösseren Menge Wasser löst sich die Verbindung mit derselben Farbe; Alkohol fällt daraus einen flockigen Körper von dem Aussehen des Eisenoxydhydrats, wenn es aus einer verdünnten Lösung niedergeschlagen wird; mit Salzsäure erhält man eine gelb braune Fällung; gekocht wird die orangerothe Flüssigkeit augenblicklich rein gelb gefärbt und setzt dann mit Salzsäure ein rein gelbes Schwefelarsen ab.

Die Analyse der eben erwähnten, braunen, amorphen Fällung, auf die angegebene Weise getrocknet, wurde mit warmer Salzsäure bewerkstelligt, welche die Verbindung nur sehr langsam zerlegt; sie behält nämlich sehr lange ihre braune Farbe, wird aber nach und nach immer mehr rein gelb gefärbt.

0,542 Grm. Salz liefern in dieser Weise 0,3987 Grm. Arsentrisulfid und 0,076 Grm. Chloratrium = 0,062 Grm. Schwefelnatrium, welche Werthe, auf 100 Theile Salz (das Wasser als Verlust) berechnet folgende werden, die auf die Formel $\text{NaS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{HO}$ hindeuten

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel.	
NaS	9,59	89	11,50
As ₂ S ₃	78,56	246	72,56
HO	16,85	54	15,94
	100,00	389	100,00

Der grossen Schwierigkeit zufolge, womit die Verbindung von kochender Salzsäure zerlegt wird, ist es mehr als wahrscheinlich, dass noch ein gerüttiger Theil unzerlegten Salzes das gewogene Schwefelarsen verunreinigte; hierdurch wird sowohl der Ueberschuss an Arsentrisulfid als der Verlust an Schwefelnatrium in der Analyse, verglichen mit dem, was die berechnete Zusammensetzung verlangt, hinlänglich erklärt. Der Vorrath an Material gestattete leider nicht, die Analyse mit Anwendung einer anderen Methode zu wiederholen.

Dem hier Angeführten zufolge, in Zusammenhang betrachtet mit dem, was oben über die entsprechende Verbindung von Kalium gesagt ist, scheint es deshalb, als ob

eine mit Arsentrisulfid gesättigte Lösung von Schwefel-natrium, die eingetrocknet das Salz $\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3$ liefert, die Eigenschaft besitzen würde, zu zerfallen in



brauner amorpher Niederschlag

bei welcher Umsetzung die letztgenannte Verbindung angenommen ist in völliger Uebereinstimmung mit dem, was bei entsprechendem Kaliumsalze vorher bemerkt ist.

c. $\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3 + 3 \text{HO}$.

Beim Erhitzen einer mit Arsentrisulfid gesättigten Lösung von Natriumsulfhydrat entweicht Schwefelwasserstoff; um möglicherweise Gelegenheit zu erhalten, die hierbei gebildeten Produkte zu studiren, liess ich die Erhitzung während längerer Zeit fortdauern unter denselben Umständen, welche oben, den Kochversuch mit analogem Kaliumsalz betreffend, angeführt sind. Eine rothbraune Lösung wurde so erhalten, welche, über Schwefelsäure zur Abdampfung gesetzt, sogleich eine schmutzig bräune, amorphe Füllung absetzte, wonach die Lösung weit heller gefärbt wurde. Nach einiger Zeit waren aus derselben theils rothe sechsseitige Tafeln, theils gelbliche mikroskopische Prismen angeschossen; nach ihrer Krystallform und ihrem Aussehen zu urtheilen, bestanden jene aus trisulfarsensaurem Natron, diese aus Natriumsulfarsenat, aber sowohl die unbedeutenden Quantitäten, als auch der Zustand, worin sie mit dem amorphen Körper vermischt erhalten wurden, machten jede Absicht, ihre Zusammensetzung analytisch zu constatiren, unausführbar, wozu ich jedoch Gelegenheit hatte, den amorphen Körper betreffend. Mit Wasser wurde er blutrot und gallertartig, beim Kochen eine blutrothe Lösung bildend, welche filtrirt bald wieder coagulirte. Nach völligem Eintrocknen über Schwefelsäure vermochte jedoch Wasser nicht weiter ihn vollständig in Lösung zu bringen. Die Analyse der so behandelten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

40 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

- 1) 0,466 Grm. gaben nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 1,102 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1514 Grm. Schwefel, 0,314 Grm. Arsentrisulfid = 0,1915 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0685 Grm. Natrium.
- 2) 0,469 Grm. gaben 1,1195 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1537 Grm. Schwefel, 0,3145 Grm. Arsentrisulfid = 0,1918 Grm. Arsen und 0,1865 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0604 Grm. Natrium.

Procentisch, das Wasser als Verlust:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel	
	1.	2.	$\text{Na}_3\text{AsS}_3 + 8\text{HO}$	
Na	12,55	12,98	28	12,17
As	41,10	40,90	76	89,69
S	88,49	82,77	64	88,88
HO	18,86	18,45	27	14,98
	100,00	100,00	180	100,00

2. Wenn die doppelte Menge Natriumsulfhydrats zu einer mit Arsentrisulfid gesättigten Lösung dieser Verbindung gesetzt wurde, so fiel bei ihrer Abdampfung im luftleeren Raume innerhalb einiger Augenblicke ein schwarzbrauner amorpher Körper — Arsen¹⁾ — aus, nach dessen Abscheidung aus der Flüssigkeit kleine, kurze, undurchsichtige Krystalle anschossen, welche vom Wasser sehr leicht aufgenommen wurden.

Zur Analyse wurde das Salz nach Pressen zwischen Fliesspapier verwendet und folgendes Resultat erhalten:

- 1) 0,8655 Grm. gaben durch Zerlegung mit kochender Salzsäure 0,319 Grm. bei 90—95° getrocknetes Arsenpentasulfid = 0,1544 Grm. Arsen und 0,3675 Grm. Chlornatrium = 0,1446 Grm. Natrium.
- 2) 0,4785 Grm. gaben, oxydiert mit rauchender Salpetersäure, 1,096 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1428 Grm. Schwefel.

Die prozentische Zusammensetzung ist also:

¹⁾ Es dürfte verdienst bemerk zu werden, dass hierbei eine so starke Temperaturerniedrigung eintrat, dass der Wasserdampf zu Eis an den Gefässrändern gefror.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel
	1.	2
Na	16,71	—
As	17,84	—
S	—	29,74
HO	—	—
		3 NaS. AsS ₃ + 18 HO
		69 15,90
		75 17,28
		128 29,49
		162 87,33
		434 100,00

Das hierbei angeschossene, luftbeständige Salz war folglich Natriumsulfarsenat mit anderem Wassergehalte, als das unter gewöhnlichen Umständen erhaltene, welches 15 Aeq. Wasser enthält. Es ist offenbar dasselbe Salz, das Berzelius¹⁾ bekommen zu haben angiebt, als weisse undurchsichtige Octaëder mit rhombischer Base bei einer unter dem Gefrierpunkte eintretenden Krystallisation. Da das zur Analyse verwendete Salz nicht durch Umkristallisiren gereinigt wurde und aus einer an Schwefelnatrium reichen Lösung sich abgeschieden hatte, so wird hierdurch der Umstand erklärt, dass die Natriumbestimmung etwas zu hoch ausgefallen.

3. Natriumsulfarsenat, in monoklinischen Prismen krystallisiert und also mit dem gewöhnlichen Wassergehalte von 15 Aeq., habe ich auch bekommen, wenn zu der NaS. AsS₃ enthaltenden Lösung ein gleich grosses Volumen Schwefelnatrium gesetzt wurde. Zuerst schied sich dieses Salz bei Verdunstung über Schwefelsäure im luftverfüllten Raume als sehr schön ausgebildete Krystalle aus, dann setzte sich eine amorphe Fällung ab und an den Rändern zeigte sich auch eine Verbindung in rothen sechseitigen Tafeln, wahrscheinlich trisulfarsensaurer Natron.

C. Ammoniumsulfarsenit.



Zu Ammoniumsulhydrat zeigt das Arsentrisulfid das eigenthümliche Verhalten, dass dasselbe rothe krystallische Produkt sich bildet, sei die Lösung gerade mit

Trisulfid gesättigt oder 2 bis 3 Aeq. Ammoniumsulhydrat zugesetzt, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

1. Eine mit Arsentrисulfid gesättigte Lösung des Sulhydrats setzt bei langsamer Verdunstung an der Luft eine gelbe Fällung vom Aussehen des Arsentrисulfids ab, welche bald lebhaft roth wird, ungefähr wie auf nassem Wege niedergeschlagenes Bisulfür. Bei Vergrösserung zeigte sich der Absatz als eine homogene Masse kugelförmiger Aggregate, dem oben angeführten Salze $K_2 \cdot 3AsS_3 + 2HO$ völlig ähnlich. Kalilauge löst die Verbindung unter Ammoniakentwicklung (und beim Versetzen mit Salzsäure fällt dann gelbes Schwefelarsen), beim Erhitzen unter Abscheidung eines dunklen Körpers; Ammoniak nimmt sie auch auf, besonders in der Hitze; gegen kochende Salzsäure zeigt sie einen starken Widerstand, Schwefelwasserstoff entweicht freilich in geringer Menge, aber die schöne, lebhaft rothe Farbe der Verbindung bleibt unverändert. Wasser lässt das Salz unangegrissen.

Um seine Zusammensetzung kennen zu lernen, wurden folgende Bestimmungen unternommen, wozu das Salz nach Pressen zwischen Fliesspapier verwendet wurde:

1) 0,489 Grm. ergaben nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 1,1425 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1577 Grm. Schwefel und 0,5895 Grm. arensaure Ammon-Magnesia = 0,2826 Grm. Arsen.

2) 0,5145 Grm. lieferten 1,3835 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1879 Grm. Schwefel und 0,6895 Grm. arensaure Ammon-Magnesia = 0,27 Grm. Arsen.

Wenn die oben erwähnte Lösung im luftleeren Raume verdunstet, so erhält man ein Produkt von demselben Aussehen und denselben Eigenschaften; von diesem lieferten

3) 0,5895 Grm. 1,3895 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1909 Grm. Schwefel und 0,6965 Grm. arensaure Ammon-Magnesia = 0,2749 Grm. Arsen.

4) 0,415 Grm. 1,111 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1526 Grm. Schwefel und 0,5415 Grm. arensaure Ammon-Magnesia = 0,2187 Grm. Arsen.

5) 0,9395 Grm. wurden mit Natronkalk gebrüht und dadurch ausgetriebenes Ammoniak nach Varrentrapp-Will's Verfahren als Salmiak bestimmt, welcher 0,1165 Grm. wog = 0,0367 Grm. Ammoniak.

6) 0,5145 Grm. Salz verloren über Schwefelsäure 0,0205 Grm. von seinem Gewichte.

In Procenten berechnet:

	Gefunden					Berechn. nach d. Formel	
	1.	2.	3.	4.	5.	$\text{NH}_3 \cdot 3\text{AsS}_3 + 4\text{HO}$	
NH_3	—	—	—	—	3,98	17	3,57
As	52,98	52,48	51,52	51,48	—	225	51,25
S	35,92	38,40	35,38	38,77	—	180	36,45
H	—	—	—	—	—	1	0,28
4 HO	—	—	—	—	—	86	8,80
						489	1000

Von dem Wassergehalte des Salzes, wovon keine directe Bestimmung vorliegt, entweichen nach 3) 3,98 pCt. oder gerade die Hälfte; das Aussehen der Verbindung erleidet dadurch keine Veränderung, vielmehr wurde die Farbe noch lebhafter roth.

2. Versetzt man die mit Arsentrissulfid gesättigte Lösung von Ammoniumsulfhydrat mit einem gleich grossen Volumen desselben frisch dargestellten Hydrats, so wird unter dem Recipienten der Luitpumpe bei der Luftverdünnung aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben, und die gelbe Lösung verhält sich ganz wie unter 1) bemerk't ist. Das dabei gebildete rothe Salz wurde getrocknet und die Analyse ergab nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure folgendes Resultat:

1) 0,594 Grm. lieferten 1,5085 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2072 Grm. Schwefel und 0,7876 Grm. arseenreiche Ammon-Magnesia = 0,2911 Grm. Arsen.

2) 0,48 Grm. Salz gaben 1,0885 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1504 Grm. Schwefel und 0,5495 Grm. arseenreiche Ammon-Magnesia = 0,217 Grm. Arsen.

3) 0,8445 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,1025 Grm. Salmink = 0,0326 Grm. Ammoniak.

Procentisch:

	1.	2.	3.
NH_3	—	—	3,98
As	52,01	50,47	—
S	34,88	35,00	—

Werthe, welche auf die oben angeführte Formel hindeuten.

44 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsens

3. Dasselbe Resultat lieferte ein Versuch, bei welchem doppelt so viel Ammoniumsulhydrat als im vorigen Falle der schon mit Arsentsrisulfid gesättigten Lösung zugesetzt wurde. Das Produkt wurde analysirt:

1) 0,4886 Grm. gaben 1,828 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1814 Grm. Schwefel und 0,63 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,2487 Grm. Arsen.

2) 0,4495 Grm. gaben 1,152 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1582 Grm. Schwefel und 0,582 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,23 Grm. Arsen.

3) 1,0815 Grm. Salz lieferten 0,1485 Grm. Salmink = 0,0472 Grm. Ammoniak.

Procentisch:

	1.	2.	3.
NH ₃	—	—	4,54
As	50,91	51,12	—
S	37,13	35,19	—

Die bei den obigen drei Versuchen erhaltenen Lösungen wurden gleichzeitig über Schwefelsäure und Kalihydrat im luftleeren Raume verdunstet. Die Ränder des Schwefelsäuregefäßes überzogen sich hierbei mit einem ungefärbten Salze, woraus Alkali Ammoniak reichlich heraustrieb, welches Salz natürlich aus verdunstendem Schwefelammonium entstanden war.

Nachdem das rothe Salz sich abgeschieden hatte, trocknete die Mutterlauge zu einer unbedeutenden, strahlig krystallinischen, gelben Masse ein, die sich im Wasser löste; aus der Lösung scheidet Salzsäure Schwefelarsen ab, aber ich habe nicht Gelegenheit gehabt, es näher zu untersuchen.

D. Bariumsulfarsenite.

1a. BaS. As₂S₃ + 2 HO.

Bariumsulhydrat löst Arsentsrisulfid unter lebhafter Gasentwicklung. Nach Sättigung damit erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die beim Verdunsten im luftefüllten Raume binnen Kurzem eine gelbbraune flockige Fällung abzusetzen anfängt, und endlich zu einer dunkel roth-

brauen glänzenden Masse eintrocknet, welche ein gelbes in Wasser unvollständig lösliches Pulver gibt.

Die Analyse, wozu ein im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknetes Salz verwendet wurde, ergab folgendes Resultat:

1) 0,516 Grm. in rauchender Salpetersäure gelöst, gaben 0,269 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1961 Grm. Schwefelbarium und 0,4265 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,2763 Grm. Arsentrisulfid.

2) 0,5595 Grm. gaben 0,2905 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2107 Grm. Schwefelbarium und 0,467 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,3028 Grm. Arsentrisulfid.

Wenn der Verlust bei der Analyse Wasser ist, so wird die procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	$\text{BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{HO}$	
	Gefunden		Berechnet nach der Formel	
Ba S	37,81	37,66	84,5	87,47
As S ₃	59,55	54,03	128,0	54,54
HO	8,64	8,81	18,0	7,99
			225,5	100,00

1 b. $\text{BaS} \cdot 6\text{As}_2\text{S}_3$.

Ein Versuch, das Salz durch mehrere Stunden andauerndes Erhitzen mit Salzsäure zu zerlegen, ergab folgendes Resultat:

1) 0,423 Grm. lieferten 0,1885 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1853 Grm. Schwefelbarium oder 81,98 pCt., aus der Lösung gefällt; die Gewichtsbestimmung des unlöslichen Rückstandes ist verloren gegangen, aber er hinterliess beim Glühen in der Luft einen ziemlich bedeutenden feuerfeständigen Rest.

2) 0,8155 Grm. Salz gaben ebenso 0,1395 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1012 Grm. Schwefelbarium oder 82,07 pCt. und 0,1865 Grm. bei 100° getrocknetem ungelöstem Rückstand oder 59,11 pCt.

Es scheint folglich, als ob ein in Salzsäure völlig unlösliches Salz existire, und aus den mitgetheilten Daten lässt sich seine Zusammensetzung leicht berechnen. Da das unzerlegte Salz 87,73 pCt. Schwefelbarium enthält, und da durch Salzsäure nur 82,08 ausgezogen worden ist, so müsste die Differenz 5,70 pCt. in dem von Salzsäure un-

46 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

angegriffenen Reste, 59,11 pCt., auch vorfinden. Der letzter genannte besteht also, auf 100 Theile berechnet, aus

	Nach der Formel $\text{BaS} \cdot 6\text{AsS}_3$				
BaS	5,70	9,64		64,5	10,27
AsS_3	53,41	90,86		738,0	89,78
		100,00			
			822,5		100,00



Lässt man eine mit Arsentrisulfid gerade gesättigte Lösung des Bariumsulfhydrats im luftleeren Raume verdunsten, so bedeckt sie sich sogleich mit einem braunen, glänzenden Häutchen und trocknet bald zu einer dunkelgrünen, amorphen zerbrechlichen Masse ein, welche gerieben ein schön grünes Pulver giebt. Sie besitzt vermutlich bis auf den Wassergehalt dieselbe Zusammensetzung, wie das 1a oben angeführte Salz; ich habe keine Analyse davon mitzutheilen.



Versetzt man die unter 1 angeführte Lösung mit eben so viel Bariumsulfhydrat, wie sie vorher enthält, so entweicht im luftleeren Raume Schwefelwasserstoffgas und eine graugrüne Füllung scheidet sich ab. Sie wurde durch Filtriren, Abwaschen mit Wasser, von dem sie nur schwer gelöst wird, und endlich durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge befreit. So getrocknet, gab sie nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure bei der Analyse folgende Werthe ihrer Bestandtheile:

1) 0,558 Grm. lieferten 0,3885 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2205 Grm. Barium und 0,0527 Grm. Schwefel; im Filtrate von diesem schwefelsauren Baryt wurden noch 0,587 Grm. von demselben Salze durch Fällung mit Chlorbarium erhalten = 0,0797 Grm. Schwefel und endlich im Filtrate davon 0,3175 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,1259 Grm. Arsen.

2) 0,5675 Grm. gaben ebenso unmittelbar 0,3895 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,229 Grm. Barium und 0,0535 Grm. Schwefel; dann noch 0,547 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0751 Grm. Schwefel und endlich 0,329 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,1275 Grm. Arsen.

In Procenten, das Wasser als Verlust berechnet:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel	
	1.	2.	$2\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$	
Ba	40,41	40,35	137	40,63
As	22,45	22,45	75	22,25
S	22,65	22,66	80	20,74
HO	14,49	14,54	45	13,36
	100,00	100,00	837	100,00

2b. $2\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$ (indigoblau).

Wenn man die soeben erwähnte graugrüne Verbindung einige Zeit in der Mutterlauge liegen lässt, so wird sie prachtvoll indigoblau und behält diese Farbe auch nach Abspülen mit Wasser, worin sie sich schwer löst, wie auch nach Pressen zwischen Löschpapier. Getrocknet ist sie dem Indigo vollkommen ähnlich, auch darin, dass sie beim Reiben fast metallisch kupferglänzend und übrigens in der Luft gar nicht verändert wird. Lässt man sie dagegen mit der Mutterlauge eintrocknen, so geht die Farbe an der Luft in's Weisse oder Gelbweisse über und man erhält ein krystallisirendes Produkt¹⁾. Durch Pressen zwischen Löschpapier wurde die blaue Verbindung ganz wie a analysirt, wobei:

1) 0,5185 Grm. gaben 0,3845 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2084 Grm. Barium und 0,0487 Grm. Schwefel, dann noch 0,5185 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0705 Grm. Schwefel und endlich 0,294 Grm. arsen-saure Ammon-Magnesia = 0,1148 Grm. Arsen.

2) 0,5015 Grm. gaben erst 0,349 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2052 Grm. Barium und 0,0479 Grm. Schwefel, dann noch 0,5065 Grm. von demselben Salze = 0,0696 Grm. Schwefel, und endlich 0,2895 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,1148 Grm. Arsen.

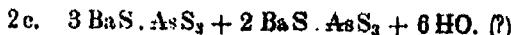
Werden diese Werthe prozentisch berechnet:

	1.	2.
Ba	40,58	40,91
As	22,59	22,79
S	28,21	28,48
HO (Verlust)	18,62	18,87
	100,00	100,00

¹⁾ Wahrscheinlich das unter 8b angeführte.

48 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

so zeigt sich, dass auch diese blaue Verbindung dieselbe Zusammensetzung hat: $2 \text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 5 \text{HO}$.



Beim Kochen der Lösung, aus welcher das eben erwähnte Salz $2 \text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 5 \text{HO}$ erzeugt worden ist, überziehen sich die Gefässränder mit einer prachtvoll rothbraunen Verbindung in unbedeutender Menge. davon abgegossen giebt die Lösung bei fortgesetzter Erhitzung eine aus nadelförmigen, strahlig zusammengewachsenen, mikroskopischen Krystallen bestehende Fällung. Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich; damit abgewaschen und zwischen Fliesepapier gepresst, wurde sie analysirt und ergab nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure folgendes Resultat:

1) 0,505 Grm. lieferten erst 0,413 Grm. schwefelsauren Baryt unlöslich = 0,2428 Grm. Barium und 0,0567 Grm. Schwefel; aus der Lösung wurden dann noch 0,387 Grm. schwefelsauren Baryt mit Chlorbarium gefällt = 0,0582 Grm. Schwefel, und aus dem Filtrate davon 0,2525 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,0998 Grm. Arsen.

2) 0,477 Grm. gaben ebenso erst 0,3915 Grm. schwefelsauren Baryt ungelöst = 0,2302 Grm. Barium und 0,0598 Grm. Schwefel, dann noch 0,354 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0486 Grm. Schwefel und endlich 0,2453 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,0966 Grm. Arsen.

3) 0,341 Grm. Salz lieferten im Ganzen 0,544 Grm. schwefelsauren Baryt durch Hinzufügen von Chlorbarium = 0,0747 Grm. Schwefel.

Procentisch wird dies, das Krystallwasser als Verlust berechnet:

	1.	2.	3.
Ba	48,08	48,96	—
As	19,76	20,25	—
S	21,76	21,47	21,90
HO	10,40	10,03	—
	100,00	100,00	

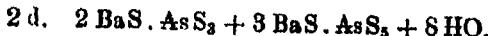
Die Formel des Salzes kann möglicherweise



sein, welche

5 Ba	842,5	47,41
2 As	150,0	20,76
11 S	176,0	24,36
8 HO	54,0	7,47
	722,5	100,00

verlangt, aber ausserdem dass der Schwefel- und Wasser gehalt hier eine bedeutende Differenz zeigen, erfordert diese Formel, dass die Menge des nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure erhaltenen schwefelsauren Baryts sich zu der nachher aus der Lösung gefällten = 5:6 verhalten soll, während die Analyse 9:8 giebt. Da von den beiden Bestandtheilen des angenommenen Doppelsalzes, wie unten gezeigt wird, jeder für sich existirt, so dürfte doch die berechnete Zusammensetzung irgend eine Wahrscheinlichkeit haben; das Salz scheint auch nicht vollkommen frei von Verunreinigungen gewesen zu sein. Nur mit Zögern theile ich diese Data und diese Auffassung mit, da die Verbindung nicht untersucht worden ist, wie es zu wünschen wäre.¹⁾



Nachdem das erwähnte Salz sich aus der warmen Lösung abgeschieden hatte, wurde noch eine kleine Quantität davon nach dem Erkalten erhalten; dann schoss ein Salz in sehr grossen, diamantglänzenden, luftbeständigen, gelblichen, wahrscheinlich monoklinischen Prismen an, mit Pyramidenflächen und Flächenpaaren combinirt.

Durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet wurde dieses Salz analysirt durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure.

¹⁾ Die empirische Formel $5 \text{ BaS} \cdot \text{As}_2\text{S}_6 + 8 \text{ HO}$ zeigt eine weit genauere Uebereinstimmung mit den gefundenen Werthen:

5 Ba	342,5	47,28
2 As	150,0	20,70
10 S	160,0	22,08
8 HO	72,0	9,94
	724,5	100,00

50 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsenes

1) 0,504 Grm. gaben hierbei 0,8725 Grm. ungelösten schwefelsauren Baryt = 0,2194 Grm. Barium und 0,0512 Grm. Schwefel; aus der Lösung wurden dann 0,6205 Grm. von demselben Salze gefällt = 0,0851 Grm. Schwefel. Die Arsenbestimmung aus dem Filtrate davon ist beim Trocknen verloren gegangen.

2) 0,4755 Grm. lieferten 0,851 Grm. ungelösten schwefelsauren Baryt = 0,2064 Grm. Barium und 0,0482 Grm. Schwefel; aus der Lösung fällt Chlorbarium noch 0,5625 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0772 Grm. Schwefel. Arsenbestimmung ist verloren gegangen.

Der unmittelbar erhaltene schwefelsaure Baryt enthält den an Barium gebundenen Schwefel, während der aus der Lösung gefällte den mit dem Arsen vereinigten Schwefelgehalt angibt; sie verhalten sich zu einander wie 5 : 8. Hieraus geht folgende Formel hervor:



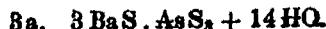
welche

5 Ba	842,5	44,34
2 As	150,0	19,42
18 S	208,0	26,92
8 HO	72,0	9,32
	772,5	100,00

verlangt, während die procentische Zusammensetzung des Salzes nach der Analyse, was den Barium- und Schwefelgehalt betrifft:

	1.	2.
Ba	49,55	48,41
S	27,04	26,87

ist. Durch Lösung des Arsenpentasulfids in Bariumsulfhydrat habe ich ein mit dem fraglichen identisches Salz erhalten, dessen Arsengehalt zu 19,46 pCt. bestimmt ist, auf welches ich unten zurückkommen werde.



Wenn die mit Arsentrисulfid gerade gesättigte Lösung des Bariumsulfhydrats mit dem doppelten Volumen desselben Hydrats versetzt und in einen luftleeren Raum gebracht wird, so entweicht der Schwefelwasserstoff, und aus der Lösung scheidet sich erst ein graugrüner Körper ab,

identisch mit dem 2a angeführten, denn er enthielt 41,05 pCt. Barium und 28,07 pCt. Schwefel; nachdem dieser durch Filtriren abgesondert war, bedeckte sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit schwach gelblichen, gegen die Enden schwertsärmig zugespitzten und oft quer abgestumpften platten Prismen, die in der Luft bald braun werden. In kaltem Wasser schwer löslich, wurden sie beim Erhitzen damit blutroth, lösten sich aber endlich vollständig. Von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Löschpapier befreit, wurde das Salz durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure analysirt.

0,8085 Grm. -- die ganze Menge dieses Salzes, die vollkommen rein erhalten wurde -- gaben unmittelbar 0,219 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0801 Grm. Schwefel und 0,1287 Grm. Barium; dann aus der Lösung, nach Entfernen der Salpetersäure durch Abdampfen bei 100°, noch 0,221 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0803 Grm. Schwefel.

Da die bei der Oxydation unmittelbar erhaltenen Quantität des schwefelsauren Baryts eben so gross ist wie der nachher aus der Lösung gefällte, so musste in dem Salze gleich viel Schwefel sowohl mit Barium, als mit Arsen verbunden seyn. Hierdurch die Formel:



mit welcher die erhaltenen Werthe genau übereinstimmen:

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel.	
Ba	41,71	205,5	40,89
As	—	75,0	14,92
S	13,53	96,0	19,11
HO	—	126,0	25,08
		502,5	100,00



Nachher schossen aus derselben Lösung grosse monoklinische, quergestreifte, diamantglänzende Prismen an mit + Hemidoma und basischer Fläche. Dieses Salz war gelblich, luftbeständig, schwer löslich in kaltem Wasser und wurde beim Erhitzen mit demselben roth.

Die Analyse des zwischen Löschpapier getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

52 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

1) 0,344 Grm. lieferten bei Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,1905 Grm. schwefelsauren Baryt ungelöst = 0,112 Grm. Barium und 0,0262 Grm. Schwefel und aus dem Filtrate davon noch 0,2785 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,098 Grm. Schwefel.

2) 0,4675 Grm. gaben bei Zerlegung mit warmer Salzsäure 0,196 Grm. Arsentrisulfid = 0,0929 Grm. Arsen und 0,0531 Grm. Schwefel, und aus der Lösung 0,25 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,147 Grm. Barium und 0,0348 Grm. Schwefel.

Procentisch:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel	
	1.	2.	$2 \text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 16 \text{HO}$	
Ba	32,85	31,44	187	82,10
As	—	17,78	75	17,56
S	18,66	18,70	80	18,78
HO	—	32,13 (Verlust)	185	91,81
	<hr/> 100,00		427	100,00

E. Strontiumsulfarsenite.

1. $2(\text{SrS} \cdot \text{AsS}_3) + 5 \text{HO}$.

Lässt man eine mit sulfarseniger Säure gesättigte Lösung des Strontiumsulphhydrats über Schwefelsäure verdunsten, so verhält sie sich ganz wie die entsprechende Bariumlösung, aber der hierbei erhaltene amorphe Körper ist bedeutend heller gefärbt und bildet eingetrocknet eine glänzende orangegelbe Masse, die von Wasser unvollständig gelöst wird. Salzsäure zerlegt sie vollständig, hierdurch wurde folgende Zusammensetzung des im luftleeren Raume getrockneten Salzes gefunden:

0,435 Grm. Salz lieferten 0,2605 Grm. Arsentrisulfid und 0,1945 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,1287 Grm. Schwefelstrontium.

Procentisch:

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel	
		$2(\text{SrS} \cdot \text{AsS}_3) + 5 \text{HO}$	
SrS	29,12	119,5	29,11
AsS ₃	59,89	246,0	59,93
HO	10,99 (Verlust)	46,0	10,96
	<hr/> 100,00	410,5	100,00

2. $2 \text{SrS} \cdot \text{AsS}_3 + 15 \text{HO}$.

Wurde die mit sulfarseniger Säure genau gesättigte Lösung mit eben so viel Strontiumsulfhydrat versetzt und Schwefelwasserstoff durch Luftverdünnung ausgetrieben, so krystallisierte bald daraus eine Verbindung in grossen gelben Krystallen von der Form und dem Aussehen des Bariumsalzes $2 \text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 15 \text{HO}$. Es zeigte auch mit diesem eine analoge Zusammensetzung, welche nach Pressen des Salzes zwischen Löschpapier bestimmt wurde, wobei:

1) 0,602 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydiert, unmittelbar 0,2855 Grm. schwefelsauren Strontian gaben = 0,1376 Grm. Schwefelstrontium und 0,0503 Grm. Schwefel, und aus der Lösung 0,5505 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0756 Grm. Schwefel.

2) 0,713 Grm. gaben bei Zerlegung mit warmer Salzsäure 0,284 Grm. sulfarsenige Säure = 0,1427 Grm. Arsen und 0,0913 Grm. Schwefel, und 0,3435 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,1638 Grm. Strontium und 0,06 Grm. Schwefel.

Die so gefundenen Werthe betragen, in Procenten des verwendeten Salzes berechnet, mit Wasser als Verlust bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $2 \text{SrS} \cdot \text{AsS}_3 + 15 \text{HO}$	
	1.	2.		
Sr	22,86	22,97	87,5	23,18
As	—	20,01	75,0	19,86
S	20,92	21,20	80,0	21,19
HO	—	35,82	135,0	35,77
	100,00		877,5	100,00

3. Dasselbe Salz krystallisierte auch aus einer Lösung, worin 3 Aeq. Schwefelstrontium auf jedes Aeq. Arsentsulfid vorhanden war; ein so erhaltenes Salz gab nämlich folgende Werthe:

1) 0,5585 Grm. lieferten bei Zerlegung mit Salzsäure 0,1795 Grm. sulfarsenige Säure = 0,1095 Grm. Arsen und 0,07 Grm. Schwefel, und 0,275 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,1311 Grm. Strontium und 0,0479 Grm. Schwefel.

2) 0,3585 Grm. lieferten nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure unmittelbar 0,1715 Grm. schwefelsauren Strontian ungelöst,

= 0,0818 Grm. Strontium und 0,0299 Grm. Schwefel, und aus der Lösung 0,3355 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,048 Grm. Schwefel, oder prozentisch:

	1.	2.
Sr	28,69	22,82
As	19,78	—
S	21,30	21,17
HO (Verlust) 35,28	—	

welche Zahlen eine genaue Uebereinstimmung mit oben angegebener Formel zeigen.

F. Calciumsulfarsenite.



Lässt man eine mit Arsentrisulfid gesättigte Lösung von Calciumsulfhydrat über Schwefelsäure im luftefüllten Raume eintrocknen, so bekommt man eine braune, zerbrechliche, glänzende Masse, und während der Verdunstung fällt ein amorpher, brauner, voluminöser Körper nieder, ganz wie in ähnlichen Fällen vorher bemerkt ist.

Findet die Abdampfung dagegen im luftleeren Raume statt, so hält sich die rein gelbe Lösung vollkommen klar bis auf zu weit getriebene Concentration, bei der sie zu einem Krystallkuchen erstarrt, von seideglänzenden gelblichen, zusammengefiltzen, langen aber feinen Prismen zusammengesetzt, die noch nicht völlig im luftleeren Raume getrocknet, in der Luft sogleich braun werden, getrocknet sind sie luftbeständig. Das Salz löst sich in Wasser, einen braunen flockigen Rückstand¹⁾, welchen auch kochendes Wasser nicht zu lösen vermochte, hinterlassend.

Zur Analyse wurde ein nicht vollständig über Schwefelsäure eingetrocknetes Material angewandt, welches zwischen Löschpapier gepresst durch andauerndes Kochen mit Salzsäure zerlegt wurde; auf diese Weise wurde das Salz vollständig dekomponirt.

1) 0,714 Grm. gaben hierbei 0,333 Grm. Arsentrisulfid und 0,2 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,1059 Grm. Schwefelcalcium.

1) S. unten b.

2) 0,7825 Grm. lieferten 0,846 Grm. sulfarsenige Säure und 0,2045 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,1088 Grm. Schwefelcalcium.

3) Es zeigte sich, dass die bei 1) und 2) erhaltene sulfarsenige Säure rein war, denn 0,5015 Grm. davon gaben, in rauchender Salpetersäure gelöst, 1,4405 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1978 Grm. Schwefel oder 89,44 pCt.; die Formel vorlangt 89,02 pCt.

Demzufolge wird die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet nach der Formel
	1.	2.
CaS	14,83	14,78
AsS ₃	46,64	47,38
HO	38,58	37,99 (Verlust)
	100,00	100,00
		258
		100,00

Dieses Salz ist das einzige dieser Zusammensetzung, welches krystallisiert erhalten werden konnte und bietet deshalb ein besonderes Interesse dar. Vielleicht ist der wirkliche Wassergehalt des Salzes nicht 11, sondern 10 Aeq., da seine Eigenschaft, sich in der Luft braun zu färben, ohne Zweifel von einer Wasserabsorption abhängig ist und man es in diesem Zustande analysirt hat.

1 b. CaS. 4 AsS₃ + 10 HO.

Oben ist schon bemerkt, dass das Salz CaS. AsS₃ + 10 HO von Wasser unvollständig aufgenommen wird. Da dies nicht nur mit Calciumsulfarsenit der Fall ist, sondern auch von den übrigen Salzen der allgemeinen Formel RS. AsS₃ gilt, so wurde ich veranlasst, diesem Verhalten einige Aufmerksamkeit zu widmen und wählte die fragliche Verbindung zu dieser Untersuchung.

Wie erwähnt, hinterlässt dieselbe bei Behandlung mit kaltem Wasser einen amorphen, braunen, flockigen Rückstand. Nach Auswaschen auf dem Filter, Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen über Schwefelsäure bis auf constantes Gewicht wurde derselbe analysirt. Es war hierbei meine Absicht, die Zerlegung durch kochende Salzsäure zu bewirken; da sie jedoch dabei nur unvollständig stattfand, so wurde das noch Ungleoste in Ammoniak ge-

löst und dann beim Erhitzen mit Salzsäure zerlegt. Auf diese Weise gaben

0,7095 Grm. Salz 0,5695 Grm. sulfarsenige Säure und im Filtrate davon 0,076 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,0402 Grm. Schwefelcalcium.

Diese Werthe deuten darauf hin, dass die Verbindung zusammengesetzt ist nach der Formel



Gefundener Prozentgehalt.	Berechnet.
CaS 5,87	86 5,82
AsS ₃ 78,86	492 79,61
HO 15,47 (Verlust)	90 14,57
100,00	618 100,00

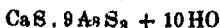
Hierdurch ist entschieden, dass Calciumsulfarsenit $\text{CaS} \cdot \text{AsS}_3 + 11\text{HO}$ mit Wasser einer Zerlegung unterworfen ist, dabei eine an Arsentrisulfid weit reichere Verbindung hinterlassend. Ob diese immer oder vorzugsweise von der oben angeführten Zusammensetzung ist, hat es mir an Gelegenheit gefehlt, zu untersuchen. Man könnte auch in Zweifel sein, ob der untersuchte unlösliche Rückstand wirklich eine chemische Verbindung sei, und ob nicht ihre durch die Analyse dargelegte, mit der Formel übereinstimmende Zusammensetzung nur eine zufällige wäre. Eine solche Ungewissheit dürfte jedoch, wenigstens einigermaassen, dadurch aufgehoben werden, dass auch kochendes Wasser das fragliche Salz zerlegt, welches dabei eine Verbindung hinterlässt, deren Zusammensetzung auch mit einer chemischen Formel genau übereinstimmt.



Beim Kochen des fraglichen Salzes bleibt nämlich ein kleiner Rest von der Farbe und dem Aussehen der sulfarsenigen Säure ungelöst. In Wasser, mit dem sie abgewaschen wurde, löst sich die Verbindung ein wenig, besonders beim Erhitzen, und aus dieser Lösung setzt sie sich nach einiger Zeit wieder mit demselben Aussehen ab. Salzsäure greift sie nur langsam an, und die Zerlegung

scheint nicht vollständig werden zu können. Die Analyse wurde deshalb unter denselben Umständen vorgenommen, wie bei dem braunen Salze. Das dazu verwendete Material war bei 100° getrocknet worden und enthielt folglich Wasser, das bei dieser Temperatur nicht ausgetrieben werden konnte.

0,609 Grm. gaben 0,5475 Grm. Arsentrisulfid und 0,088 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,0175 Grm. Schwefelcalcium, welches procentisch berechnet zeigt, dass die Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt ist.

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel.	
CaS	2,88	36	2,92
AsS ₃	89,90	1107	89,78
HO (Verlust)	7,22	90	7,80
	100,00	1293	100,00

2. Eine mit Arsentrisulfid gesättigte Lösung von Calciumsulphhydrat gab, nach Hinzufügung von eben so viel dieses Hydrats, bei Abdampfung im luftleeren Raume eine weissliche, efflorescirende, butterartige Masse, welche zuerst braun und dann beim Trocknen wieder weiss wurde. Am Boden des Gefäßes waren einige Krystalle abgeschieden, ihrem Aussehen nach zu urtheilen, wahrscheinlich dieselbe Verbindung, zu der ich nun übergehe.

3. 7 CaS · AsS₃ + 25 HO.

Diese Verbindung wurde aus einer Lösung erzeugt, in welcher 3 Aeq. Sulfobasis auf jedes Aeq. Sulfid vorhanden war, und schoss beim Verdunsten im luftleeren Raume in langen, dünnen, biegsamen, vierseitigen, weissen, perlmutterglänzenden Prismen an, welche luftbeständig und sowohl in warmem, wie kaltem Wasser höchst schwer löslich sind. Sie durchkreuzen die Lösung in allen Richtungen, so dass die Krystallisation sehr reichhaltig scheint; aber herausgenommen schrumpft sie ausserordentlich zusammen, so dass ich nur erhalten habe, was zur Analyse angewandt ist, obwohl eine Lösung von ungefähr 20 Cc. mehrmals damit reichlich erfüllt schien.

Durch Pressen zwischen Lüschpapier getrocknet, wurde das Salz mit verdünnter warmer Salzsäure zerlegt, was leicht stattfindet, und dabei gaben

1) 0,4045 Grm. 0,0911 Grm. Arsentrisulfid und 0,822 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,1704 Grm. Schwefelcalcium.

2) 0,2714 Grm. 0,0533 Grm. Arsentrisulfid und 0,2156 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,1141 Grm. Schwefelcalcium.

Die Zusammensetzung des Salzes kann diesen Werthen nach durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Procentisch:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel.	
	1.	2.		
CaS	42,12	42,04	252	42,00
AsS ₃	20,05	19,64	123	20,50
HO (Verlust)	37,88	38,32	225	37,50
	100,00	100,00	600	100,00

Dieses seinem hohen Basisgehalte zufolge sehr bemerkenswerthe und wohl charakterisierte Salz ist offenbar aus der erwähnten Lösung entstanden unter gleichzeitiger Bildung des oben 1a erwähnten Salzes, denn



ohne dass ich jedoch Gelegenheit gehabt zu bestätigen, dass diese Annahme richtig ist.

Es scheint, als ob das von Berzelius¹⁾ gewonnene Salz 3CaS · AsS₃ + 15HO, welches in weissen Krystallen aus einer Lösung mittelst Alkohol gefällt wurde, nicht bei der hier angewandten Darstellungsart erzeugt werden könnte.

G. Magnesiumsulfarsenite.



Magnesiumsulfhydrat giebt mit Arsentrisulfid bei hier angewandter Verfahrungsweise eine gelbe Lösung, die

1) A. a. O. S. 288.

beim Abdampfen sich den vorhergehenden ähnlich verhält. Eingetrocknet hinterlässt diese eine braune, zerbrechliche Masse, die luftbeständig ist und nach Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume die Zusammensetzung



besitzt.

1) 0,855 Grm. gaben nämlich bei Zerlegung mit kochender Salzsäure 0,531 Grm. Arsentrisulfid und 0,279 Grm. schwefelsaure Magnesia = 0,1802 Grm. Schwefelmagnesium.

2) 0,6545 Grm. gaben 0,412 Grm. Arsentrisulfid, die Magnesiumbestimmung aber ist verloren gegangen.

Procentisch:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel.	
	1.	2.		
Mg S	15,22	—	28	14,28
As S ₃	62,11	62,95	128	62,76
HO (Verlust)	22,67	—	45	22,98
	100,00		198	100,00

2. MgS · AsS₃ + 8 HO.

Zum Ueberschuss des Magnesiasulfhydrats verhält sich die mit Arsentrisulfid gesättigte Lösung davon in einer dem vorigen Salze entsprechenden Weise. Schwefelwasserstoff entweicht unter dem Recipienten der Luftpumpe und aus der gelben Lösung, welche 2 Aeq. MgS und 1 Aeq. AsS₃ enthält, scheidet sich eine krystallinische Fällung ab, welche, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, mit Salzsäure zerlegt wurde, und dabei

0,98 Grm. 0,492 Grm. sulfarsenige Säure und 0,4685 Grm. schwefelsaure Magnesia = 0,2186 Grm. Schwefelmagnesium gaben.

In Procenten:

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel	
		2 MgS · AsS ₃ + 8 HO.	
Mg S	29,81	56	22,81
As S ₃	50,20	128	49,00
HO (Verlust)	27,49	72	28,69
		251	100,00

Das Salz war gelb, krystallinisch und schwer löslich sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser.

3. $3 \text{MgS} \cdot \text{AsS}_3 + 9 \text{HO}$.

Nach Hinzufügung der doppelten Quantität Magnesiumsulphhydrats zu der schon mit sulfarseniger Säure gesättigten Lösung schied sich bald eine krystallinische Fällung ab, die etwas reiner gelb war als die letztgenannte, aber übrigens ganz wie diese sich verhielt. Das Salz gab nach Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume bei Zerlegung mit Salzsäure von

1,002 Grm. 0,4215 Grm. Arsentrisulfid und 0,643 Grm. schwefelsaure Magnesia = 0,3 Grm. Schwefelmagnesium, oder procentisch:

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel $3 \text{MgS} \cdot \text{AsS}_3 + 9 \text{HO}$.
MgS	29,94	84
AsS ₃	42,07	128
HO (Verlust)	27,99	81
		288
		100,00

Beim Ueberblicke der Verbindungsverhältnisse des Arsentrisulfids, wie sie aus vorhergehender Untersuchung hervorgehen, ist es in die Augen fallend, dass seine Affinität unter gewöhnlichen Umständen auf eine ganz andere Weise als im luftleeren Raume sich äussert. Da im ersten Falle bei seiner Einwirkung auf Sulfhydrate Salze von der Formel RS · AsS₃ entstehen, so müsste das Arsentrisulfid hierbei als mit dem Schwefelwasserstoff äquivalent betrachtet werden, während es im letzteren Falle gleich 2—3 Äquivalenten dieser Verbindung ist. Ferner ist die umfangsreiche Sättigungscapacität des Arsentrisulfids sehr bemerkenswerth. Es scheint mit einem sehr hervorragenden Vermögen begabt zu sein, sowohl sehr basisreiche, als auch sehr saure Salze zu bilden; die Extreme bestehen aus den untersuchten Verbindungen $7 \text{CaS} \cdot \text{AsS}_3 + 25 \text{HO}$ und $\text{CaS} \cdot 9 \text{AsS}_3 + 10 \text{HO}$, oder im Falle nur die mehr ausgezeichneten und bestimmten Verbindungen in Rechnung gebracht werden, so wird das letztere Salz durch

Fresenius: Analyse d. Mineralquelle b. Birresborn. 61

die Salze $RS \cdot 3 AsS_3$ vertreten, wo R = Alkalimetall, und zwischen diesen Extremen gibt es Salze von sehr variirender Zusammensetzung. Beinahe ohne Ausnahme zeigen sie alle in fester Form einen hohen Grad von Beständigkeit, und besonders sind die Salze $2 RS \cdot AsS_3 + 15 HO$ in sehr schönen Krystallen gewonnen worden. Es gibt mehrere saure Salze, die von Salzsäure nur unvollständig zerlegt werden, was besonders der Fall ist mit den soeben erwähnten rothen, krystallirten Salzen von Alkalimetallen $RS \cdot 3 AsS_3$.

Sowohl verschiedenen natürlichen Verbindungen, z. B. Pyrargyrit, Xanthokon etc., als auch Berzelius' Kalksalzen $3 CaS \cdot AsS_3 + 15 HO$ zufolge hat man das Arsentrisulfid als dreibasisches Sulfid betrachtet. Die Entstehung eines solchen Salzes, wie das ausgezeichnet schön krystallisirende $7 CaS \cdot AsS_3 + 25 HO$ aus einer Lösung unter solchen Umständen, dass das Sulfid sein Vereinigungsstreben als dreibasisch hätte befriedigen können, dürfte doch mit einer solchen Ansicht unvereinbar sein. Dieses bemerkenswerthe Factum bei Seite lassend, gehen wir nun über zum Arsenpentasulfid. (Schluss folgt.)

Analyse der Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel;

von

R. Fresenius.

Die Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel, im Kreise Prüm, Regierungsbezirk Trier, liegt an der Strasse von Gerolstein nach Birresborn am rechten Ufer der Kyll. Die Entfernung der Quelle von Birresborn beträgt 15 bis 20 Minuten, die von Gerolstein etwa 1 Stunde und 20 Minuten.

62 Fresenius: Analyse der Mineralquelle

Aus dem Werke „Eiflia illustrata“ von Joh. Friedr. Schannat, aus dem Lateinischen übersetzt und mit Zusätzen bereichert von Bärsch, Geh. Regierungsrath, Aachen und Leipzig 1854, entnehme ich zunächst folgende meist historische Mittheilungen über die Quelle:

„Die berühmte Birresborner Mineralquelle liegt $\frac{1}{4}$ Stunde von Birresborn am rechten Ufer der Kyll. Dieselbe entspringt am Fuss eines Grauwacken-Plateaus und war schon den Römern bekannt, wie die Münzen beweisen, welche man in der Nähe des Brunnens gefunden hat. Auch Masenius erwähnt der Quelle in seiner zu Ende des 17. Jahrhunderts geschriebenen Metropolis und sagt von derselben, dass sie gegen Leber- und Milzleiden und Blasenstein als Heilmittel gebraucht wurde. Wenn nun auch das Wasser aus der Quelle schon seit Jahrhunderten in der Umgegend bekannt war und gegen mancherlei Uebel gebraucht wurde, so fing man doch im Jahre 1726 zuerst an, das Wasser aus dieser Quelle nach Trier, Luxemburg, Münstereifel, Aachen etc. zu versenden. Der Trier'sche Churfürst Franz Georg (Graf von Schönborn) liess im Jahre 1748 unter Aufsicht des Stadt- und Land-Physikus Dr. Cohausen zu Coblenz den Brunnen unten mit eichenen Brettern, oben mit Stein einfassen. Damals schrieb auch Cohausen seine selten gewordene Schrift: „Kurze der Natur und den Arznei-Satzungen gemäss Beschreibung und Untersuchung zweier im Erzstift Trier gelegenen Gesundheitsbrunnen, nämlich des lauwarmen Bertlicher Bads und des kalten Sauer-Brunnens in Birresborn in der Eifel, wie solche sowohl im kränklichen als Gesundheits-Zustande können und sollen gebraucht werden.“ Frankfurt a. M. bei Benj. Andreas 1748.“

„Die französische Regierung zog die Verwaltung der Quelle als Domainengut ein und überwies solche der Hospitien-Verwaltung in Trier, welche auch jetzt noch das Pachtgeld bezieht. Während der französischen Verwaltung wurde auch die schadhaft gewordene

Einfassung der Quelle wieder hergestellt, jedoch sehr oberflächlich, indem die Süßwasserquellen nicht gehörig abgedämmt, auch keine Vorkehrungen gegen die Ueberschwemmungen der Kyll getroffen waren. Auf meinen wiederholten Antrag bei der Regierung in Trier wurde im Jahre 1824 eine neue Röhre von Eichenholz eingesenkt und der Brunnen mit einem Kuppeldach mit Säulen versehen, auch eine Wohnung für den Aufseher gebaut. Die Einsenkung der Röhre geschah in meiner Gegenwart unter Zuziehung des Kreisphysikus Schmitz von Hillesheim. Die Quelle war über 100 Jahre an die Familie Denden verpachtet gewesen, sie ging nun auf einen Andern über. Der Absatz wurde auf 40,000 Krüge im Jahr angegeben. Dr. Stucke giebt in seinem Werke Abhandlung über Mineral-Quellen, Cöln 1831, die Ur sprungsformation der Birresborner Quelle als Basalt und Lava und die Qualität als einen natronhaltigen Sauerling an.“

„Der Gebrauch des Birresborner Mineralwassers wird besonders bei Krankheiten des Magens empfohlen und kann ich dessen Wirksamkeit aus eigener Erfahrung bezeugen.“

In „Das Kyllthal mit seinen nächsten Umgebungen etc., dargestellt von Dr. Jacob Schneider, Trier 1849“ wird ferner vom Birresborner Mineralbrunnen gesagt:

„Er gehört zu den angenehmst schmeckenden Säuerlingen und wurde besonders seit dem Anfange des vorigen Jahrhunderts in die benachbarten Städte stark versandt. Unter den vielen Mineralbrunnen, welche die Eifel aufzuweisen hat, ist dieses der vorzüglichste und seine medicinische Anwendung in den verschiedenen Unterleibskrankheiten, sowie sein angenehmer Geschmack haben ihm nicht nur in der Nähe, sondern auch in entfernteren Gegenden einen berühmten Namen gegeben.“

Zu Anfang des Jahres 1875 ging der Birresborner

64 Fresenius: Analyse der Mineralquelle

Mineralbrunnen sammt Zubehör durch Kauf auf die jetzige Eigenthümerin, die „Birresborner Brunnen-Gesellschaft“ über. Dieselbe liess die Quelle im Frühjahr 1875 neu und solid fassen und ersuchte mich dann, eine genaue und umfassende Analyse des Wassers vorzunehmen.

Zu dem Ende be., sich mein Sohn und Mitarbeiter, Dr. Heinrich Fresenius, im Juli 1875 nach Birresborn, um das zur Analyse erforderliche Wasser der Quelle zu entnehmen und die Bestimmungen vorzunehmen und vorzubereiten, welche an Ort und Stelle gemacht werden müssen. Die Analyse selbst ist in meinem Laboratorium in Wiesbaden ausgeführt worden. Die gemachten Beobachtungen und erhaltenen Resultate theile ich in Folgendem mit.

A. Lage und Fassung der Quelle.

Bei der Neufassung der Quelle ergab sich, dass früher eine eigentliche Fassung derselben nicht vorhanden war; der Brunnen war vielmehr nur etwa 10 Fuss in losem Gerölle niedergebracht, so dass in den alten Brunnen nicht allein die Berg-Süsswasser, sondern bei Hochwasser auch das Wasser der Kyll eindringen konnte und eindrang, während die Kohlensäure nach allen Richtungen hin ausströmte.

Diesem Uebelstande ist durch die neue Fassung vollkommen abgeholfen. Man ging bei derselben bis auf den festen Felsen (Grauwacke) nieder und stellte aus Backsteinen und Cement einen vollkommen wasserdichten Brunnenschacht her. Derselbe ist rund und im Ganzen 5,9 Meter tief. Der untere Theil von 0,45 Meter Höhe und 0,9 Meter Durchmesser ist durch ein Gewölbe geschlossen, aus dessen Durchbohrung das Wasser in den oberen Theil des Brunnenschachtes aufsteigt, welcher durch einen Sandsteinkranz abgeschlossen ist. Der Durchmesser derselben beträgt 0,75, die Entfernung vom oberen Rand des Sandsteinkranzes bis zum Wasserspiegel 0,47 Meter.

Zur Zeit, als mein Sohn die Quelle besuchte, war der Brunnenschacht mit einer Steinplatte bedeckt, welche zum

Bebuße der Untersuchung der Quelle entfernt wurde. Das Wasser derselben wurde damals zum Zwecke der Füllung von Krügen oder Flaschen mitteilst einer Pumpe entnommen. Gegenwärtig fließt das Wasser durch ein 1 Meter unter dem Wasserspiegel um den äusseren Brunnenschacht gelegtes, 4,5 Centimeter weites, verzinntes Rohr, woran sich 8 Zapfhähnen befinden, ab, in ähnlicher Weise wie an der Mineralquelle zu Niederselters.

Die Quelle befindet sich unter einer runden Halle. Von der Flur dieser Halle führen neun Stufen zu der Quelle hinab.

B. Physikalische Verhältnisse.

Im Brunnenschachte erscheint das Wasser etwas opalisirend in Folge der ersten Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das doppelt kohlensaures Eisenoxydul enthaltende Wasser. Es steigen in der Quelle fortwährend zahlreiche kleine, sich aus dem mit Kohlensäure übersättigten Wasser entbindende Kohlensäurebläschen auf und ausserdem zuweilen grössere Gasblasen. — Im Glase erscheint das Wasser klar, an den Wandungen setzen sich sofort zahlreiche Gasperlen an.

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, weich, angenehm, schwach eisenartig. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbinden sich reichliche Mengen von Kohlensäure. Riecht man jetzt an der Flasche, so bemerkt man einen schwachen, an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch.

Die Temperatur des Wassers wurde in der Art bestimmt, dass eine Flasche mit eingesenktem Thermometer längere Zeit in den Brunnenschacht eingehängt wurde. Nach dem Herausziehen der Flasche konnte dann der Stand des Thermometers bequem abgelesen werden.

Die Temperatur des Wassers betrug am 28. Juli 1875 bei 14° R. oder $17,5^{\circ}$ C. $8,8^{\circ}$ R. oder 11° C.

Die Wassermenge, welche die Quelle liefert, liess sich bei der Einrichtung, welche dieselbe zu der Zeit hatte, als

mein Sohn an Ort und Stelle war, nicht ermitteln. Dieselbe beträgt nach den Mittheilungen des Herrn H. Löhr, Mitbesitzers der Quelle, mindestens 1000 Liter in der Stunde.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Wassers wurde nach der von mir angegebenen Methode¹⁾, welche bei gasreichen Mineralwassern allein genaue Resultate giebt, vorgenommen. Die betreffende Flasche wurde direkt im Brunnenschacht gefüllt.

Das specifische Gewicht des Birresborner Mineralwassers ergab sich so bei 20° R. oder 25° C. gleich

1,004458
und bei einer zweiten Bestimmung gleich
<u>1,004499</u>

Im Mittel 1,004479

C. Chemische Verhältnisse.

Bleibt das Birresborner Mineralwasser in etwas Luft enthaltenden Flaschen stehen, so wird dasselbe allmählich in Folge der ersten Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste doppelt kohlensaure Eisenoxydul opalisirend, später schlägt sich der ganze Eisengehalt in Gestalt von Ockerflocken nieder.

Zu Reagentien verhält sich das Wasser also:

Blaues Lackmuspapier wird sofort im Wasser geröthet, beim Liegen an der Luft wird das Papier wieder blau.

Curcumapapier erleidet beim Eintauchen in das Wasser keine Veränderung, beim Liegen an der Luft tritt starke Bräunung ein.

Salzsäure bewirkt relativ starkes Aufbrausen.

Ammoniak bewirkt sofort keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber schwache Trübung.

Chlorbarium erzeugt in dem mit Salzsäure angesezerten Wasser nach einiger Zeit weisse Trübung.

¹⁾ Meine Zeitschr. für analyt. Chem. I, 178.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angestäuerter Wasser einen dicken weissen Niederschlag.

Okalssaures Ammon bewirkt einen nur schwachen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Gerbsäure färbt sehr bald schwach rothviolet, allmählich wird die Flüssigkeit dunkler.

Gallussäure bewirkt bald blauviolette, allmählich dunkler werdende Färbung.

Mit Jodkalium, Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure versetzt, verändert sich das Wasser nicht und enthält somit keine salpetrigsauren Salze.

Bleipapier in eine grosse halbgefüllte Flasche eingehängt, zeigte nach einer Stunde nur eine ganz geringe Bräunung.

Die qualitative Analyse des Wassers wurde nach meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse 14. Aufl. § 211 ff. ausgeführt. Sie ergab die folgenden Bestandtheile, von welcher diejenigen, welche ihrer geringen Menge halber nicht quantitativ bestimmt werden konnten, eingeklammert sind.

Basen:	Säuren und Halogene:
Natron	Kohlensäure
Kali	Schwefelsäure
Lithion	Phosphorsäure
Kalk	Kieseläsäure
Baryt	(Borsäure)
(Strontian)	(Salpetersäure)
Magnesia	Chlor
(Thonerde)	Brom
Eisenoxydul	Jod
Manganoxydul	(Schwefelwasserstoff).

Indifferente Bestandtheile: (Stickgas).

Das Gas, welches sich aus dem Wasser der Quelle entbindet oder in derselben frei aufsteigt, ist fast reines

Kohlensäure. 140 Kubikcentimeter lassen nur 1,5 Kubikcentimeter durch Kalilauge unabsorbirbaren Rückstand.

Das zur quantitativen Bestimmung aller Bestandtheile mit Ausnahme der Kohlensäure bestimzte Wasser wurde am 23. Juli 1875 mittelst der an der Quelle vorhandenen Pumpe entnommen, sofort in Glasflaschen filtrirt, diese mit eingeriebenen Stopfen verschlossen und nach Wiesbaden transportirt. Bei der Analyse befolgte ich im Wesentlichen die Methode, welche ich in meiner Anleitung zur quantitiven Analyse 5. Aufl. § 206 ff. beschrieben habe.

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde nach der von mir seit längerer Zeit erprobten Methode¹⁾) ausgeführt und das erforderliche Wasser dem Brunnenschachte direct entnommen.

In Betreff der Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analysen verweise ich auf das von mir erschienene Schriftchen: Analyse der Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel, Wiesbaden C. W. Kreidels Verlag 1876, und mache nur in Betreff der Lithion-bestimmung eine Ausnahme, und zwar im Hinblick auf die unten anzuführenden, ganz unglaublichen Resultate Vohls, nach dessen Angaben die Quelle 115- beziehungsweise 63 mal so viel doppelt kohlensaures Lithion enthalten soll, als meine Analyse ergab.

- Bestimmung des Lithions.

a) 31807,0 Grm. Wasser wurden durch Eindampfen ziemlich stark concentrirt, der Niederschlag abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis Proben des Niederschlages bei spectral-analytischer Prüfung keine Lithion-reaction mehr gaben. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, fast zur Trockne verdampft und die noch feuchte Salzmasse mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether erschöpft. Die Lösung liess man verdunsten und schied durch nochmalige Behandlung des Rückstandes mit Aetheralkohol einen weiteren Anteil

¹⁾ Meine Anleit. zur quantit. Analyse 8. Aufl. S. 487 und S. 449

Chlornatrium ab. Ich bemerke ausdrücklich, dass dieser wie auch der erste Salzrückstand so lange mit Aetheralkohol ausgewaschen wurde, bis sie — spectralanalytisch geprüft — nicht die geringste Lithionreaction mehr zeigten.

Der durch Verdunsten der Aetheralkohollösung erhaltenen Rückstand wurde in einer Platinschale in Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz von etwas Eisenchlorid mit reiner Kalkmilch gekocht und so die Hauptmenge der in die Wasserlösung übergegangenen Magnesia abgeschieden. Auch dieser Niederschlag, wie überhaupt alle bei der Lithionbestimmung abgeschiedenen, wurden erst als lithionfrei betrachtet, wenn sie keine Spur eines Lithionspektrums mehr lieferten. — Die von der abgeschiedenen Magnesia getrennte Lösung wurde durch oxalsaures Ammon von Kalk befreit, der abgeschiedene oxalsaurer Kalk ge-glüht, in Salzsäure gelöst und die Lösung nochmals — nach Ammonzusatz — mit oxalsaurem Ammon gefällt, so dass die abgeschiedene Kalkfüllung ganz lithionfrei wurde. Nach Entfernung der Ammonsalze, Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure und Eindampfen im Wasserbade schied man zunächst eine noch vorhandene kleine Menge Magnesia mittelst Quecksilberoxyds ab und bestimmte dann das Lithion genau nach der in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. § 100 angegebenen Methode als basisch phosphorsaures Lithion. Dasselbe gab ein reines Lithiumspektrum. Die Spuren Kieselstreu, welche beim Auflösen in Salzsäure blieben, wurden abgezogen. Die verdünnte Lösung blieb, mit Ammon alkalisch gemacht, klar. Man erhielt 0,0701 Grm., entsprechend Lithion

0,0008557 p. M.

b) 30100,0 Grm. Wasser lieferten
ferner 0,0657 Grm. basisch phosphor-
saures Lithion. entsprechend Lithion . 0,0008474 ,
Mittel 0,0008516 p. M.

Die Resultate der Analysen gebe ich in den beiden folgenden

70 Fresenius: Analyse der Mineralquelle
Zusammenstellungen.

In dem Birresborner Mineralwasser sind in 1000 Gewichtstheilen enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

a) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlensaures Natron	2,015684 p. M.
Kohlensaures Lithion	0,002099 "
Kohlensaures Kalk	0,189575 "
Kohlensaurer Baryt mit etwas kohlensaurem Strontian	0,000126 "
Kohlensaure Magnesia	0,717198 "
Kohlensaures Eisenoxydul	0,025459 "
Kohlensaures Manganoxydul	0,000488 "
Schwefelsaures Kali	0,052091 "
Schwefelsaures Natron	0,185926 "
Chlornatrium	0,357620 "
Bromnatrium	0,000863 "
Jodnatrium	0,000005 "
Phosphorsaures Natron	0,000228 "
Kiesel säure	0,024582 "

Summe der festen Bestandtheile 3,521889 p. M.

Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	1,306252 "
Kohlensäure, völlig freie	2,383967 "

Summe aller Bestandtheile 7,161558 p. M.

b. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Thonerde-Verbindungen, geringe Spuren.

Borsaures Natron, Spuren.

Salpetersaures Natron, geringe Spuren.

Schwefelwasserstoff, sehr geringe Spuren.

Stickgas, geringe Menge.

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

a. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Doppelt kohlensaures Natron	2,851681 p. M.
" " Lithion	0,003346 "
" kohlensaurer Kalk	0,272988 "

Doppelt kohlensaurer Baryt mit etwas Strontian . . .	0,000154 p. M.
" kohlensaure Magnesia	1,092873 " "
" kohlensaures Eisenoxydul	0,035116 " "
" Manganoxydul	0,000688 " "
Schwefelsaures Kali	0,052091 " "
" Natron	0,185926 " "
Chlornatrium	0,857620 " "
Bromnatrium	0,000369 " "
Jodnatrium	0,000005 " "
Phosphorsaures Natron	0,000228 " "
Kiesel säure	0,024632 " "
Summe	4,827591 p. M.
Kohlensäure, völlig frei	2,888967 " "
Summe aller Bestandtheile	7,161558 p. M.

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Siehe a.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

die völlig freie Kohlensäure in 1000 Cc. Wasser 1287,1 Co.
die freie und halbggebundene Kohlensäure . . . 1929,5 "

D. Vergleichung der Resultate der neuen Analyse mit denen früherer Analysen.

Das Birresborner Mineralwasser ist bereits wiederholt analysirt worden, so von Monheim, von Kreisphysikus Schmitz und Apotheker Vehling zu Hillesheim und in neuester Zeit von Vohl.

Ich vergleiche zunächst die neue Analyse mit den älteren und gehe dann zu einer Besprechung der von Vohl erhaltenen Zahlen über.

Wie begreiflich hat die Vergleichung einer neuen Analyse mit älteren grosses Interesse. Bietet sie doch das Mittel, festzustellen, ob ein Mineralwasser sich im Laufe einer längeren Zeit gleich geblieben ist, oder ob und in welcher Weise es sich verändert hat. Anwendbar erscheint jedoch dieses Mittel in der That nur, wenn die älteren Analysen eben so zuverlässig sind als die neue. In der

Regel ist dies aber nicht der Fall, weil die analytische Chemie in den letzten Jahrzehnten ausserordentliche Fortschritte gemacht hat, — und so lässt sich denn auch fest behaupten, dass die älteren Analysen, wenigstens in Betreff mancher Bestandtheile, nicht richtig sein können. Ich sage dies namentlich im Hinblick auf den Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul, der nach Schmitz und Vehling in 1000 Theilen 0,21100, nach Monheim 0,08078 Thile beträgt. So hohe Gehalte an kohlensaurem Eisenoxydul kommen aber selbst in den daran reichsten Quellen überhaupt nicht vor; zeigt doch der Stahlbrunnen in Schwabach nur 0,060783, die Trinkquelle zu Pyrmont nur 0,055878, die Trinkquelle zu Driburg nur 0,058946.

Ich verzichte daher auf eine eingehendere Vergleichung der älteren Analysen mit der neuen, zumal mir die Originalzahlen jener nicht bekannt sind, und erwähne nur, dass der Gehalt an kohlensaurem Natron bei den älteren Analysen nur um ein Weniges geringer ist, als bei der neuen Analyse, nämlich 1,87500 p. M. bei Schmitz und Vehling und 1,74349 bei Monheim gegen 2,015634 bei der neuen Analyse. Im Gehalt an kohlensaurem Kalk, an schwefelsaurem Natron und an Chlornatrium stimmt die Schmitz-Vehling'sche Analyse mit der Monheim'schen sehr auffallend, d. h. bis auf die letzten Decimalen überein. Betrachtet man die Zahlen als richtig, so würde daraus folgen, dass jetzt das Birresborner Wasser reicher an kohlensaurem Kalk (0,189575 p. M. gegen 0,04400 p. M.), ärmer an schwefelsauren Alkalien (0,185926 p. M. schwefelsaures Natron und 0,052091 schwefelsaures Kali gegen 0,97200 schwefelsaures Natron), und gleichfalls ärmer an Kochsalz sei (0,857620 p. M. gegen 0,78400 p. M.). Im Gehalte an kohlensaurer Magnesia stimmen die älteren Analysen fast überein, und lässt man die Zahlen gelten, so würde an diesem Bestandtheil die Quelle jetzt mehr als doppelt so reich sein wie früher (0,717198 p. M. gegen 0,34700 beziehungsweise 0,83997 p. M. früher).

Was die Vohl'schen Analysen betrifft, so ist die eine, welche in den Berichten der chemischen Gesell-

schaft zu Berlin, 8. Jahrg. S. 612 veröffentlicht ist, vor der Reinigung des Brunnens, eine zweite, ebendaselbst 9. Jahrg. S. 20, nach der Brunnenreinigung und Beseitigung der süßen Wasser mit am 8. Juli 1875 der Quelle entnommenem Wasser ausgeführt, während das zu meiner Analyse verwandte Wasser am 23. Juli 1875 der Quelle entnommen wurde.

Die Ergebnisse der beiden Vohl'schen Analysen weichen in höchst auffallender Weise von einander ab, so ergab z. B.

Das Wasser vor d. Brunnen-	Das Wasser nach d. Brunnen-
Reinigung und Beseitigung	Reinigung und Beseitigung
d. süßen Wasser in 1000 Th.	d. süßen Wasser in 1000 Th.

Doppelt kohlensaures Natron .	1,28090	1,96761
" Lithion .	0,38016	0,20988
" kohlensaure Magnesia .	0,98500	0,91198
" kohlensauren Kalk .	0,17380	0,92680
" kohlens. Eisenoxydul .	0,02644	0,00242
Chlornatrium	0,08488	0,25487
Bromnatrium	0,00026	0,00081
Jodnatrium	0,00014	0,00016

Ich musste diese Ergebnisse auffallend nennen, weil darin erstens ein so ermorner Lithiongehalt aufgeführt ist, wie er in Mineralquellen nie je auch nur annähernd gefunden worden ist, — weil zweitens der Lithiongehalt nach der Brunnenreinigung und Beseitigung fremder Wasser im Verhältniss 0,88:0,21 abnahm, während der an doppelt kohlensaurem Natron im Verhältniss 1,28:1,96 stieg, — weil drittens nach der Reinigung der Gehalt an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul im Verhältniss 0,0264:0,0024 abnahm, während der an den Bicarbonaten der alkalischen Erden sich annähernd gleich blieb, und weil endlich der Gehalt an Chlornatrium in Folge der Reinigung im Verhältniss 0,084:0,254 zunahm, während die Gehalte an Brom- und Jodnatrium sich kaum erhöhten.

Da ich die Originalzahlen der Vohl'schen Analysen nicht in Händen habe, so bin ich nicht in der Lage, auf eine Beurtheilung derselben näher einzugehen; außerdem fehlt dazu hier jede Veranlassung, da sich aus einer Vergleichung der Vohl'schen Analysen mit der meinigen ein

Schluss auf die Constanz oder Veränderlichkeit des Birresborner Mineralwassers in längeren Zeiträumen doch nicht würde ziehen lassen.

Unter diesen Umständen muss ich behaupten, dass es zur Entscheidung der Frage, ob sich der Gehalt der Birresborner Mineralquelle an gelösten Bestandtheilen im Laufe der Zeit geändert habe oder nicht, zur Zeit noch an genügend zuverlässigem Material fehlt. Jedenfalls ist aber zu constatiren, dass der Gehalt der für die Birresborner Quelle wichtigsten Bestandtheile, nämlich an doppelt-kohlensaurem Natron und doppelt-kohlensaurer Magnesia nie so hoch gefunden worden ist, als ihn die neue Analyse ergeben hat.

E. Charakter des Birresborner Mineralwassers und Vergleichung desselben mit anderen Mineralwassern.

Das Birresborner Mineralwasser erscheint als ein an freier Kohlensäure reicher, an doppelt-kohlensaurem Natron sehr reicher alkalischer Säuerling, welcher durch einen relativ hohen Gehalt an doppelt-kohlensaurer Magnesia und einen mässigen Gehalt an doppelt-kohlensaurem Eisenoxydul, bei erheblichem Gehalt an Chlornatrium und zurücktretendem Gehalt an schwefelsauren Alkalien und kohlensaurem Kalk ausgezeichnet ist.

Das Wasser dürfte, nachdem durch die Neufassung der Quelle jede Verunreinigung desselben durch fremde Wasser ausgeschlossen ist, bald sowohl wegen seines erfrischenden und angenehmen Geschmackes als Luxuswasser, wie auch wegen der Art und Menge der in ihm gelösten Bestandtheile als diätetisches Mittel und als Heilmittel viele Freunde und grossen Anklang finden.

Ich gebe auf beifolgender Tabelle eine vergleichende Zusammenstellung der Bestandtheile des Birresborner Wassers mit dem der drei bekannten alkalischen Säuerlinge des Lahngebietes, dem Niederselterser, Fachinger und Geilnauer Wasser, wie auch mit dem Wasser des Heilbrunnens bei Tönnisstein im Brohlthale, und zwar ohne

bei Birresborn in der Eifel.

75

Bestandtheile in 1000 Gewichtstheilen Wasser.

	Birresborn	Niedersalzans	Fachingen	Geilnau	Heilbrunn
Doppelkohlensäure Natron	2,851681	1,286611	3,5758608	1,060190	2,175446
" " Lithion	0,003846	0,004990	0,007246	Spur	0,006223
" " Ammon	—	0,006840	0,001879	0,001295	0,007777
" " kohlensaurer Kalk	0,273989	0,448846	0,625230	0,480452	0,551116
" " Baryt	0,000154	0,000204	0,000301	0,000193	0,000038
" " Strontian	—	0,002890	0,004031	Spur	0,00007
" " Kohlensäure Magnesia	1,092873	0,368100	0,577024	0,836055	1,83697
" " Kohlensäure Eisenoxydul	0,035116	0,034179	0,035219	0,038305	0,038448
" " Mangansoxydul	0,000669	0,000760	0,008770	0,004626	0,004643
Boräures Natron	Spur	0,000814	Spur	Spur	Spur
Schwefelsäure Kali	0,052691	0,048900	0,047854	0,017628	0,039990
" " Natron	—	—	—	0,008532	0,14763
Chlorkalium	—	0,017680	0,039764	—	—
Chlornatrium	0,857620	2,39210	0,611975	0,0398151	1,41468
Bromnatrum	0,003983	0,003903	0,000845	—	0,000080
Jodnatrum	0,006005	0,000088	0,0000088	—	0,000001
Phosphorsäure Natron	0,000228	0,000230	Spur	0,000372	0,000116
Silpetersäure Natron	Spur	0,008110	0,000963	Spur	0,000446
Phosphorsäure Thonade	Spur	0,000480	Spur	Spur	0,000118
Kieselsäure	0,024532	0,021250	0,025499	0,024741	0,02741
Suspendite Gekleßtrocken	—	0,001561	—	—	—
Summe	4,827191 2,333867	4,437385 2,235498	5,655149 1,780263	2,044239 2,786551	6,498116 2,389334 Spur geringe Menge geringe Menge
Kohlensäure, völlig freie	—	—	—	—	—
Stickgas	—	—	—	—	—

76 Fresenius: Analyse d. Mineralquelle bei Birresborn.

Ausnahme nach meinen eigenen Analysen. Man wird daraus die Uebereinstimmung wie den Unterschied der einzelnen Quellen leicht erkennen.

Aus der Zusammenstellung ersieht man, dass das Birresborner Wasser an doppeltkohlensaurem Natron das Geilnauer und Selterser Wasser sehr bedeutend, das Heilbrunnenswasser um etwas übertrifft und sich dem Fachinger Wasser nähert. An doppeltkohlensaurem Kalk steht es den sämtlichen anderen Wassern nach, während es an doppeltkohlensaurer Magnesia die drei Wasser des Lahngebietes bedeutend übertrifft und sich dem daran ganz besonders reichen Wasser des Heilbrunnens nähert. Im Gehalte an doppeltkohlensaurem Eisenoxydul übertrifft es Selters und Fachingen bedeutend und steht zwischen dem Heilbrunner und Geilnauer Wasser, sich letzterem sehr nähernd. Der Gehalt an schwefelsauren Alkalien ist in den sämtlichen Wassern gering. Im Chlornatriumgehalte übertrifft Birresborn Geilnau bedeutend, bleibt aber hinter Fachingen, mehr noch hinter dem Heilbrunn und weit hinter dem daran besonders reichen Selters zurück. Im Gehalt an freier Kohlensäure übertrifft es Fachingen und Selters, kommt fast ganz dem Heilbrunn gleich, erreicht aber nicht Geilnau.

Man erkennt sonach, dass das Birresborner Wasser mit vollem Rechte mit dem der angeführten anderen Quellen verglichen werden darf. Es ist nicht minder reich und dabei so eigenthümlich zusammengesetzt, dass es die angeführten geschätzten Quellen ergänzt, aber von keiner derselben auf die Seite gedrängt wird.

F. Versendung.

Das Birresborner Wasser wird in Krügen und Flaschen versandt. Es hält sich lange und gut. Zwei seit dem Juli 1875 gefüllte Flaschen zeigten beim Oeffnen am 20. Januar 1876 keinen Geruch. Das Wasser war, abgesehen von einem mässigen Niederschlag von Ockerflock-

chen, welche sich auf dem Boden der Flasche abgesetzt hatten, klar und von angenehmem, reinem und erfrischendem Geschmack. Auf die Ockerfleckchen in gelagertem Birresborner Wasser mache ich besonders aufmerksam, da sie in einer Flasche oder einem Krug, welche längere Zeit aufbewahrt worden sind, mit Nothwendigkeit vorhanden sein müssen, also nicht etwa als Zeichen mangelhafter Füllung betrachtet werden dürfen.

Ueber Isoäpfelsäure;

von

Max Schmoeger.

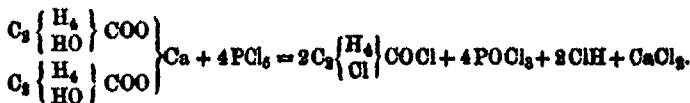
Durch Wichelhaus kennen wir eine der gewöhnlichen Bernsteinsäure isomere Säure, die Isobernsteinsäure. Es lässt sich annehmen, dass, wenn es gelingt, ein Wasserstoffatom in derselben durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, man eine Äpfelsäure bekommt, welche der gewöhnlichen Äpfelsäure isomer ist und zu dieser wahrscheinlich in demselben Verhältniss steht, wie die Isobernsteinsäure zur gewöhnlichen Bernsteinsäure.

Das ganze Verhalten der Isobernsteinsäure, vor Allem ihr Zerfallen beim Erhitzen in Propionsäure und Kohlensäure ist Grund, sie als carboxylirte Propionsäure aufzufassen. Die ihr entsprechende Oxsäure würde demnach eine carboxylirte Gährungsmilchsäure sein. Eine also anzuschiedende Äpfelsäure war bis jetzt noch nicht bekannt.

Auf Veranlassung des Herrn Geheimrath Kolbe beschäftigte ich mich mit Untersuchungen über Isobernsteinsäure und, durch obige Betrachtungen veranlasst, versuchte ich durch Bromirung der Isobernsteinsäure und Ersetzen des eingetretenen Atoms Br durch OH die Isoäpfelsäure zu erhalten. Der Erfolg hat diese Vermuthungen bestätigt. Leider bin ich durch die Uebernahme anderer Verpflichtungen nicht in der Lage, die Untersuchung voll

ständig zum Abschluss zu bringen und ich theile deshalb in Nachfolgendem die bis jetzt erhaltenen Resultate mit.

Die nötige Isobernsteinsäure wurde aus Cyanpropionsäure dargestellt. Zu dem Zwecke wurden je 100 Gramm gut getrockneter milchsaurer Kalk mit dem doppelten Gewicht Fünfach-Chlorphosphor destillirt. Das Verhältniss des anzuwendenden milchsauren Kalks und Chlorphosphors kann man nach der Gleichung bemessen:



Auch die Hälfte jenes Chlorphosphors genügt. Ich konnte in der Ausbeute keinen wesentlichen Unterschied bemerken. Es ist zweckmässig, diese Substanzen, bevor man sie in die Retorte bringt, in einer Kältemischung abzukühlen, damit die Einwirkung nicht zu rasch beginnt und man Zeit erhält, sie mit einem Holzstabe genügend zu mischen.

Das Destillat, welches neben Chlorpropionylchlorid Phosphoroxychlorid enthält, wurde am aufsteigenden Kübler allmählich in absoluten Alkohol eingetragen, 12 Stunden stehen gelassen und dann in viel Wasser gebracht. Der Chlorpropionsäureäther scheidet sich hierbei braun gefärbt ab. Derselbe wird durch Schütteln mit Wasser ausgewaschen und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Der so erhaltene Aether ist fast ganz farblos und wurde, ohne weiter rectificirt zu werden, zur Darstellung der Cyanpropionsäure verwendet.

Zur Ueberführung des Chlorpropionsäureäthers in Cyanpropionsäure wandte ich mit Vortheil nicht Cyan-kalium allein, sondern dasselbe mit Aetzkali vermischt, an. Ich bekam dadurch verhältnissmässig sehr gute Ausbeuten. Je 50 Gramm Chlorpropionsäureäther wurden in einer Retorte am aufsteigenden Kübler mit 40 Gramm Cyankalium und 20 Gramm Aetzkali, in 100—150 Cc. Wasser gelöst ($1\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 1\text{KOH} + 1,5\text{ KCy}$) unter häufigem Umschütteln auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt. Ein

Ueberschuss von Cyankalium schadet keineswegs, während ein solcher von Aetzkali vermieden werden muss. Man darf die wässrige Lösung nicht verdünnter anwenden, auch bekam ich nur mit frisch aus Ferrocyanikalium (ohne Zusatz von kohlensaurem Kali) bereitetem Cyankalium gute Ausbeuten an Isobernsteinsäure; das dem künstlichen Cyanikalium meist beigemischte cyansaure Kali scheint nachtheilig zu wirken.

Sobald die Aetherschicht verschwunden war, wurde das Erwärmten unterbrochen, die braun gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure das cyanpropionsaure Kali zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Ich erhielt so von 50 Gramm Chlorpropionsäureäther 20 bis 30 Gramm Cyanpropionsäure als braune syrupartige Masse.

Dieselbe wurde nun mit 3 Molekülen Aetzkali auf 1 Molekül Säure in nicht zu concentrirter wässriger Lösung gekocht (unter Erneuerung des verdampfenden Wassers), bis kein Ammoniak mehr entwich. Hierauf wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft, das isobernsteinsaure Kali mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Ich erhielt aus der angewandten Cyanpropionsäure etwa das gleiche Gewicht rohe Isobernsteinsäure, aus der man über die Hälfte reine Säure gewinnen kann.

Die so erhaltene Isobernsteinsäure ist durch eine braune schmierige Substanz verunreinigt, welche sublimirt mit Blei ein Salz zu bilden scheint und mit alkoholischem Platinchlorid einen amorphen Niederschlag giebt.

Um die Isobernsteinsäure zu reinigen, wurde sie durch Erwärmen mit kohlensaurem Blei in das schwer lösliche Bleisalz übergeführt. Das Erwärmen mit kohlensaurem Blei ist dem Fällen mit essigsaurem Blei vorzuziehen, da das isobernsteinsaure Blei sowohl in überschüssiger Bernsteinsäure, als auch namentlich leicht, wie schon Byk¹⁾ an-

¹⁾ Dies Journ. [2] 1, 21.

führt, in überschüssiger Bleizuckerlösung löslich ist. In der concentrirten Lösung der schmierigen Verunreinigung ist das Bleisalz ebenfalls nicht unlöslich, jedoch auf Zusatz von mehr Wasser oder besser verdünntem Alkohol scheidet sich das in Lösung gegangene Isobernsteinsäure Blei in ziemlicher Menge wieder ab. Das mit verdünntem Weingeist ausgewaschene Bleisalz wird in Wasser suspendirt und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelblei hält die Isobernsteinsäure fest zurück, und man muss lange und mit heißem Wasser auswaschen, um alle Isobernsteinsäure zu extrahiren.

Die so erhaltene Isobernsteinsäure ist ziemlich weiss und rein. Zum Zweck der Analyse wurde sie zweimal in's Bleisalz verwandelt und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Angewendet 0,7183 Substanz.

Gefunden	Gefunden	Berechnet
1,072 CO ₂	0,8384 H ₂ O	40,68 % C
= 0,2925 C	= 0,0876 H	6,08 % H
= 40,69 % C	= 5,25 % H	

Ich unternahm nun, die Isobernsteinsäure durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit zwei Atomen Brom auf ein Molekül Säure im zugeschmolzenen Rohre in die Monobromisobernsteinsäure überzuführen. Während aus der gewöhnlichen Bernsteinsäure sich nur schwierig Monobrombernsteinsäure erhalten lässt, gelingt dies, wie Byk¹⁾ gezeigt hat, bei der Isobernsteinsäure mit grosser Leichtigkeit.

Ich schmolz je 15 Gramm Isobernsteinsäure in etwa 100 Cc. Wasser gelöst mit 21 Gramm Brom, also etwa 1 Gramm im Ueberschuss, in eine Röhre ein und erhitze im Wasserbade. Nach dreistündigem Erhitzen war die Flüssigkeit in der Röhre entfärbt, oder als ich verdünntere Lösung anwandte, war die Bromschicht innerhalb derselben Zeit verschwunden, aber die Flüssigkeit noch, wahrscheinlich durch das überschüssige Brom, braun gefärbt. Dieses noch vorhandene freie Brom verschwand auch nach viel

¹⁾ Dies Journ. [2] 1, 27.

längerem Erhitzen nicht. Beim Oeffnen der Röhren entwich Bromwasserstoff.

Versucht man die so erhaltene Lösung der Monobromisobernsteinsäure zur Krystallisation einzudampfen, so erhält man sie zwar als leicht zerfließliche Krystallmasse, aber sobald die Lösung concentrirter wird, zersetzt sie sich theilweise unter Ausscheidung von Brom. Dies geschieht, selbst wenn man im Vacuum verdunstet, wobei aber die Monobromisobernsteinsäure in grossen Prismen auskristallisiert.

Um die vorhandene Bromwasserstoffsäure möglichst zu verjagen, wurde der Röhreninhalt unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes längere Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. In die so erhaltene Lösung der Monobromisobernsteinsäure wurde frisch gefälltes Silberoxyd im Ueberschuss eingetragen, gelinde erwärmt und vom Bromsilber abfiltrirt.

Das Silberoxyd wirkt sehr leicht auf die Monobromisobernsteinsäure ein, zu starkes Erwärmen muss vermieden werden, da sich das Silbersalz der sich bildenden Oxsäure bei starkem Erwärmen, wie es scheint, zersetzt (ich beobachtete in letzterem Falle die Ausscheidung von metallischem Silber aus der Lösung). Das in Lösung gegangene Silber wurde durch Schwefelwasserstoff ausgefällt; im Filtrat hatte ich eine durch schmierige Substanz unreinigte Säure, die ihrem Aussehen nach der Isobernsteinsäure ähnelte und sich als Isoäpfelsäure herausstellte.

Zur Reinigung wurde sie in's Bleisalz übergeführt. Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit essigsaurem Blei, so erhält man einen weissen voluminösen, schwer löslichen Niederschlag, ähnlich wie bei der Isobernsteinsäure. Während jedoch das isobernsteinsaure Blei in überschüssiger Bleizuckerlösung leicht löslich ist, ist dies bei dem Bleisalz der Isoäpfelsäure keineswegs der Fall. Es bildet sich hier bei vorhandenem überschüssigem essigsaurem Blei basisches Salz, welches ebenfalls schwer löslich ist. Durch Auflösen des isobernsteinsauren Bleies in heißem Wasser und Erkaltenlassen erhält man dasselbe

gut krystallisiert, das isoäpfelsaure Blei verhält sich nicht so, es bleibt amorph, wenigstens zeigt es unter dem Mikroskop keine deutliche Krystallisation. Vom Bleisalz der gewöhnlichen Äpfelsäure unterscheidet es sich vor Allem dadurch, dass es beim Erwärmen nicht unter Wasser schmilzt.

Beim Fällen wurden statt der wässrigen Lösungen weingeistige angewendet. Das so erhaltene ausgewaschene und bei 120° getrocknete Bleisalz wurde analysirt.

Angewendet 0,6511 Substanz.	Angewendet 0,7775 Substanz.
Gefunden.	Gefunden.
0,8392 CO ₂	0,0770 H ₂ O
= 0,0925 C	= 0,0085 H
= 14,21 % C	= 1,80 % H
Gefunden.	Gefunden.
0,6920 Pb SO ₄	0,4727 Pb
= 60,79 % Pb.	= 60,79 % Pb.

Die Formel des äpfelsauren Bleis C₄H₄PbO₅ verlangt:

14,16 % C
1,18 „ H
61,06 „ Pb.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Eindampfen erhält man die freie Säure krystallisiert, aber immer noch etwas gelblich gefärbt und brenzlich riechend. Es gelang mir nicht, sie vollständig von allen Beimengungen zu befreien. Dies zeigen auch die von der freien Säure gemachten Analysen. Die Säure wurde hierzu zwischen Fließpapier gepresst und bei etwa 60° getrocknet. Beim Erwärmen entwichen anfangs brenzlich riechende Dämpfe.

I.	II.
Angewendet 1,0557 Substanz.	Angewendet 0,7404 Substanz.
Gefunden.	Gefunden.
1,4116 CO ₂	0,4428 H ₂ O
= 0,385 C	= 0,049 H
= 86,45 % C	= 4,88 % H
Gefunden.	Gefunden.
0,9918 CO ₂	0,307 H ₂ O
= 0,3705 C	= 0,0341 H
= 86,59 % C	= 4,60 % H

III.

Angewendet
1,2918 Substanz.

Der Formel der Äpfelsäure
 $C_6H_8O_8$ entsprechen:

Gefunden. Gefunden.

1,7057 CO ₂	0,5392 H ₂ O	85,92 % C
= 0,4652 C	= 0,0888 H	4,48 „ H
= 86,01 % C	= 4,55 % H	

Die beiden ersten Analysen wurden von derselben Portion Säure gemacht, während die zur dritten Analyse dienende Säure besonders dargestellt worden war. Ich zweifle nicht, dass, wenn grössere Mengen zur Verfügung stehen, es gelingt, die Säure ganz rein zu erhalten.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ihre Krystallform scheint monoklin zu sein. Im Luftbade beginnt sie schon bei etwa 100° zu schmelzen und sich unter Gasentwicklung zu zersetzen. Im Exsiccator (über Chlorcalcium) fängt sie an sauer zu riechen. Was ihre Salze anbelangt, so gelang es mir nicht, ein solches krystallisiert zu erhalten; jedoch habe ich dieselben noch nicht genügend untersuchen können. Meist bekam ich eine glasige amorphe Masse. Auch das saure Kalksalz erhielt ich nur in dieser Gestalt, während dieses Salz von der gewöhnlichen Äpfelsäure schön krystallisiert. Die Eigenschaften des neutralen Kalksalzes können als leichtes Unterscheidungsmerkmal von der Isobernsteinsäure dienen. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Isobernsteinsäure mit Chlorcalcium und Ammoniak und erwärmt, bis das überschüssige Ammoniak entwichen ist, so fällt das in Wasser schwer lösliche Kalksalz der Isobernsteinsäure schön krystallinisch heraus. Die Isoäpfelsäure zeigt dies Verhalten nicht. — Endlich untersuchte ich noch die beim Erhitzen der Säure sich bildenden Zersetzungprodukte. Wenn sich die Isoäpfelsäure der Isobernsteinsäure analog verhält, so muss sie sich in Milchsäure und Kohlensäure spalten. Um dies zu entscheiden, erhitzte ich die Säure in einem Kölbochen im Oelbade bis auf 100°. Das sich bildende Gas wurde in Kalkwasser geleitet. Es entwickelt sich lebhaft Kohlensäure, so dass der niederfallende kohlen-

84 Wartha: Ueber den Einfluss des Druckes

sauere Kalk sich als doppelt kohlensaurer Kalk wieder löst und beim Erwärmen oder auf Zusatz von mehr Kalkwasser wieder herausfällt.

Es wurde so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Der schmierige Rückstand wurde mit kohlensaurem Zink gekocht, abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die Krystallform des sich ausscheidenden Zinksalzes ist vollständig identisch mit der des charakteristisch krystallisirenden gährungsmilchsauren Zinks. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz die des milchsauren Zinks.

Die normale Aepfelsäure bildet beim Erhitzen bekanntlich Fumarsäure und Maleinsäure, und es dürfte also wohl kaum noch zu bezweifeln sein, dass die von mir erhaltene Säure eine der gewöhnlichen Aepfelsäure isomere, der Isobernsteinsäure analoge Säure ist.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber den Einfluss des Druckes auf Verbrennungserscheinungen;¹⁾

von

Prof. Dr. V. Wartha.²⁾

Wir besitzen bis jetzt nur eine geringe Anzahl von Versuchen über den Einfluss des Druckes bei Verbrennungserscheinungen. 1817 äusserte sich Davy³⁾ in seiner

¹⁾ Diese Arbeit erschien im ersten Hefte des in ungarischer Sprache unter dem Titel „Müegyetsi lapok“ (Annalen des Polytechnikums) von den Professoren E. Hungady, J. König, St. Krusper, C. Szily, J. Sztooczek und V. Wartha herausgegebenen Journals-mathematisch-naturwissenschaftlichen Inhalts.

²⁾ Vom Verfasser eingesandt. (D. Red.)

³⁾ Philosophical Transactions 1817, S. 65.

Abhandlung über die Natur der Flamme folgendermassen: „Zwischen gewissen Grenzen übt weder die Verdünnung der atmosphärischen Luft, noch die Steigerung des Druckes einen Einfluss auf die Temperatur der Flamme. Es ist das ein Umstand von ungewöhnlicher Tragweite, dass das Verbrennen nur in jenen hohen und tiefen Schichten der Atmosphäre und unter denselben Bedingungen stattfindet, unter welchen der Mensch noch leben kann.“

An einer anderen Stelle bemerkt Davy¹⁾: „Die Intensität des Glanzes der Flamme wächst in dem Maasse, als die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft zu-, und fällt in dem Maasse, als diese abnimmt.“ 1841 bemerkte der französische Ingenieur Triger²⁾, als er auf einer der Sandinseln der Loire mit einer pneumatischen Fundamentlegung beschäftigt war, dass eine gewöhnliche Kerze in einer eisernen Röhre von 3—5 Schuh Durchmesser unter dem Druck von 3 Atmosphären, viel schneller verbrenne, als in gewöhnlicher Luft. Er sah sich durch diesen Umstand veranlasst, nur solche Kerzen zu verwenden, deren Docht nicht aus Baumwolle, sondern aus Flachs bestand, denn von jener verbrannte in jeder Viertelstunde eine ganze Kerze und entwickelte überdies einen unausstehlichen Qualm.³⁾

J. le Conte⁴⁾ in seiner Abhandlung „der Einfluss des Sonnenlichtes auf das Verbrennen“ sagt: der Verlauf des Verbrennens wird verzögert durch Verdünnung und beschleunigt durch die Verdichtung der umgebenden Luft. Er führt aber zur Erhärtung dieser Behauptung keine Versuche an, sondern stellt die Sache als a priori unsachfechtbar hin.

Im Herbst des Jahres 1859 stellte Dr. E. Frankland⁵⁾ im Vereine mit Dr. Tyndall in dieser Richtung Versuche an. Das Augenmerk dieser beiden Gelehrten

¹⁾ Philosophical Transactions 1817, S. 75.

²⁾ Ann. ch. phys. [8] 8, 234 (1841).

³⁾ Citirt nach Frankland. Philosoph. Transact. 151, 629.

⁴⁾ Silliman's Journ. of science and arts [2] 24, 317.

⁵⁾ Philosophical Transactions 151, 639.

war vorweg darauf gerichtet, zu bestimmen, wie viel Brennstoff einer Kerze in einem gegebenen Zeitraume unter verschiedenem Luftdruck consumirt wird. Zu diesem Zwecke bestiegen sie den Montblanc und verbrannten auf einer Höhe von 14000 Fuss in einem geschützten Zelte bei einer Temperatur von $0,5^{\circ}$ 6 Stück Stearinkerzen, deren Consum unten im Thale von Chamouny bereits festgestellt war. Das Ergebniss war folgendes:

Chamouny.		Montblanc.		Differenz.
	Barometerstand 26,4".	Temperatur $21,5^{\circ}$.	Temperatur $0,5^{\circ}$.	
	Consum in einer Stunde.	Consum per Stunde.	in Prozenten.	
I.	9,2 Gramme	8,7 Gramme		5,4
II.	9,9 "	9,5 "		5,0
III.	9,2 "	9,2 "		0,0
IV.	10,4 "	9,8 "		15,8
V.	9,5 "	9,8 "		2,1
VI.	9,2 "	9,0 "		2,1

Als Durchschnitteconsum (mit Ausschluss von IV, wo, wie Frankland selbst bemerkt, irgend ein Fehler geschehen sein muss) ergiebt sich also für Chamouny 9,4

" Montblanc 9,2

Aus diesem Versuche zieht Frankland den Schluss, dass der Luftdruck auf den Verbrauch von Stearin keinen Einfluss auszuüben vermag. Indess theilt er selbst einen anderen Versuch mit, bei welchem eine Spermacetkerze unter dem Druck von 28,7 englischen Zollen 7,85, unter 9 Zoll Druck aber 9,1 Grm. stündlich verbrauchte. Frankland erklärt aber diesen Versuch als nicht befriedigend und legt ihm weiter kein Gewicht bei. Frankland theilt in der erwähnten Abhandlung noch andere Versuche mit, welche sich auf die Bestimmung von Leuchtkraft und auf den Grad des Verbrennens oder auf die Verbrennungsprodukte beziehen. Die Ergebnisse fasst er in folgenden Punkten zusammen:

- I. Die Grösse des Verbrauchs an Brennstoff einer Kerze und dergleichen hängt in wahrnehmbarer Weise nicht mit dem Drucke des Mediums zusammen, in welchem die Verbrennung stattfindet.

- II. Es bestätigt die Behauptung Davy's, dass innerhalb gewisser Grenzen der Dichtigkeitszustand der Luft keinen wahrnehmbaren Einfluss ausübt auf die Temperatur der Flamme.
- III. Der Glanz der Flamme hängt von dem Drucke des Mediums ab, und zwar so, dass die Leuchtkraft mit der Abnahme des Druckes in geradem Verhältnisse steht.
- IV. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass in der verdünnten Luft die Sauerstoffatome leichter beweglich werden und daher auch leichter in das Innere der Flamme einzudringen vermögen.
- V. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Verbrennung eine um so vollständigere, je dünner das umgebende Mittel ist.

Im Herbst des vorigen Jahres ward mir durch die freundliche Zuvorkommenheit der Bauunternehmung der Budapester Verbindungsbrücken die seltene Gelegenheit, das Verhalten der Verbrennungsgeschwindigkeit einer Stearinkerze im grösseren Luftdruck, nämlich in dem eisernen Caisson, welcher zu dem Zwecke des Pfeilerbaues in das Donaubett versenkten war, zu erproben.

Zuerst verbrannte ich 6 Stück genau abgewogene Stearinkerzen in freier Luft, indem ich in abgemessenen Zeiträumen den Gewichteverlust bestimmte; dann wiederholte ich den Versuch im Innern des Caissons unter einem Druck von 1,95 Atmosphären, und bestimmte auch hier die Gewichtsdifferenz.

In Bezug auf die in verdichteter Luft wahrgenommenen Erscheinungen berichtet der Staatsingenieur Herr Eugen von Szily, welcher die Güte hatte, eine Stunde lang im Caisson zu verweilen, dass die Kerzen mit einer 9—10, ja 12 Centimeter langen Flamme brannten und viel Rauch entwickelten. Die Leuchtkraft verminderte sich, wobei die Flamme eine gelblich rothe Farbe annahm. Die numerischen Resultate der Versuche sind folgende:

Laufende Zahl.	Gewicht der Kerze von dem Versuche A.	Gew. der Kerze bei Letzter Brennen bei 1,50 Lunder. B.	Stündliche Abnahme A-B.	Gew. d. Kerze nach letzter Brennen in freier Luft Temp. 18° C.	B-C.	(B-C) - (A-B).	Länge der Flamme im Ofenraum.	Länge der Flamme in freier Luft von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde.	Consum im Ofenraum und im Freien nach % eingeschränkt.					
									Gramm.	10—12 Centimeter.	5	5,5	5,5	17,4
1	86,14	78,28	7,86	68,76	9,52	1,66								
2	95,98	86,57	8,81	76,57	9,94	1,13								
3	102,45	94,46	7,99	85,28	9,48	1,19								
4	98,65	89,48	9,22	80,09	9,84	0,12								
5	95,44	86,78	8,71	76,25	10,48	1,77								
6	97,09	87,98	9,11	77,28	10,70	1,59								

Bei der dritten Kerze wiederholte ich den Versuch und fand an stündlichem Consum anstatt 9,48 blos 9,40 Gramm.

Aus diesen Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die im 1. Punkte enthaltenen Resultate von Frankland in ihrer ganzen Ausdehnung unmöglich richtig sein können. Diese Behauptung wird nicht blos durch meine Versuche, sondern auch durch die Erfahrung, welche Frankland selbst an der Spermacetkerze gemacht hat, gerechtfertigt, und wir können im Allgemeinen sagen, dass der Verbrennungsconsum einer jeden Kerze, oder derselben ähnlichen Brennvorrichtung entschieden von dem Drucke abhängt, unter welchem die Verbrennung stattfindet. Je dünner das Medium, in welchem die Kerze brennt, desto grösser ist der stündliche Verbrauch an Brennstoff und umgekehrt. Nach der ersten Tabelle betrug der Verbrauch bei der ersten Kerze 17,4%, während bei dem Versuche Frankland's unter dem Druck von 9" um 13,8% mehr verbraucht wurde als unter einem Drucke von 28,7".

Die von Frankland auf dem Montblanc und in Chamonix gemachten Versuche berechtigen blos zu der Schlussfolgerung, dass die von ihm gewählte Höhe oder Differenz

des Luftdrucks nicht genügt, um den Unterschied des Consums bei grösseren Höhendifferenzen anschaulich zu machen. Nach meiner Ansicht lässt sich der ganze Vorgang in Folgendem erklären. Jede chemische Verbindung erleidet unter einem gewissen Wärmegegrad und unter einem gewissen Luftdruck eine Dissociation. Diese Dissociations-temperatur ist eine Function des Druckes. Wenn also der Druck sich verändert, so muss nothwendigerweise auch der Wärmegegrad ein anderer werden, bei welchem die Dissociation eintreten kann. Es ist bekannt, dass viele organische Körper, unter gewöhnlichem Luftdruck der Destillation unterworfen, in ihre Grundstoffe zerlegt werden, während dieselben Körper in verdünnter Luft oder im luftleeren Raume auch ohne Zersetzung in Gasform übergehen. Es ist kaum nöthig, dass ich an das von A. W. Hoffmann angegebene Verfahren erinnere, die Dampfdichte zu bestimmen, mittelst dessen es ihm gelang, die Dampfdichte des Tolidins (Siedepunkt 196°) und des Naphtalins (Siedepunkt 218°) bei einer Temperatur von 185° in der Toricelli'schen Leere festzustellen. Wie aus dem weiter unten folgenden Versuche ersichtlich, gelang es mir, eine Stearinkerze unter einem Druck von 90 Mm. längere Zeit brennend zu erhalten.

Die Flamme vergrösserte sich, nahm eine grünlich blaue Farbe an, enthielt aber keine Spur von Russ, während wir andererseits sehen, dass dieselbe im Innern des Caissons, bei 2 Atmosphären Druck und reichlichem Oxygen-vorrath, beträchtliche Mengen von Russ absetzt. Im ersten Falle zeigte sich keine Spur von Dissociation des Kohlenwasserstoffs, wo hingegen im zweiten Falle die Dissociation in so hohem Grade stattfand, dass selbst der Sauerstoff der coimprimirten Luft nicht hinreichte, den ausgeschiedenen Kohlenstoff zu verbrennen.

Währen die Kerze bei 90 Mm. Druck unter dem Recipienten der Luftpumpe mit farbloser Flamme brennt, verflüchtigen sich die Zersetzungspprodukte am Dochtende viel leichter und schneller, als da, wo dieselben einem Drucke von 2 Atmosphären ausgesetzt sind. In letzterem

Falle werden sie grössttentheils in Sumpfgas und reine Kohle zerlegt.

Die Alkoholflamme, welche unter gewöhnlichem Drucke kaum sichtbar ist, entwickelt unter einem Druck von 18 bis 19 Atmosphären einen strahlenden Glanz, wie Cailletet¹⁾ in seinen Versuchen gezeigt hat.

Auch an dem von diesem Forscher angewendeten Apparate hat sich meine im Caisson gemachte Wahrnehmung bestätigt. Bei steigendem Drucke bemerkte Cailletet, dass der untere Theil der blauen Flamme lebhaft leuchtet, dabei aber russiger Qualm in solcher Menge sich entwickelt, dass die Hähne des Apparates sich verstopfen. Hier ist ebenfalls die Dissociation die Ursache; denn wie Cailletet dargethan hat, vermochte dieselbe Luft, welche im comprimirten Zustande nur ein Verbrennen mit dunkelrother und Russ entwickelnder Flamme ermöglichte, bei normalem Drucke eine andere Kerze vollkommen schön brennend zu erhalten.

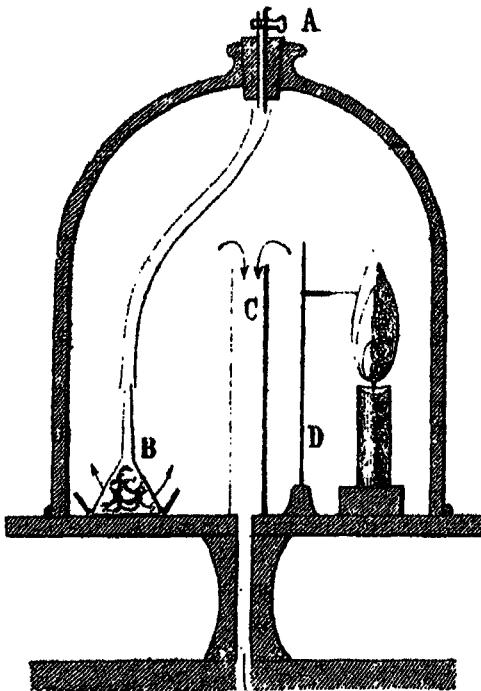
Was nun die Ursache der Erscheinung betrifft, dass eine Flamme unter grösserem Druck, also indem sie weniger Brennstoff consumirt, mehr Rauch entwickelt, als wenn sie in verdünnter Luft selbst farblos brennt, so muss man erwägen, dass unter dem gegebenen Verhältnisse die Gestalt der Flamme eine möglichst unvortheilhafte ist und dass kohlenstoffreiche Körper auch unter gewöhnlichen Umständen beim Verbrennen stark rauchen, wenn sonst wir nicht für reichlichen Luftzutritt vorsorgen. Der Argand'sche Brenner beweckt in seiner Construction eben auch blos die vollständige Verbrennung des kohlenstoffreichen Leuchtgases.

Um das äusserst interessante Verhalten einer unter dem Recipienten der Luftpumpe bei verdünnter Luft brennenden Stearinkerze zu beobachten, versuchte ich einen Apparat zu construiren, mit dem sich auch in den Vorlesungen das Experiment machen lässt. Figur I zeigt den Glassturz der Luftpumpe, der auf dem Teller luftdicht

¹⁾ Ann. ch. phys. [5] 6, 429.

aufsteht. Der Hahn A regulirt das Einströmen der Luft, welche überdies durch einen Kautschuckschlauch und einen mit Baumwolle ausgefüllten und mit einem feinen Metallnetz überzogenen Trichter B zu gehen gezwungen ist, bevor sie in den Glassturz gelangt. Dieses geschieht, um heftige Strömungen zu vermeiden, die Verbrennungsprodukte werden durch das Rohr C abgeleitet. Eine 2—3"

Figur I.



hohe Stearinkerze wird an einem Kork derart befestigt, dass der äussere Umfang der Flamme bei der grösstmöglichen Luftverdünnung einen auf dem Gestelle D befestigten Platindrath berührt.

Wenn wir nun die Pumpe in Thätigkeit setzen, so bemerken wir alsbald, dass die Leuchtkraft der Flamme ab-

92 Wartha: Einfluss d. Druckes auf Verbrennungsersch.

nimmt, die Flamme anschwillt und dass der innerste blaue Kegel in Gestalt einer Mütze, wie in Figur II, sich voll-

ständig von dem Dochte abtrennt. Bei einem Druck von 90 Mm. ist die Leuchtkraft ganz geschwunden, und die Flamme, welche jetzt den dreifachen Umfang angenommen hat, scheint nunmehr aus 3 Theilen zu bestehen. Der bläulich grüne innere Kegel (A) erscheint von einer violetten Hülle (B) und diese wieder von einem schwach violetten kaum sichtbaren Mantel (C) umschlossen. Dieser letztere ist beim Tageslichte kaum wahrzunehmen. Er kann aber dadurch sichtbar gemacht werden, dass wir an dem Ende des erwähnten Platin-drathes eine Lithion- oder eine Natronperle befestigen. Von Zeit zu Zeit bricht aus dem Innern der Flamme ein feiner Funkenregen hervor. Diese Eruptionen wiederholen sich am häu-

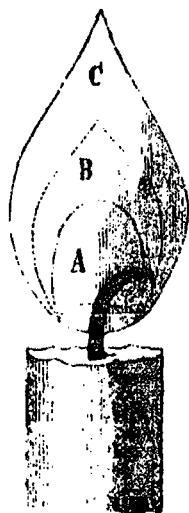
figsten bei der höchsten Luftverdünnung, nämlich bei 90 Mm. Druck.

Ich habe bei diesem Versuche die von E. S. Ritchie¹⁾ verbesserte Ventilluftpumpe benutzt. Weder mit der Wasserpumpe, noch mit der gewöhnlichen zweistufigen Luftpumpe wollte der Versuch gelingen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die im IV. Punkt angeführte Behauptung Frankland's, welcher gemäss die Abnahme der Leuchtkraft in verdünnter Luft auf der gesteigerten Beweglichkeit der Sauerstoffatome beruht, wenig Wahrscheinlichkeit hat. Die Ursache der Erscheinung liegt einfach in dem Umstände, dass in dem Maasse, als

¹⁾ Dingler, polyt. Journ. 190, 82. — Dieselbe war von den Mechanikern Meister und Kunz in Zürich mit grosser Präzision ausgeführt.

Figur II.



wir die Luft verdünnen, die Temperatur des Dissociationspunktes höher liegt, oder mit anderen Worten: Je geringer der Druck ist, unter welchem das Verbrennen stattfindet, desto weniger Verbrennungsprodukte können in Form von Russ ausgeschieden werden.

Zum Schlusse muss ich noch erwähnen, dass die von Triger in seiner Abhandlung eingangs angeführten Erfahrungen die Deutung zulassen, als sei die von ihm angewandte Unschlittkerze wegen der im Apparate herrschenden hohen Temperatur einfach zusammengeschmolzen, während Cailliet's und meine Versuche die Absondern grosser Russmengen constatiren. Die Behauptung von Le Conte, dass der Verbrennungsprocess durch Verdünnung der Luft verzögert und durch Steigerung des Druckes beschleunigt wird, ist nicht richtig; im Gegenteil bestätigen die angeführten Versuche die V. These Frankland's: dass die Verbrennung innerhalb gewisser Grenzen desto vollkommener vor sich geht, je dünner das umgebende Mittel ist.

Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure und Kohlensäure;

von

Dr. Hermann Ost.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass sich die Salicylsäure durch Erhitzen ihres Kalisalzes leicht in Paraoxybenzoësäure überführen lässt, dass dagegen das Natronsalz unter gleichen Umständen keine Paraoxybenzoësäure liefert. Ich war damals bei meinen Versuchen nicht über die Temperatur von 300° hinaus-

1) Dies Journ. [2] 11, 892.

gegangen. Es war nun fraglich, ob nicht bei höherer Temperatur das Natron doch dieselbe Wirkung hervorbringen könnte, welche Kali schon bei 220° hervorbringt. Zu Versuchen dieser Art ist das neutrale salicylsaurer Natron als solches nicht zu verwenden, da es sich schon bei 220° in Phenol, Kohlensäure und das sog. basische Salz zerstetzt, dagegen eignet sich dies basische Salz wegen seiner ausserordentlichen Beständigkeit ganz vorzüglich dazu. Man kann dasselbe stundenlang über 300° hinaus erhitzten, ohne dass merkliche Mengen kohlinger Zersetzungspprodukte auftreten, wenn man nur dafür Sorge trägt, dass jede Spur Sauerstoff ausgeschlossen wird. Bringt man dagegen die stark erhitzte Substanz an die Luft, so fängt sie nach kurzer Zeit an zu glimmen und verkohlt vollständig.

Das basisch-salicylsaurer Natron kann man auf zweierlei Weise darstellen; entweder aus dem neutralen Salz durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 220—230°, wobei man ein sehr reines, auch phenolfreies Produkt erhält, oder in der Weise, dass man zu einer Lösung von neutralem salicylsaurem Natron die äquivalente Menge Natronlauge hinzusetzt und zur Trockne verdampft. Wenn es auf geringe Verunreinigungen nicht ankommt, so ist letzteres Verfahren vorzuziehen, denn man gebraucht zu derselben Menge basischen Salzes nur halb so viel Salicylsäure als im ersten Fall.

Das scharf getrocknete, gepulverte Salz wurde nun in kleinen Retorten theils im Wasserstoff-, theils im Kohlensäurestrom hohen Temperaturen ausgesetzt, zum Theil bis zum partiellen Verkohlen, aber in keinem Falle ist es mir gelungen, Paraoxybenzoësäure in der Masse nachzuweisen. Dies Ergebniss stimmt mit den Beobachtungen von Kupferberg¹⁾ überein, welcher gefunden hat, dass umgekehrt die Paraoxybenzoësäure mittelst Natron in höherer Temperatur unter Umständen in Salicylsäure übergeführt werden kann; eine entgegengesetzte Umlagerung ist also auch aus diesem Grunde unwahr-

¹⁾ Dies Journ. [2] 18, 108.

scheinlich. Die Salicylsäure erleidet vielmehr eine ganz andere Umwandlung, welche darin besteht, dass die hinaufgeleitete Kohlensäure unter dem Einfluss des Natrons sich zu den Elementen der Salicylsäure hinzuaddirt.

Bei meinen ersten Versuchen erhitzte ich das basisch-salicylsäure Natron im Oelbade, und zwar so hoch über 300°, als es möglich war, und leitete einen constanten trocknen Kohlensäurestrom hinüber. Als ich dann nach einigen Stunden das Produkt in Wasser löste und mit Salzsäure übersättigte, fiel zuerst fast unveränderte Salicylsäure wieder aus, aber aus den eingedampften Mutterlaugen schieden sich Krystalle ab, welche sich schon äusserlich von der Salicylsäure unterschieden. Dieselben wurden mittelst Chloroform, worin sie unlöslich sind, von der noch beigemengten Salicylsäure getrennt und, da sie saure Eigenschaften besitzen, zur weiteren Reinigung durch Kochen mit kohlensaurem Baryt an Baryt gebunden. Aus der Lösung des Barytsalzes scheidet Salzsäure eine neue Säure aus, die sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet; sie wurde umkristallisiert und luftgetrocknet analysirt.

I. 0,2165 Grm. Substanz gaben 0,4205 CO₂ und 0,0885 H₂O.

II. 0,3480 " " " 0,674 " " 0,1045 HgO.

	Berechnet für		Gefunden	
	<u>C₈H₆O₅</u>		I.	II.
C ₈	96	52,75	52,97	52,82
H ₆	6	3,90	3,57	3,34
O ₅	80	48,95	—	—
	182	100,00		

Die Zahlen passen gut zur Formel C₈H₆O₅ oder H₃COOH; es hat sich also ein Molekül Kohlensäure C₆OHCOOH in die Zusammensetzung der Salicylsäure hineingezögert und so ist eine zweibasische Oxydsäure entstanden, für welche ich den Namen Ortho-Phenoldicarbonsäure vorschlage.

Weitere Versuche ergaben, dass durch den kohlen-

ssuren Baryt ein grosser Theil der in Chloroform unlöslichen Produkte gefällt wurde, und es stellte sich alsbald heraus, dass in dem Niederschlage das unlösliche Barytsalz einer zweiten neuen Säure enthalten war, einer drei-

basischen Säure von der Formel $C_6 H_2 OH COOH + H_2 O$, entstan-



den aus 1 Mol. Salicylsäure und 2 Mol. Kohlensäure; ich nenne sie Ortho-Phenoltricarbonstyre. Der phenoltricarbonstyre Baryt, gemengt mit überschüssigem kohlensaurem Baryt, wurde in verdünnter heißer Salzsäure gelöst, und die beim Erkalten sich abscheidenden Krusten, welche in Wasser ziemlich leicht löslich waren, wurden aus wenig heißem Wasser umkristallisiert und lufttrocken analysirt.

I. 0,805 Grm. gaben 0,4975 CO_3 und 0,1005 H_2O .
II. 0,2825 " " 0,4595 " " 0,088 "

Berechnet für			
	$COOH$	$C_6 H_2 OH$	Gefunden
	$COOH + H_2 O$	$COOH$	
C_6	108	44,28	I. 44,49 II. 44,38
H_6	8	3,28	8,66 8,88
O_7	128	58,48	— —
	244	100,00	

Bei 120° verloren 1,110 Grm. 0,084 Grm. Krystallwasser = 7,6% (berechnet 7,4) und von dieser entwässerten Substanz gaben

0,2545 Grm. 0,4475 CO_3 und 0,0625 H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	108	47,79
H_6	6	2,68
O_7	112	49,55
	236	100,00

Da sich auf diese Weise auch bei sehr lange fortgesetztem Erhitzen nur geringe Mengen der beiden neuen Verbindungen bildeten, die Hauptmenge der Salicylsäure aber unverändert blieb, so versuchte ich durch Steigerung

der Temperatur zu einem besseren Resultat zu gelangen. Ich erhitzte deshalb das basisch-salicylsäure Natron in einem Metallbad (Legirung von 3 Th. Sn und 1 Th. Pb, Schmelzpunkt etwa 180°) über den Siedepunkt des Quecksilbers hinaus, gleichfalls im Kohlensäurestrom. Bei der Untersuchung des Retorteninhalts fand sich Folgendes: Kohlige Zersetzungprodukte waren nur wenig gebildet; die Salicylsäure war fast ganz verschwunden, und an ihre Stelle waren beträchtliche Mengen in Chloroform unlöslicher Säuren getreten. Durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt wurde nach dem oben angegebenen Verfahren daraus nur wenig Phenoldicarbonsäure ausgezogen; die Hauptmenge blieb im Rückstande und bestand aus Phenoltricarbonsäure.

Um weitere Versuche anstellen zu können, handelte es sich zunächst darum, die Temperatur einigermaassen zu reguliren. Dies gelang mir auf einfache Weise dadurch, dass ich von Zeit zu Zeit einen Papierstreifen in das geschmolzene Metall eintauchte und die eingetretene Bräunung beobachtete. Besitzt man hierin einige Uebung, so ist dies Verfahren, wenn es sich nur um die Darstellung der Säuren handelt, vollständig ausreichend. Um aber den Process genauer verfolgen zu können, namentlich um zu erklären, weshalb sich unter scheinbar gleichen Bedingungen bald mehr Tri-, bald mehr Dicarbonsäure bildete (letzteres war seltener der Fall), war eine genauere Temperaturmessung, die Anwendung eines Pyrometers, nothwendig. Dasselbe sollte bei annähernder Genauigkeit möglichst einfach sein. Ich construirte mir ein solches, und zwar ein Luftthermometer nach Jolly'schem Princip, im Wesentlichen bestehend aus einer Glaskugel mit verschiebbarem Manometerrohr für Quecksilber, theilte es empirisch bis 300° und setzte die Theilung in entsprechender Weise bis 400° fort. Da ich die Theilung von Zeit zu Zeit revidirte, so waren die Temperaturangaben für den vorliegenden Zweck hinreichend zuverlässig.

Das Ergebniss einer grösseren Anzahl von Versuchen,
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 14.

deren Ausführung durch die leichte Trennbarkeit der drei zugleich auftretenden Säuren, Salicylsäure, Phenoldi- und Tricarbonsäure wesentlich vereinfacht wurde, ist folgendes: Unter 340° ist die Einwirkung der Kohlensäure eine sehr langsame; es entstehen beide Säuren, die zwei- und dreibasische, neben einander, und zwar letztere stets in vorwiegender Menge; die meiste Salicylsäure ist aber selbst nach halb-, ja ganztägigem Erhitzen (bei Anwendung von 50 Grm. basisch-salicylsaurem Natron) noch unverändert geblieben. Bei 360° verläuft die Reaction schon bedeutend schneller, nach dreistündiger Einwirkung fand sich noch viel, nach achtstündiger nur sehr wenig Salicylsäure; der Retorteninhalt war fast ganz frei von kohligem Zersetzungsprodukten. Die günstigste Temperatur liegt bei $370-380^{\circ}$; schon nach wenigen Stunden (bei 50 Grm. Substanz) ist die Umwandlung in die mehrbasischen Säuren vollendet, aber immer ist das Hauptprodukt Phenoltricarbonsäure. Bei 400° wird zwar die Kohlensäure noch rascher aufgenommen, aber die Masse ist dann schon stark geschwärzt und zum grossen Theil verkohlt. Es war auffallend, dass auch bei niederen Temperaturen stets mehr dreibasische als zweibasische Säure erhalten wurde. Dies hat seinen Grund jederfalls darin, dass letztere sich zwar zunächst bildet, aber gleich noch mehr Kohlensäure aufnimmt und in dreibasische übergeht (s. unten). Will man vorzugsweise Dicarbonsäure gewinnen, so muss man Sorge tragen, dass die Kohlensäure nur kurze Zeit energisch einwirkt. Dies gelingt am besten bei nahezu 400° , wobei allerdings ein Theil der Substanz durch Verkohlung verloren geht. Unter keiner Bedingung habe ich die Bildung der Phenoltricarbonsäure ganz vermeiden können.

Bei Temperaturen unter 280° wirkt die Kohlensäure auf basisch-salicylsaures Natron so gut wie gar nicht ein; die ausgefällte Salicylsäure löst sich klar in Chloroform, nur der ötherische Auszug der Mutterlaugen enthält Spuren der mehrbasischen Säuren.

Andere Produkte, etwa eine vier- oder fünfbasische Säure, oder Isomere, habe ich bis jetzt nicht aufgefunden.



aus Salicylsäure und Kohlensäure.

Auch der zur Trockne verdampfte Rückstand mehrerer Versuche gab beim Ausziehen mit absolutem Alkohol nur noch kleine Mengen der schon erwähnten Verbindungen.

Zur Darstellung der beiden neuen Säuren in grösserem Maasstabe liess Professor Kolbe einen Apparat construire, an welchem eine Vorrichtung zum Durchröhren der Füllung angebracht war, was bei grösseren Mengen zur gleichmässigen Erhitzung sich als nothwendig erwies. Der Apparat besteht aus einer in zwei Theile zerlegbaren eisernen Retorte mit Rührwerk, welche in ein Metallbad eingesetzt wurde. Letzteres konnte dann mit einer kupfernen Haube bedeckt werden, um die oberen Theile der Retorte vor zu grosser Abkühlung zu schützen. Durch eine Oeffnung wurde Kohlensäure eingeleitet, und eine andere diente dazu, von Zeit zu Zeit kleine Proben herauszunehmen und den Verlauf des Processe zu verfolgen. Mit Hülfe dieses Apparates konnte ich $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Kg. basisch-salicylsaures Natron auf einmal in Arbeit nehmen, und ziemlich beträchtliche Mengen beider Säuren darstellen. Allerdings ist die Operation eine langwierige, und da fortwährend gerührt werden musste, sehr lästige. Man gebraucht in der Regel 12—24 Stunden, um alle Salicylsäure in Di- resp. Tricarbonäure umzuwandeln, bei einer Temperatur, wo die Masse eben anfängt zu verkohlen. Ueberhaupt ist, wenn man in grösserem Maasstabe arbeitet, trotz Rührvorrichtung ein partielles Verkohlen kaum zu vermeiden, doch ist der hierdurch entstehende Verlust nicht so unangenehm, weil in der höheren Temperatur die für die Trennung der Säuren sehr hinderliche Salicylsäure vollständig fortgeschafft wird.

Zur Trennung und Reindarstellung der Säuren empfiehlt sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste. Die stark gefärbte alkalische Lösung des Retorteninhalts wird mit Salzsäure stark angesäuert, wobei gewöhnlich ziemlich viel Kohlensäure entweicht, und längere Zeit gekocht. Die Unreinigkeiten, welche in der alkalischen oder neutralen Flüssigkeit gelöst waren, werden hierdurch grösstentheils niedergeschlagen und man erhält ein nur

100 Ost: Synthese mehrbasischer Säuren

wenig gefärbtes Filtrat, welches mit Ammoniak genau neutralisiert und mit Chlorbarium im Ueberschuss versetzt wird. Die Tricarbonsäure fällt als Barytsalz, das in Wasser so gut wie unlöslich ist, fast vollständig aus, während Dicarbonsäure und Salicylsäure in Lösung bleiben. War die Lösung alkalisch, so kann basisch-salicylsaurer Baryt mit ausfallen, war sie sauer, so bleibt Tricarbonsäure als saures Barytsalz gelöst. Die Abscheidung der Phenoltricarbonsäure ist am vollständigsten, wenn man nach Zusatz von Chlorbarium zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten stehen lässt. Der tricarbonsaure Baryt wird gut ausgewaschen und mit heißer Salzsäure zersetzt, was bei kleinen Mengen leicht, bei grösseren ziemlich schwer gelingt; in der Regel muss man wiederholt abfiltriren und den Rückstand von Neuem mit Salzsäure behandeln. Schliesslich wird Alles gelöst und die Tricarbonsäure krystallisiert aus der eingedampften Flüssigkeit in charakteristischen, meist stark gefärbten Krusten aus.

Die vom phenoltricarbonsauren Baryt abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, wodurch Dicarbonsäure und event. Salicylsäure gefällt werden. Man trennt dieselben durch Digerieren mit heißem Chloroform, worin die Dicarbonsäure ganz unlöslich ist. Die Mutterlaugen liefern beim Eindampfen zunächst noch Salicylsäure und Dicarbonsäure, zuletzt ein wenig Tricarbonsäure.

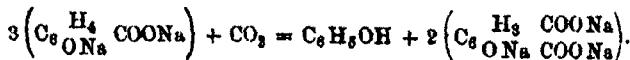
Ist neben wenig dreibasischer Säure sehr viel zweibasische zugegen, so ist das Verfahren etwas zu modifizieren. Da nämlich letztere Säure auch von heißem Wasser nur wenig aufgenommen wird, so kann man die mit Salzsäure versetzten Lösungen des Retorteninhalts kaum durch kochendes Wasser vollständig ausziehen. Man laugt in diesem Falle zwei- bis dreimal mit heißem Wasser aus und behandelt die Lösungen wie oben angegeben; der Rest, welcher noch die meiste Dicarbonsäure, aber keine Tricarbonsäure mehr enthält, wird mit kohlensaurem Kalk ausgekocht und für sich weiter behandelt.

Was nun den Verlauf des Proesses betrifft, nach welchem die beiden Säuren entstehen, so springt sofort

seine Aehnlichkeit mit der von Kolbe ausgeführten Synthese der Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure in die Augen; derselbe ist in der That nichts Anderes, als eine Fortsetzung des Salicylsäurebildungsprozesses. Bei niederer Temperatur gestattet das Phenolnatrium nur die Ersetzung von einem Wasserstoffatom durch Carboxyl, in dem resultirenden basisch-salicylsauren Natron können beim stärkeren Erhitzen zwei weitere Wasserstoffatome ersetzt werden. Ich bin bei meinen Versuchen immer vom basisch-salicylsauren Natron ausgegangen, eben so gut hätte ich aber auch vom Phenolnatrium ausgehen können; es liegt also auch bei den mehrbasischen Säuren eine Synthese aus Phenol und Kohlensäure vor. Aber so einfach, wie es auf den ersten Blick scheint, ist der Process doch nicht, wir haben es nicht mit einer blossen Kohlensäure-absorption zu thun. Die Bildung der Salicylsäure geht bekanntlich, wie Professor Kolbe ausführlich dargethan hat¹⁾, nicht etwa in der Weise vor sich, dass aus 1 Mol. Phenolnatrium durch Aufnahme von 1 Mol. Kohlensäure neutrales salicylsaures Natron entsteht (wobei das Natrium im Molekül seinen Platz vertauschen würde), sondern es treten immer 2 Mol. Phenolnatrium mit 1 Mol. Kohlensäure in Wechselwirkung unter Bildung von basisch-salicylsaurem Salz und freiem Phenol. Offeubar kann die Kohlensäure nur unter der Bedingung in das Phenolnatrium eintreten, dass sich sofort ein Natriumatom mit derselben vereinigt und die fertige Gruppe COONa ein Wasserstoffatom des Phenolnatriums substituiert. Es ist nun anzunehmen, dass das zweite und dritte Kohlensäuremoleköl unter ähnlichen Bedingungen eintreten, dass auch hier nicht neutrale, sondern basische Salze resultiren, schon aus dem Grunde, weil bei der hohen Temperatur die neutralen Salze nicht mehr existenzfähig sind (s. unten). Zwar ist es hier unmöglich, den Process quantitativ genau zu verfolgen, wie bei der Salicylsäuredarstellung, da die Bildung secundärer Zersetzungssprodukte nicht zu vermeiden ist;

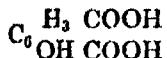
1) Dies Journ. [2] 10, 95.

stets aber destillirte eine nicht unbeträchtliche Menge Phenol. Die Phenoldicarbonsäure wird sich demnach nach folgender Gleichung bilden:



Für die Tricarbonsäure würde die Formel noch complicirter sein. Das Phenol, welches meist dunkel gefärbt, sonst aber ziemlich rein und krystallisiert ist, verdankt seine Entstehung in der That nur der Einwirkung der Kohlensäure, denn beim Erhitzen des basisch-salicylsauren Natrons im Wasserstoffstrom bei derselben Temperatur entsteht nichts oder nur sehr wenig. Ferner konnte leicht nachgewiesen werden, dass die eingeleitete Kohlensäure wirklich absorbirt wird. Diese Absorption ist allerdings bei Weitem nicht so rapid, wie bei der Bildung der Salicylsäure; sie geht ausserordentlich langsam vor sich und ist nur bei den günstigsten Temperaturen von 360° und darüber schwach bemerkbar. Sicherer lässt sie sich durch das Gewicht nachweisen. Die Retorte mit Vorlage wurde vor und nach der Operation gewogen, und stets war eine Gewichtszunahme eingetreten. Würde eine tiefer eingreifende Zersetzung, vielleicht eine totale Zerstörung eines Theiles der Salicylsäuremoleküle die Bildung der mehrbasischen Säuren veranlassen, so müssten z. B. im Wasserstoffstrom dieselben Verbindungen entstehen, was nicht der Fall ist. Hier blieb bei mehreren Versuchen die Salicylsäure fast ganz unverändert, nur wenn bei sehr hoher Temperatur freie Kohlensäure auftrat, liessen sich Spuren der mehrbasischen Säuren mit Chloroform nachweisen. Gewichtszunahme fand hier natürlich nicht statt, eher eine geringe Abnahme.

Dass die beiden mehrbasischen Säuren fähig sind, basische Salze zu bilden, und dass dieselben, ähnlich wie bei der Salicylsäure durch Erhitzen der neutralen Salze erhalten werden können, wird weiter unten ausführlich dargelegt werden.

Ortho-Phenoldicarbonsäure

Die mit heissem Chloroform behandelte und gut ausgewaschene Säure ist gewöhnlich noch unrein und stark gefärbt, durch mehrmaliges Umkristallisiren mit Thierkohle und Salzsäure oder anderes Mittel erhält man sie ohne grosse Schwierigkeit vollständig rein und farblos. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser ist ein öfteres Umkristallisiren nur mit geringen Verlusten verbunden. Die chemisch reine Säure hat viel Aehnlichkeit mit der Salicylsäure, sie giebt mit Eisenchlorid eine starke röthlich-violette Färbung und krystallisiert aus Wasser in schönen langen Nadeln, welche von den Salicylsäurekrystallen zuweilen kaum zu unterscheiden sind. Charakteristisch ist ihre Neigung, Zwillinge zu bilden, und zwar beobachtet man meist zweigartige Gruppen von Nadeln, welche sich sämmtlich unter einem Winkel von etwa 60° kreuzen, oder je zwei Nadeln lagern sich parallel der Längsachse zusammen, wobei dann an dem einen, gewöhnlich breiteren Ende ein schwabenschwanzförmiger Ausschnitt auftritt. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Die reine Säure bedarf zur Lösung etwa 5000 Theile Wasser von 10° und 160 Theile von 100° .

1) Eine heiss gesättigte Lösung wurde 14 Tage lang auf einer ziemlich constanten Temperatur von 10° gehalten, filtrirt und ein gemessenes Volum des Filtrats mit Zehntel-Normallauge titriert. 75 Co. erforderten 1,6 und 1,7 Co. Natronlauge, enthielten also im Mittel 0,015 Grm. Säure oder 1:5000.

2) 0,4415 Grm. Säure lösten sich in etwa 70 Grm. kochendem Wasser oder 1:158,5.

Wenn die Säure noch unrein ist, namentlich wenn sie noch Salicylsäure beigemengt enthält, so ist sie in Wasser merklich leichter löslich; auch die oben beschriebenen charakteristischen Krystallformen treten nur bei der ganz reinen Substanz deutlich hervor.

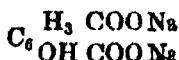
In Alkohol und Aether ist die Phenoldicarbonsäure leicht löslich, in Chloroform auch in der Wärme ganz unlöslich.

Beim Erhitzen bis 160° erleidet sie keine Veränderung. Bei etwa 200° beginnt sie zu sublimiren, und bei sehr vorsichtigem Erhitzen lassen sich kleine Mengen vollständig ohne Rückstand verflüchtigen. In der Regel tritt jedoch eine partielle Kohlensäureabgabe ein unter gleichzeitiger Bildung von Salicylsäure und Phenol, und es bleibt ein kohlinger Rückstand. Ich bediente mich zu diesen Versuchen einer kleinen Retorte, welche mit wenig Dicarbonsäure gefüllt und in einem Oelbade erhitzt wurde. Eine luftdicht angesetzte Vorlage mit Ausgangsrohr gestattete die Untersuchung der austretenden Gase. Durch den Apparat wurde ein langsamer Wasserstoffstrom geleitet. Die Sublimation gelang am besten bei einer Temperatur von $270-280^{\circ}$; die leichter flüchtigen Produkte, Phenol und Salicylsäure, gingen in die Vorlage und den Hals der Retorte über, während die Hauptmenge der Dicarbonsäure sich oben im Retortenbauch ansetzte. Hierbei blieb stets eine compacte kohlige Masse zurück. (Ueber die Reinigung dieser Produkte und genaue Nachweisung vergl. unten die Tricarbonsäure.) Beim rascheren Erhitzen tritt vollständige Zersetzung ein und es resultirt eine grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle. Mit Wasserdämpfen ist die Säure durchaus nicht flüchtig. Sie schmilzt erst über 270° unter Zersetzung.

Die Phenoldicarbonsäure ist eine zweibasische Oxy säure, eine Oxyphthalosäure, sie muss also drei Reihen von Salzen liefern, neutrale, saure und sogenannte basische, d. h. solche, in welchen auch der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Metalle vertreten ist.

Die neutralen Salze entstehen durch Neutralisation der Säure mit kohlensauren Salzen; sie sind meist in Wasser löslich (ausgenommen das Silber-, Blei- und Kupfersalz) und reagiren neutral.

Phenoldicarbon saures Natron



wurde dargestellt durch Neutralisieren der Dicarbonsäure mit reinem doppelt-kohlensaurem Natron. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisiert beim Eindampfen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht, auch nicht im Vacuum über Schwefelsäure, leicht dagegen erhält man es in schönen Krystallen, wenn man die stark concentrirte Lösung in Eis stellt. Nach einiger Zeit schiesst das Salz in langen, ziemlich breiten Nadeln an, welche eine grosse Menge, etwa die Hälfte ihres Gewichts, Krystallwasser enthalten. Man saugt am besten mittelst der Bunsen-schen Wasserluftpumpe ab, presst zwischen Filtrirpapier und lässt an der Luft trocknen. Hierbei geht nach Verlauf einiger Tage alles Krystallwasser fort bis auf zwei Moleküle, welche fester gebunden sind. Hat man auch diese noch entfernt, z. B. im Vacuum über Schwefelsäure, oder durch Erhitzen, so werden sie nachher beim Stehen an der Luft mit grosser Begierde wieder aufgenommen.

1) 0,3095 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,415 CO₂ und 0,088 eq.

2) 0,456 Grm. gaben 0,1815 Grm. CO₃Na₂.

3) 0,3588 Grm. verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0505 Grm. an Gewicht; beim Stehen an der Luft war nach einigen Stunden der ganze Gewichtsverlust wieder ersetzt.

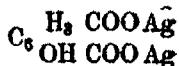
Berechnet für

	H ₃ COONa	+ 2 H ₂ O	Gew.	I.	II.	III.
C ₆	96	36,84	86,57	—	—	—
H ₈	8	3,05	9,16	—	—	—
O ₇	112	42,75	—	—	—	—
Na ₂	46	17,56	—	17,87	—	—
	262	100,00				
2 H ₂ O	=	19,74 %		—	—	14,1

Das Kalisalz, Ammonsalz, sowie die Salze der Erdalkalien sind gleichfalls in Wasser leicht löslich. Das

Barytsalz krystallisiert beim Eindampfen schlecht in undeutlichen kleinen Nadeln, in der Hitze auch in Tafeln, das Kalksalz etwas besser in kleinen schiefwinkligen Prismen oder, besonders in der Kälte, in langen Spiessen. Leicht löslich sind ferner das Zinksalz (Prismen), Mangan-, Kobalt- und Nickelsalz. Beim Vermischen einer mit Ammon neutralisierten Phenoldicarbonsäurelösung mit schwefelsaurem Cadmium scheiden sich nach kurzer Zeit schöne kleine Nadeln des Cadmiumsalzes aus, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich sind.

Phenoldicarbonsaures Silber



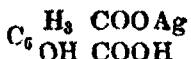
ist in Wasser, besonders in kaltem; fast unlöslich. Es entsteht als schleimiger amorpher Niederschlag, wenn man phenoldicarbonsaures Ammon mit salpetersaurem Silber versetzt. Man wäscht gut aus, was ziemlich viel Zeit erfordert, und trocknet scharf, am besten im Vacuum über Schwefelsäure, da die letzten Spuren Feuchtigkeit ziemlich schwierig abgegeben werden. Das Salz enthält kein Kry stallwasser. Die Analyse gab folgende Resultate:

- 1) 0,3420 Grm. mit CuO und O verbrannt, gaben 0,304 CO₂ und 0,087 H₂O.
- 2) 0,423 Grm. gaben 0,2285 Ag.

	Berechnet für		Gefunden.	
	H ₃ COOAg	C ₆ OH COOAg	I.	II.
C ₆	96	24,34	24,24	—
H ₄	4	1,01	1,20	—
O ₈	80	20,20	—	—
Ag ₂	216	54,55	—	54,02
	396	100,00		

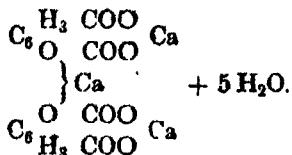
Von den sauren Salzen lässt sich das

Saure phenoldicarbonsaure Silber



sehr leicht darstellen dadurch, dass man eine Lösung der freien Säure mit überschüssigem salpetersaurem Silber ver- setzt. War die Lösung heiss, so scheiden sich erst beim Erkalten feine Nadeln aus, welche in kaltem Wasser ziemlich unlöslich, in heissem leicht löslich sind. Sie enthalten kein Krystallwasser. 0,445 Grm. gaben 0,185 Ag = 37,10% (ber. 37,97%).

Basisch-phenoldicarbonsaurer Kalk



Versetzt man eine concentrirte Lösung des neutralen Kalksalzes mit Kalkwasser, so entsteht zunächst kein Niederschlag, erst nach einigen Stunden setzen sich allmählich am Boden und an den Wandungen des Gefäßes kleine Krystallwarzen fest an, welche das wasserhaltige basische Kalksalz der Phenoldicarbonsäure sind. Statt Kalkwasser kann man auch eine Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak anwenden. In verdünnten Lösungen geht die Ausscheidung langsamer vor sich, Erwärmern beschleunigt dieselbe. In Wasser, in kaltem sowohl als in heissem, ist das basische Kalksalz schwer löslich, immerhin wird aber so viel aufgenommen, dass Salzsäure in der Lösung einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Dicarbonsäure hervorbringt. (Die entsprechende salicylsaurer Verbindung ist bekanntlich fast ganz unlöslich.)

Um das Salz chemisch rein zu gewinnen, bringt man die klare Mischung des neutralen Kalksalzes mit Kalkwasser in einen Becherkolben, welchen man ganz damit anfüllt, verschliesst gut und lässt einige Tage stehen.

Dann giesst man die Flüssigkeit von den Krystallkrusten ab, wäscht letztere einige Mal mit Wasser, erst im Gefäß, dann auf dem Saugfilter und trocknet über Schwefelsäure. Das resultirende Salz enthält 5 Mol. Krystallwasser. Es nimmt an der Luft nur geringe Mengen Feuchtigkeit auf, erleidet sonst keine Veränderung. Mit Wasser angerührt, wird es durch Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kalk zersetzt.

Von den 15,8% Krystallwasser, welche das Salz enthält, gehen bei 200° nur 13—14% fort; der Rest wird zwar bei 220° vollständig ausgetrieben, zugleich beginnt aber die Verbindung sich zu zersetzen.

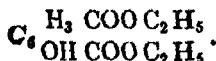
Die Analyse gab folgende Zahlen:

- 1) 0,402 Grm. gaben beim Glühen über dem Gebläse 0,1195 CaO.
- 2) 0,270 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,384 CO₂ und 0,073 H₂O.
- 3) 0,339 Grm. verloren bei 200° 0,045, bei 220° 0,0585 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.		Gefunden	
		I.	II.	III.
C ₁₈	192	38,80	—	39,74
H ₁₈	16	2,82	—	3,00
O ₁₈	240	42,25	—	—
Ca ₃	120	21,18	21,23	—
	568	100,00		
5 H ₂ O		15,8 %	—	15,8

Ein basisches Barytsalz habe ich auf diese Weise nicht erhalten.

Phenoldicarbonsäure-Aethyläther



Leitet man in eine alkoholische Lösung der Phenoldicarbonsäure Salzsäuregas, so bildet sich der Aether der Säure; jedoch bekommt man nur eine mässige Ausbeute, auch wenn man sehr lange einleitet und wiederholt aufkocht. Man giesst die Lösung in Wasser, filtrirt von den ausgeschiedenen festen Körpern ab und schüttelt diese

mit kohlensaurem Natron. Hierbei hat man zu beachten, dass nur ein geringer Ueberschuss des letzteren angewandt werden darf, da sich auch der Aether in merklicher Menge darin löst. Um ihn vollends zu reinigen, kann man ihn nicht gut aus Alkohol umkristallisiren, weil er in demselben auch in der Kälte sehr leicht löslich ist, am besten destillirt man ihn mit Wasserdämpfen, wobei er langsam als schneeweisse Krystallmasse übergeht. Nach dem Abfiltriren und Trocknen ist er chemisch rein, wie die Analyse zeigt.

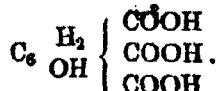
0,8435 Grm. geben 0,7610 CO₂ und 0,184 H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₂	144	60,50
H ₁₄	14	3,88
O ₅	80	33,82
	298	100,00

Der Aether ist geruchlos, schmilzt bei 52°, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich; beim Erkalten scheidet er sich daraus in Oeltröpfchen und später in feinen Nadeln aus. Auch eine Lösung von kohlensaurem Natron nimmt ihn, wie schon erwähnt, etwas auf, durch Schütteln mit Aether lässt er sich aber grösstentheils wieder daraus entfernen. Noch leichter löst ihn Aetznatron, zersetzt ihn jedoch beim Erhitzen schnell in Phenoldicarbonsäure und Alkohol.

Von alkoholischer Natronlauge wird er nicht gefällt (vgl. den Tricarbonsäureäther).

Ortho-Phenoltricarbonsäure



Dampft man die durch Zersetzung des phenoltricarbon-säuren Baryts erhaltenen Lösungen stark ein, so scheidet sich die Säure beim Erkalten in den oben erwähnten

110 Ost: Synthese mehrbasischer Säuren

braunen Krusten ab, welche nicht ganz leicht zu reinigen sind. Man krystallisiert dieselben entweder wiederholt aus verdünntem Alkohol um oder behandelt sie, wenn sie sehr unrein sind, zunächst mit Zink und Salzsäure. In letzterem Falle genügt dann einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, um die Säure farblos und chemisch rein zu erhalten, wie folgende Analyse zeigt:

0,9855 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,876 Grm. CO₂ und 0,098 H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₉	108	47,79
H ₆	6	2,66
O ₇	112	49,55
	226	100,00

Da die Phenoltricarbonsäure ziemlich leicht löslich ist, und dazu noch im hohen Grade die Neigung hat, übersättigte Lösungen zu bilden, so enthalten die Mutterlaugen, wenn sie nicht allzu lange gestanden haben, noch beträchtliche Mengen der Säure gelöst; man gewinnt dieselbe vollständig durch Eindampfen zur Trockne und Extrahiren mit absolutem Alkohol.

Die Phenoltricarbonsäure gibt mit Eisenchlorid eine intensive dunkelrote Färbung. Sie löst sich in etwa 200 Theilen Wasser von 10°, in heißem bedeutend leichter.

Eine warm gesättigte Lösung wurde 14 Tage lang in einen Raum mit ziemlich konstanter Temperatur von 10° gestellt, dann wurde von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirt und gemessene Volumina des Filtrats titriert. 20 Cc. erforderten 12,8 und 12,7 Cc. Zehntel-Normallauge, es waren also in 20 Cc. Wasser gelöst 0,0953 Grm. oder 1:210 Grm.

Die Phenoltricarbonsäure krystallisiert aus Wasser in der Regel mit einem Molekül Krystallwasser, und zwar stets dann, wenn sie sich aus einer heißen concentrirten Lösung schon in der Wärme grösstenteils ausscheidet. Diese Krystalle sind meist warzenförmige Aggregate oder schlecht ausgebildete, dicke, zu Krusten vereinigte Prismen. Lässt man dagegen eine weniger concentrirte Lösung, aus

welcher während des Erkaltens nichts auskristallirt ist, längere Zeit stehen, so schiessen allmählich Gruppen von langen feinen seideglänzenden Nadeln an, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Diese Nadeln sind auch bei Anwendung nicht ganz farbloser Säure fast schneeweiss, während die ein Molekül Krystallwasser enthaltenden Krusten die Unreinigkeiten der Lösung begierig anzischen. Meistens sind jedoch den Nadeln geringe Mengen Prismen beigemengt, aber bei der grossen äusseren Verschiedenheit der beiden Krystallsorten lassen sie sich mechanisch durch Auslesen ziemlich scharf von einander trennen. Leichter erhält man eine reine Krystallisation von Prismen, wenn man, wie oben angegeben, verfährt und nach dem Erkalten sogleich abfiltrirt.

- 1) 1,170 Grm. Prismen, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0885 Grm. an Gewicht.
- 2) 1,688 Grm. Prismen verloren 0,128 Grm.
- 3) 0,550 Grm. Nadeln, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0745 Grm.
- 4) 1,4585 Grm. Nadeln verloren 0,2005 Grm.

Berechnet für

1 Mol.	2 Mol.	Krystallwasser
7,88	13,74	

Gefunden

I.	II.	III.	IV.
7,56	7,51	13,55	13,79

Die Prismen enthalten das Krystallwasser fester gebunden, als die Nadeln; letztere verlieren schon bei mehrstündigem Erwärmern auf 50° fast das ganze Wasser, während die Prismen unter gleichen Bedingungen kaum einen Gewichtsverlust erleiden. Diese geben das Krystallwasser erst in höherer Temperatur ab, rasch und vollständig bei 120°. Im Vacuum über Schwefelsäure findet in beiden Fällen nur langsam Gewichtsabnahme statt. — Zu allen diesen Versuchen wurde eine chemisch reine Säure von ein und derselben Darstellung verwandt.

Die Phenoltricarbonsäure ist in Alkohol, besonders in heissem, leicht löslich, sie krystallisiert daraus in Nadeln. In Aether löst sie sich nur schwer, in Chloroform ist sie unlöslich.

Die Phenoltricarbonsäure erleidet beim Erhitzen über

120° zunächst keine Veränderung, von 180° an tritt eine geringe Gewichtsabnahme ein, indem sich ein Sublimat bildet, welches beim stärkeren Erhitzen zunimmt; stets aber bleibt, auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen, eine grössere Menge kohlinger Produkte zurück. Das Sublimat besteht hier nicht, wie bei der Dicarbonsäure, vorzugsweise aus unveränderter Säure, sondern es findet eine Spaltung statt, der Hauptsache nach in Kohlensäure und Phenoldicarbonsäure; nebenbei bilden sich kleinere Mengen Salicylsäure und Phenol. In dem bei der Dicarbonsäure beschriebenen Apparat wurde eine grössere Menge Tricarbonsäure im Wasserstoffstrome einer Temperatur von 270—280° ausgesetzt; auch hier sammelten sich die verschiedenen Produkte an verschiedenen Stellen des Apparates an. In der Vorlage befand sich etwas krystallisiertes Phenol, am Geruch leicht zu erkennen; der Retortenhals war angefüllt mit langen Nadeln, welche fast reine Salicylsäure waren. Dieselben wurden durch Chloroform von einer geringen Menge Phenoldicarbonsäure getrennt, die Chloroformlösung wurde verdampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die sich ausscheidende Säure stimmte in allen Eigenschaften, Krystallform, leichte Sublimirbarkeit und Eisenreaction mit der Salicylsäure überein; ihr Schmelzpunkt lag bei 155°.

Die Hauptmenge des Sublimats hatte sich als weisse Kruste oben im Retortenbauch angesetzt. Sie wurde mit heissem Chloroform ausgewaschen, aus wenig starkem Alkohol und schlieglich aus Wasser umkrystallisiert. Es krystallisierten die charakteristischen zweigartig gruppierten Nadeln der Dicarbonsäure heraus; bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,2975 Grm. gaben 0,4615 CO₂ und 0,074 H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C _d	96	52,75
H _e	6	3,90
O _g	80	43,95
	100,00	
	182	100,00

Unveränderte Phenoltricarbonsäure habe ich im Sublimat nicht aufgefunden; die mit Ammon neutralisierte Säure gab mit Chlorbarium keine Fällung.

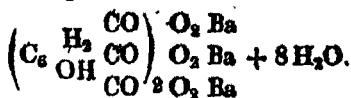
Auch die Phenoltricarbonsäure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Bei 270° ist sie noch fest und schmilzt erst in höherer Temperatur unter Zersetzung. Auf Platinblech erhitzt hinterlässt sie eine grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle.

Die Phenoltricarbonsäure ist eine dreibasische Oxy säure; auch sie enthält noch das Hydroxyl des Phenols, es müssen also vier Reihen Salze von ihr existiren.

Die neutralen Salze sind fast sämmtlich in Wasser unlöslich oder schwer löslich, mit Ausnahme der Alkalosalze, welche leicht löslich sind. Das Natronsalz krystallisiert nicht oder nur schwer, leichter das Kali- und Ammonsatz, letzteres in Gruppen von kleinen Nadeln.

Die Salze der Erdalkalien sind in Wasser so gut wie unlöslich. Sie entstehen als schwere krystallinische Niederschläge durch doppelte Zersetzung neutraler Salzlösungen.

Neutraler phenoltricarbonsaurer Baryt



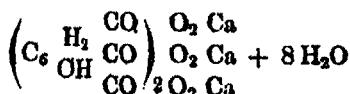
Eine mit Ammon neutralisierte Lösung der Säure wurde in der Kälte mit Chlorbarium im Ueberschuss versetzt, der entstandene weisse Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz ist in kaltem, wie in heissem Wasser so gut wie unlöslich; es enthält 8 Mol. Krystallwasser, ist luftbeständig, nimmt aber eine kleine Menge hygroskopische Feuchtigkeit auf. Ueber Schwefelsäure verliert es nur letztere, das Krystallwasser partiell im Vacuum über Schwefelsäure, zum grössten Theile bei 100°, vollständig erst durch längeres Erhitzen auf 200°. Die Analyse gab folgende Resultate:

114 Ost: Synthese mehrbasischer Säuren

- 1) 0,728 Grm. gaben, in HCl gelöst und mit SO₄H₂ gefüllt, 0,510 SO₄Ba.
- 2) 0,4165 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3315 CO₂ und 0,087 H₂O.
- 3) 0,5445 Grm. verloren bei 200° 0,077 Grm.

	Berechnet.		Gefunden	
		I.	II.	III.
C ₁₆	216	21,58	—	21,71
H ₂₂	22	2,20	—	2,32
O ₃₃	352	35,16	—	—
Ba ₃	411	41,06	41,3	—
	1001	100,00		
8 H ₂ O	=	14,4%	—	14,2

Neutraler phenoltricarbonsaurer Kalk

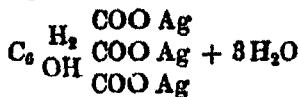


wurde wie das Barytsalz dargestellt. Es ist diesem ausserordentlich ähnlich, vielleicht etwas weniger unlöslich. An der Luft nimmt es begierig 2—3% hygrokopische Feuchtigkeit auf, die über Schwefelsäure leicht abgegeben werden. Die 8 Mol. Krystallwasser gehen bei 180° fort. Die wasserfreie Verbindung löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser auf, scheidet sich aber nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen in grösseren, breiten, wasserhaltigen Krystallnadeln wieder aus.

- 1) 0,7025 Grm. gelöst und mit oxalsaurem Ammon gefüllt gaben 0,2935 Grm. CO₂Ca.
- 2) 0,4525 Grm. bei 180° getrocknet verloren 0,092 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.		Gefunden	
		I.	II.	
Ca	16,9%	16,7	—	
H ₂ O	20,3	—	20,3	

Neutrales phenoltricarbonsaures Silber

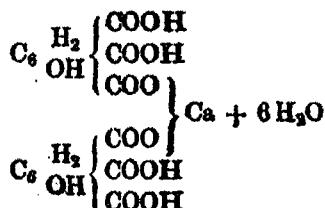


ist gleichfalls ein kristallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich, in viel heissem dagegen löslich ist und daraus in kugeligen Aggregaten von Nadeln kristallisiert. Dieselben enthalten lufttrocken 3 Mol. Krystallwasser, welche sie vollständig bei 150° verlieren; das ursprünglich weisse Salz färbt sich hierbei violett. Stärker erhitzt zersetzt es sich plötzlich unter Aufblähen.

- 1) 0,581 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,3195 Grm. Ag.
- 2) 0,5285 Grm. gaben 0,284 Grm. Ag.
- 3) 0,3885 Grm. verloren bei 150° 0,034 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ag	58,91 %	58,96	58,74	—
aq	9,0 *	—	—	8,8

Zweifach saurer phenoltricarbonsaurer Kalk



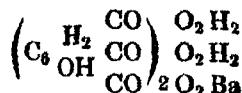
Eine heisse Lösung der freien Phenoltricarbonsäure wurde mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt; es bildet sich in der Wärme kein Niederschlag, beim Erkalten scheiden sich prachtvolle lange Nadeln aus, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich sind. Dieselben sind das zweifach-saure Salz, sie enthalten 6 Mol. Krystallwasser, sind vollkommen luftbeständig und nicht hygroskopisch. Das Krystallwasser geht bei 180° fort.

116 Ost: Synthese mehrbasischer Säuren

- 1) 1,0493 Grm. gaben 0,175 CO₂ Ca.
- 2) 0,2815 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3746 CO₂ und 0,0965 H₂O.
- 3) 0,515 Grm. verloren bei 180° 0,0985 Grm.

	Berechnet.		Gefunden	
C ₁₅	216	96,11	I.	36,28
H ₂₃	22	8,68	II.	8,81
O ₂₀	320	53,51	III.	—
Ca	40	6,69		—
	598	100,00		
6 H ₂ O	=	18,06 %	—	18,10

Zweifach saures Barytsalz



Versetzt man eine kalte concentrirte Lösung von Phenoltricarbonsäure mit Chlorbarium, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von sternförmig gruppierten kleinen Nadeln. Sie scheinen wie das Kalksalz eine Ver-

bindung von der Formel $\left(\begin{matrix} C_6 & H_2 & CO \\ OH & CO \end{matrix} \right) O_2 H_2 + 6 H_2O \text{ zu } CO_2 O_2 Ba$

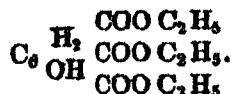
sein (Ba gefunden 19,5, berechnet 19,7), sind aber nicht luftbeständig; bei längerem Stehen nehmen sie noch beträchtlich an Gewicht ab. Bei 120° getrocknet enthielten sie 22,8 %, Ba (berechnet für die wasserfreie Verbindung 23,3), bei 150° waren sie schon partiell zersetzt und lösten sich nicht mehr klar in Salzsäure. Das Salz ist in viel heißem Wasser löslich, schwerer als das Kalksalz, und krystallisiert daraus entweder in langen Nadeln oder in kurzen dicken Prismen; meist treten beide Krystalle neben einander auf. Beide sind, wie aus mehreren Barytbestimmungen hervorgeht, zweifach-saure Salze, enthalten aber verschiedene Mengen Krystallwasser.

Ein saures Silbersalz von bestimmter Zusammensetzung entsteht durch Fällen der Phenoltricarbonsäure mit salpeter-

saurem Silber nicht. Das aus heissem Wasser umkristallisierte Salz enthielt 38,57 resp. 38,44 %, Ag, neben einigen Procenten Wasser, während das zweifach-saure Silbersalz 32,4 %, und das einfach-saure 49,1 %, Ag verlangt.

Die anderen Metalle verhalten sich zur Phenoltricarbonsäure ähnlich wie die drei untersuchten. Während in neutraler Lösung meist sofort ein Niederschlag entsteht, welcher auch in heissem Wasser unlöslich oder schwer löslich ist, lösen sich die mit der freien Säure entstandenen Niederschläge, wenn sich überhaupt solche bilden, in heissem Wasser mehr oder weniger leicht auf, und krystallisieren beim Erkalten wieder aus. Auch Kali und Ammon bilden mit der Phenoltricarbonsäure gut charakterisierte saure Salze, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer und in heissem leicht löslich sind; beim Erkalten krystallisieren sie in feinen langen Nadeln.

Phenoltricarbonsäureäthyläther



Der Aethyläther entsteht ausserordentlich leicht beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung der entwässerten Säure in absolutem Alkohol. Nach Beendigung der Einwirkung wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, da ausgeschiedene feste Aether mit kohlensaurem Natron geschüttelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der heiss concentrirten Lösung krystallisiert der reine Aether in schönen zolllangen farblosen Prismen heraus, und zwar fast die theoretisch berechnete Menge.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

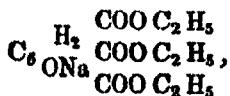
0,348 Grm. gaben 0,780 CO₂ und 0,1815 H₂O.

	Berechnet.	gefunden.
C ₁₅	180	58,06
H ₁₈	18	5,81
O ₇	112	36,18
	910	100,00

Der Aether schmilzt bei 84°, bei sehr hoher Temperatur lässt er sich destillieren, erleidet dabei aber eine partielle Zersetzung. In heissem Alkohol und Aether ist er leicht löslich, in kaltem Alkohol schwerer, etwa in 25 Theilen bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser ist er unlöslich. Er ist sehr beständig und wird durch Erhitzen mit wässriger Natronlauge nur schwierig zersetzt. Erst nach mehrstündigem Kochen geht alles in Lösung, Salzsäure fällt aus derselben schneeweisse Tricarbonsäure.

Wenn man den Aether, anstatt mit Natronlauge zu kochen, in der Kälte damit digerirt oder gelinde erwärmt, so wirkt das Natron nicht zersetzend, sondern es substituiert den Hydroxylwasserstoff des Aethers und es entsteht die Verbindung

Natrium-Phenoltricarbonsäureäther,



dem sogenannten gaultheriasauren Natron der Salicylsäure ganz analog. Dieser Körper ist in Alkohol fast ganz unlöslich, lässt sich also vom unverändert gebliebenen Aether leicht trennen. Da jedoch auf diese Weise die Umwandlung in die Natriumverbindung nur sehr unvollständig gelingt, so schlug ich ein anderes Verfahren ein, welches mir ein unerwartet günstiges Resultat gab. Ich löste den Aether in absolutem kaltem Alkohol und fügte eine alkoholische Natronlösung hinzu. Sofort entsteht ein starker voluminöser, weißer Niederschlag von kleinen Nadeln, welche nach kurzer Zeit in grosse homogene, schiefwinklige Prismen übergehen. Letztere setzen sich rasch ab, lassen sich leicht filtriren und durch Auswaschen mit Alkohol vom überschüssigen Natron befreien. Man erzielt so eine vollständige Umwandlung des Aethers in die Natriumverbindung und bekommt fast genau die berechnete Ausbeute. Der Körper enthält kein Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Resultate:

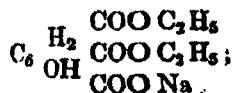
- 1) 0,442 Grm. gaben 0,071 CO₂ Na₂.
 2) 0,2135 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt; 0,4245 CO₂ und 0,1015 sq.

	Berechnet.	Gefunden	I.	II.
C ₁₅	180	54,22	—	54,10
H ₁₇	17	5,12	—	5,28
O ₇	112	33,73	—	—
Na	28	6,98	6,97	—
	332	100,00		

Der Natrium-Phenoltricarbonsäureäther ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, nur heißer Alkohol nimmt ihn ein wenig auf. Er ist vollkommen luftbeständig, verträgt sogar Kochen mit absolutem Alkohol, ohne sich zu verändern. Durch Behandeln mit Jodäthyl und Kalilauge wird er voraussichtlich eine Acethyltricarbonsäure liefern.

Kocht man die Natronverbindung einige Zeit mit Wasser, so geht allmählich alles bis auf eine nicht verschwindende Trübung in Lösung und beim Erkalten kristallisiert ein neuer Körper in haarseinen Nadeln aus, welcher sich von dem vorigen durch seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheidet. Er ist das

Natronsalz des einfach-sauren Phenoltricarbon-säureäthers



das eine Atom Natrium hat also unter Mitwirkung des Wassers den Austausch von 1 Mol. Aethyl gegen Wasserstoff bewirkt und gleichzeitig natürlich seinen Platz vertauscht, indem es jetzt den Carboxylwasserstoff substituiert. Das Aethyl geht hierbei als Alkohol fort, wie durch directen Versuch nachgewiesen wurde. Die Verbindung wurde durch Umkristallisiren aus starkem Alkohol gereinigt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 120° fortgeht, aber an der Luft rasch wieder aufgenommen wird.

120 Ost: Synthese mehrbasischer Säuren

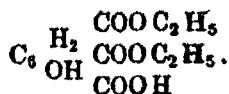
- 1) 0,1555 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbraunt, 0,276 Grm. CO_2 und 0,069 H_2O .
- 2) 0,297 Grm. gaben 0,048 CO_3Na_2 .
- 3) 0,308 Grm. gaben 0,051 CO_3Na_2 .
- 4) 0,4215 Grm. verloren bei 120° 0,024 Grm. an Gewicht.

Berechnet für COOC_2H_5				Gefunden			
C_6	H_5	$\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.
OH		COONa					
C_{13}	156	48,45	48,41	—	—	—	—
H_{15}	15	4,36	4,93	—	—	—	—
O_9	128	69,85	—	—	—	—	—
Na	28	7,14	—	7,0	7,19	—	—
	822	100,00					
H_2O		5,6%	—	—	—	—	5,7

Das Natronsalz des einfach-phenoltricarbonsauren Aethyläthers ist in Wasser, schon in kaltem, ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt neutral. Die wasserhaltige Verbindung ist ferner leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem. Bemerkenswerth ist, dass durch Umkristallisiren aus nahezu absolutem Alkohol das Kry stallwasser nicht herausgenommen wird; bei näherer Untersuchung ergab sich, dass das entwässerte Salz in ganz absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich ist, sich aber leicht auflöst, wenn man ein paar Tropfen Wasser hinzufügt. Beim Erkalten erhält man dann wieder die Verbindung mit 1 Mol. Krystallwasser.

Chlorbarium bringt in der wässrigen Lösung dieses Natronsalzes einen Niederschlag hervor, der sich in heißem Wasser leicht löst und beim Erkalten sich in schönen Nadeln wieder ausscheidet. Er ist ohne Zweifel das entsprechende Barytsalz. Ebenso verhalten sich salpetersaures Silber und andere Metallsalze. Durch Salzsäure wird das Natrium herausgenommen und man bekommt den

einfach-sauren Phenoltricarbonsäureäther



Derselbe fällt als weisse Krystallmasse aus, wenn man eine kalte wässrige Lösung des äthersauren Natrons mit Salzsäure übersättigt. Man filtrirt ab und krystallisiert am besten aus stark verdünntem heissem Alkohol um. Beim Erkalten scheiden sich lange, ziemlich breite Nadeln aus, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Ueber Schwefelsäure geht das Wasser langsam, schneller bei 100° fort; beim Stehen an der Luft wird es nicht wieder aufgenommen.

1) 1,585 Grm. verloren bei 100° 0,096 Grm. an Gewicht = 6,18% (ber. 6,0).

2) 0,2485 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,500 CO₂ und 0,1120 H₂O.

Berechnet für			Gefunden.
C ₆	H ₂	COO C ₂ H ₅	
OH	COO	C ₂ H ₅	
		COO H	
C ₁₈	156	55,82	55,82
H ₁₄	14	4,96	5,05
O ₇	112	89,72	—
	282	100,00	

C ₁₈	156	55,82	55,82
H ₁₄	14	4,96	5,05
O ₇	112	89,72	—
	282	100,00	

Der einfache-saure Phenoltricarbonsäureäther ist in starkem Alkohol, auch in der Kälte, sehr leicht löslich, löst sich nicht unbeträchtlich in heissem Wasser und krystallisiert daraus in Nadeln. Diese Nadeln, überhaupt die wasserhaltige Verbindung, schmelzen schon in heissem Wasser, während die entwässerte in siedendem Wasser fest bleibt und erst nach längerem Kochen in Lösung geht. Der wasserfreie saure Aether schmilzt bei 148°; darüber hinaus erhitzt, giebt er ein Sublimat aus, welches wieder derselbe Körper zu sein scheint.

Voraussichtlich wird es nicht schwierig sein, auch den zweifach-sauren Aether auf analogem Wege zu gewinnen. Aus dem Natronsalz des einfache-sauren Aethers

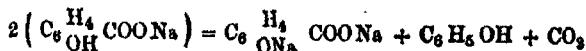
$C_6 H_5 COO C_2 H_5$
 $C_6 OH$ wird durch Zusatz von Natron eine
 $COO Na$

Verbindung $C_6 H_5 COO C_2 H_5$
 ONa entstehen, und diese wird
 $COO Na$

durch Kochen wiederum ein Aethyl gegen Wasserstoff

vertauschen und $C_6 OH$ $COO Na$ bilden u. s. f.
 $COO Na$

Aus allen bis jetzt mitgetheilten Thaten geht hervor, dass die beiden neuen Säuren der Salicylsäure, aus welcher sie dargestellt wurden, sehr ähnlich sind und zu ihr in naher Beziehung stehen; sie lassen sich ja sogar unter gewissen Bedingungen wenigstens zum Theil wieder in dieselbe zurückverwandeln. Diese Uebereinstimmung und ebenso ihr nahes Verhältniss zum Phenol spricht sich weiter in dem Verhalten ihrer neutralen Salze beim Erhitzen aus. Wie neutrales salicylsaures Natron bei 220° sich nach der Gleichung:



in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure spaltet, so giebt das neutrale phenoldicarbonsaure Natron gleichfalls basisch-phenoldicarbonsaures Natron, Phenol und Kohlensäure nach der Gleichung:



Das neutrale Natronsalz wurde zu diesem Zwecke fein gepulvert, bei 160° getrocknet und im Oelbade im Wasserstoffstrome erhitzt. Zwischen 220 und 250° geht die Spaltung vor sich, und zwar fast ebense glatt, wie bei dem salicylsauren Natron. So erhielt ich aus 82,5 Grm. neutralem Salz 4,1 Grm. Phenol (berechnet 4,5) und 23,6 Grm. basisches Salz (ber. 23,8); der Gewichtsverlust des ganzen Apparats (= 4,8) gab die Menge der fortgegangenen Kohlensäure an (ber. 4,2). Das Phenol in der Vor-

lage ist krystallisiert und rein, enthält nur eine kleine Menge Wasser, da das Natronsalz sehr hygrokopisch ist; es destillirte nach Abgabe einiger Wassertropfen vollständig zwischen 182 und 183° über und das Destillat schmolz bei 41°. Aus dem Retorteninhalt wurde reine Phenoldicarbonsäure wieder abgeschieden.

Das resultirende basische Natronsalz erleidet beim stärkeren Erhitzen über 300° hinaus kaum eine weitere Veränderung, im Kohlensäurestrom dagegen geht es allmählich, wie zu erwarten war, in phenoltricarbonsaures Natron über. Nach mehrstündiger Einwirkung hatte sich eine grosse Menge dreibasische Säure gebildet, welche von unveränderter Dicarbonsäure getrennt und gereinigt wurde; sie stimmte in allen Eigenschaften mit der direct aus der Salicylsäure dargestellten überein.

Auch das neutrale phenoltricarbonsaure Natron giebt in der Hitze Phenol und Kohlensäure ab, aber hier vorläuft die Reaction weniger glatt, die Spaltung ist wenigstens unter 300° eine unvollständige. Etwas mehr Phenol bekommt man durch Erhitzen der Phenoltricarbonsäure mit Kalk.

Es ist nun vor Allem noch eine wichtige Frage zu beantworten, nämlich die, ob die Tricarbonsäure im Stande ist, noch mehr Kohlensäure aufzunehmen und in eine vier-, resp. fünfbasische Säure überzugehen. Ich habe in dieser Richtung mehrere Versuche angestellt, bin aber nicht zu dem gewünschten Resultat gelangt. Schon der Umstand, dass ich bei den zahlreichen Darstellungen der zwei- und dreibasischen Säure nie eine andere Säure von höherer Basicität aufgefunden hatte, machte es wahrscheinlich, dass mit der Bildung der Phenoltricarbonsäure die Kohlensäureaufnahme, wenigstens unter dem Einfluss des Natrons, ihren Abschluss erreicht habe. Und in der That erhielt ich beim Behandeln von reinem neutralem und basischem tricarbonsaurem Natron mit Kohlensäure keine neue Säure. Was das Natron nicht vermag, hätte vielleicht das mit kräftigeren Affinitäten begabte Kali bewirken können, aber auch die Kalisalze gaben bei gleicher Behandlung immer

wieder nur Phenoltricarbonsäure. Freilich ist es nicht unmöglich, dass sich eine Säure von höherer Basicität in geringer Menge zwar gebildet hat, aber übersehen wurde, ich werde deshalb meine Versuche wiederholen und die Produkte nochmals einer gründlichen Prüfung unterwerfen. Ebenso werde ich das Studium der beiden beschriebenen Säuren fortsetzen und namentlich festzustellen suchen, in welcher Beziehung sie zu den bekannten Phtalsäuren resp. den von Fittig und Baeyer entdeckten Benzoltricarbonsäuren stehen. Ob die Oxytrimesinsäure, welche durch Oxydation der Oxyuvitinsäure Oppenheim's¹⁾ sich wahrscheinlich wird erhalten lassen, mit meiner Phenoltricarbonsäure identisch oder nur isomer ist, wird vielleicht schon die nächste Zukunft lehren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Juni 1876.

Beitrag zur Theorie der „katalytischen Wirkungen“ des Platins;

von

Ernst von Meyer.

Die bisher angestellten zahlreichen Versuche über die sogenannten katalytischen Wirkungen des Platins haben noch nicht eine genügende Theorie dieser merkwürdigen Erscheinungen zu begründen vermocht. Während man zuerst vollständig auf eine streng wissenschaftliche Erklärung der in Rede stehenden Vorgänge verzichtete, haben sich die späteren theoretischen Vorstellungen wesentlich in zwei einander entgegengesetzten Richtungen be-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 526.

wegt, welche im Folgenden kurz in ihren Grundzügen¹⁾ wiedergegeben werden sollen. Ich beschränke mich bei dieser Darlegung, sowie bei den sich anschliessenden Versuchen wesentlich auf die Vorgänge, welche durch die sauerstoffübertragende Wirkung des Platins und seiner Oxyde charakterisiert sind.

Berzelius²⁾, welcher den Ausdruck „katalytische Kraft“ zuerst gebrauchte, hat eine wirkliche Erklärung für die eigenthümlichen Wirkungen nicht zu geben versucht; zwar betont er wiederholt die nahen Beziehungen dieser Art „Contakterscheinungen“ mit der durch Kontakt hervorgerufenen Elektricität, jedoch bleibt „katalytische Kraft“ nur ein leeres Wort für den noch fehlenden bestimmten Begriff. — Berzelius definirt katalytisch wirkende Körper im Allgemeinen als solche, „die durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen“, eine Umschreibung der That-sachen, welche keine Erklärung derselben enthält.

Faraday hat zur Erklärung der uns beschäftigenden Wirkung des Platins angenommen, dass von diesem, namentlich wenn es in fein zertheiltem Zustande vorhanden ist, Sauerstoff reichlich verdichtet und so mit kräftig oxydirender Wirkung ausgestattet sei. Denkt man sich von dem am stärksten mit Sauerstoff beladenen, nach Davy dargestellten Platinmohr, welcher das 258-fache seines Volumens an Sauerstoff aufzunehmen vermag, diesen absorbiert, so berechnet sich, dass die zu dieser Verdichtung erforderliche Kraft etwa 1000 Atmosphären Druck entspricht. Das Platin besitzt nach diesen Voraussetzungen eine ganz ausserordentliche Oberflächenwirkung.

Gegen die Auffassung einer mechanischen Bindung des Sauerstoffs durch Platin wandte sich de la Rive³⁾ mit einer Erklärungsweise, welche ein rein

1) Vergl. Hüfner's (dies Journ. [2] 10, 148 f. u. 385 ff.) treffliche kritische Erörterungen über denselben Gegenstand.

2) Vergl. seinen Jahresber. 15, 287 ff.

3) Pogg. Ann. 46, 482.

chemisches Moment einführt; er macht die Voraussetzung, dass Platin bei Gegenwart von Sauerstoff sich mit einer dünnen Schicht Oxyd (oder Oxydul) übersieht, welche durch Wasserstoff zu Platin reduciert wird; dieses wird sofort durch den vorhandenen freien Sauerstoff oxydiert u. s. f. Durch diesen Kreisprozess, die abwechselnde Oxydation und Reduction, würde die fast unbegrenzte Wirksamkeit kleiner Mengen Platin eine befriedigende Erklärung finden.

Die Hypothese de la Rive's stützt sich auf die Beobachtung, dass Platinplatten, welche nach dem Trocknen an der Luft als negative Elektroden dienen, bei Zersetzung des Wassers weniger Wasserstoff liefern, als dem Verhältniss 2:1 entspricht; auch wird erst einige Secunden nach Durchleiten des Stromes die Entwicklung von Wasserstoff bemerkt. Diese Beobachtungen sollen ihre Erklärung in der Bildung einer Oxydulschicht finden, welche zunächst reduziert wird. Auch wird die Thatssache zur weiteren Stütze herangezogen, dass eine als positive Elektrode dienende Platinplatte sich mit einer Schicht (Oxydul) überzieht, welche beim Stromwechsel sofort reduziert wird.¹⁾

Nach neueren Beobachtungen von Helmholtz²⁾ ist die obige Annahme de la Rive's unzulässig, weil eine wirkliche Verdichtung („Oclusion“) sowohl des Wasserstoffs wie des Sauerstoffs stattfinde, welche Gase in diesem Zustande chemisch besonders wirksam seien. — Dass in der That bei diesen Vorgängen Oberflächenwirkung im Spiele ist, ergibt sich aus der mit der feineren Zertheilung des Platins erheblich gesteigerten Energie, sowie in-

¹⁾ Die chemische Hypothese de la Rive's über die Wirkung des Platins hat das mit der Aetherbildungstheorie gemein, dass sie, wie diese, Entstehung und Zersetzung einer Verbindung im Verlauf sehr kurzer Zeit annimmt. Noch schärfer ist die Analogie der von de la Rive angenommenen abwechselnden Oxydation und Reduction mit dem Prozess der Schwefelsäurabildung; dem Platin entspricht das Stickoxyd, welches Sauerstoff chemisch bindet, um ihn dann an schweflige Säure abzugeben.

²⁾ Pogg. Ann. 150, 483.

direct aus der in ähnlicher Weise, nur in schwächerem Maasse die Oxydation vermittelnden Wirkung vieler poröser, chemisch indifferenter Körper. Einer einfachen Absorption des Sauerstoffs jedoch widerspricht die That-sache, dass mit erhöhter Temperatur die Wirksamkeit des Platins beträchtlich zunimmt; man muss daher wohl noch ein anderes Moment zu Hülfe nehmen.

Hüfner¹⁾) gelangt bei seinen theoretischen Betrachtungen über die katalytischen Wirkungen des Platins zu der Annahme, das letztere besitze die Fähigkeit, den Zusammenhang der Atome im Sauerstoffmolekül zu lockern; dadurch werde der Sauerstoff befähigt, Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren.

Diese Hypothese hat meines Erachtens den Vorzug vor anderen, dass mit ihrer Hülfe auch andere „katalytische Wirkungen“ des Platins erklärt werden können, so seine Fähigkeit, freien Wasserstoff in einen activen, sozusagen nascirenden Zustand zu versetzen (man denke an die Reduction von Blausäure zu Methylamin (Debus), von Stickoxyd, salpetriger Säure etc. zu Ammoniak.²⁾)

Wenn die bisherige Annahme richtig ist, nach welcher die chemische Energie des sogenannten nascirenden Wasserstoffs auf Spaltung des Moleküls in seine Atome beruht, so ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch einer Lockerung des Atomzusammenhangs im Wasserstoffmolekül ähnliche, wenn auch schwächere reducirende Wirkungen entsprechen werden.

So viel die Hypothese Hüfner's für sich hat, indem sie auch die mit zunehmender Temperatur gesteigerte Wirksamkeit des Platins durch stärkere Lockerung der Atome in den Gasmolekülen erklärt, so dürfte sie allein doch nicht genügen. Denn die Annahme einer starken Bindung des Sauerstoffs ist wohl nicht zu umgehen.

Fasst man nur die bei Gegenwart freien Sauerstoffs geäusserten Oxydationswirkungen des Platins in das Auge,

1) Dies Journ. [2] 10, 396, 408.

2) Kuhlmann, Berzelius Jahresber. 19, 178.

so ist man zunächst geneigt, die de la Rive'sche Hypothese als besonders plausibel gegenüber den auf mechanische Wirkungen zurückgeführten Erklärungsversuchen zu bevorzugen. Erwägt man aber, dass Platin auch chemische Vorgänge ganz anderer Art (z. B. Reductionen) einleitet und begünstigt, dass ferner andere poröse Körper (fein zertheilte Metalle¹⁾, Bimstein etc.) ebenso wie das Platin, nur in schwächerem Maasse, sauerstoffübertragend wirken, so müssen Zweifel gegen die chemische Theorie de la Rive's auftreten. Einen wirklichen Beweis gegen den Hauptsatz derselben, dass der Sauerstoff vorübergehend chemisch von dem Platin gebunden und dadurch wirksam werde, enthalten die eben angeführten Thatsachen jedoch nicht.

Die folgenden Versuche sind in der Absicht angestellt worden, zu prüfen, ob nicht auf exactem Wege der Beweis für oder gegen die Zulässigkeit der de la Rive'schen Hypothese beizubringen ist. Ich glaube ihre Unrichtigkeit an der Hand des Experimentes streng nachgewiesen zu haben.

Die von mir über die Einwirkung von Platin auf Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff früher beobachteten Thatsachen²⁾ geben den Anstoss und boten den Ausgangspunkt zu den folgenden Versuchen. Jene Einwirkung ist durch den Umstand charakterisiert, dass der frei in dem Gasgemenge vorhandene Sauerstoff vorwiegend zur Oxydation des Kohlenoxyds dient. In mehreren Fällen (vergl. Versuche 5a, 6a, 9a) wurde constatirt, dass die relative Affinität des Kohlenoxyds zu dem durch Platin übertragbaren Sauerstoff die des Wasserstoffs zu demselben um das 7—8fache übertraf.

Ich stellte mir nun die Frage: Wie wirkt auf ein sauerstofffreies Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd der chemisch mit Platin verbundene Sauerstoff? Werden die leicht reducibaren Oxyde des Platins (PtO

¹⁾ Dulong und Thenard, Berzelius' Jahresber. 4, 67.

²⁾ Dies Journ. [2] 18, 121 ff.

und PtO_4) in derartige Gasgemische eingeführt, so kann, wenn Temperaturerhöhungen vermieden werden, nur der chemisch gebundene Sauerstoff zur Oxydation dienen. Ist unter solchen Umständen die Wirkung, welche sich in dem Verhältniss der Oxydationsprodukte, Kohlensäure und Wasser, anspricht, eine total verschiedene von der durch freien Sauerstoff und Platin hervorgebrachten, so ist der Schluss, dass die Hypothese de la Rive's damit hinfallig wird, vollkommen gerechtfertigt.

In der That haben die Versuche auf's Klarste gezeigt, dass der chemisch gebundene Sauerstoff sowohl des Platinoxyduls als Platinoxyds resp. Platinoxyhydrats eine ganz andere Wirkung auf Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff ausübt, als der freie durch Platin aktiv gewordene Sauerstoff.

Einwirkung des Platinoxyduls, PtO , und des Platinoxyds, PtO_2 , resp. Platinoxyhydrats, $\text{PtO}(\text{OH})_2$ auf Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Die Angaben über das Verhalten der leicht reducierbaren Oxyde des Platins sind ziemlich mangelhaft. Durch Vorversuche hatte ich gefunden, dass beide Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur auf Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff oxydiren einwirken, Platinoxydul jedoch unverhältnismässig stärker, als Platinoxyd (siehe Vers. 2). Wasserstoff für sich entzieht dem Oxydul, wie dem Oxyd, mit grosser Energie den Sauerstoff unter Erglühen. Die Gegenwart von Kohlenoxyd hemmt die Einwirkung des Wasserstoffs in ähnlicher Weise, wie dies bei Anwendung von metallischem Platin und freiem Sauerstoff beobachtet ist (vergl. meine Abhandlung, dies Journ. [2] 13, 121 ff.).

Das bei den folgenden Versuchen angewandte Platinoxydul, PtO , wurde durch Digeriren von Platinchlorür, PtCl_2 , mit einem geringen Ueberschuss von Kalilauge, sorgfältiges Auswaschen und Trocknen des Niederschlages

bei 105—110° gewonnen. So dargestellt enthält das Oxydul stets schwankende Mengen von Chlorür, welches jedoch bei diesen Versuchen nicht stört.³⁾

Das zu entsprechenden Versuchen dienende Platinoxyd wurde nach Döbereiner's Verfahren²⁾ rein erhalten. Eine mit überschüssigem kohlensaurem Natron versetzte Platinchloridlösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, der ungelöst bleibende Niederschlag sodann mit sehr verdünnter Essigsäure mehrmals digerirt, schliesslich mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Hydratwasser des so erhaltenen Platinoxyhydrats wird erst vollständig durch längeres Erhitzen auf 175° ausgetrieben, während das Hydrat, $\text{PtO}_{\frac{\text{OH}}{\text{OH}}}$, selbst bei 180° noch kein Wasser verliert.

Diese auffallende Beständigkeit des Hydrats sowohl, wie auch des Oxyds wird durch folgende Analysen bestätigt:

I. 0,3802 Grm. einer bei 125—130° getrockneten Probe gaben nach dem Glühen 0,3015 metall. Pt = 79,3 pCt.

II. 0,4075 Grm. einer anderen bei 190° getrockneten Probe ergeben 0,3190 Pt = 79,44 pCt.

III. 0,2088 Grm. derselben Probe geben 0,1654 Grm. Pt = 79,30 pCt.
 $\text{PtO}_{\frac{\text{OH}}{\text{OH}}}$ enthält 79,80 pCt. Pt.

IV. 0,1483 Grm. einer bei 175° getrockneten Probe lieferten 0,1223 Grm. Pt = 85,36 pCt — PtO_2 enthält 86,0 pCt.

Zur Einführung der Platinoxyde in die Gasgemische wurden annähernd gleiche Mengen jener in gleich grossen Papierstreifen fest eingewickelt an Platindrähten befestigt. Versuchsfehler waren zwar wegen der Anwendung des porösen Materials und der dadurch bewirkten Einführung atmosphärischer Luft nicht auszuschliessen, jedoch konnte ihr geringer und wenig schwankender Betrag genau durch

¹⁾ Durch einen besonderen Versuch überzeugte ich mich, dass Platinchlorür für sich auf Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ohne jegliche Einwirkung ist, wenigstens während der kurzen Dauer der mit Platinoxydul angestellten Versuche.

²⁾ Fogg. Ann. 28, 181.

„katalytischen Wirkungen“ des Platins. 131

die bei jedem Versuche ausgeführten Controlanalysen festgestellt werden. War die Einwirkung (namentlich des Platinoxyduls) sehr energisch, so wurde zur Erhaltung einer niederen Temperatur das Papier abwechselnd unter das Quecksilber getaucht und wieder in das Gasgemisch eingeführt.

Versuch 1.

Einwirkung von Platinoxydul, PtO, auf ein constantes Gemenge, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältniss von 100:68,6 enthielt.

In etwa gleich grosse Vol. dieser Mischung wurden annähernd gleiche Mengen des Platinoxyduls verschieden lange Zeit eingeführt; nach Entfernung desselben wurde das bleibende Gasvolumen gemessen, dann die entstandene Kohlensäure bestimmt, endlich der Rückstand eudiometrisch analysirt. In entsprechender Weise verfuhr ich bei den folgenden Versuchen.

Wegen des Ueberschusses von Kohlenoxyd war in diesem Falle die Einwirkung des Platinoxyduls eine ziemlich langsame.

Versuch 1a.

Dauer der Einwirkung: 15 Minuten.

	Boob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Mischung	67,2	12,7	0,6406	41,14
Nach Einwirkung des PtO	58,4	12,9	0,6909	35,18
Nach Absorption der CO ₂	55,0	12,2	0,6435	33,88

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	75,8	18,0	0,8492	25,27
Nach Zul. von Luft	319,5	18,0	0,5928	180,80
Nach Verpuffung	298,7	12,9	0,6664	158,87
Nach Absorption der CO ₂	269,0	11,8	0,5576	144,03

Nach der eudiometrischen Bestimmung enthalten die angew. 25,27 Vol. 9,67 Vol. H und 14,84 Vol. CO, zusammen 24,51 Vol., der Ueberschuss, 0,76 Vol., ist herbeigeführt durch die mit dem Platinoxydul eingeführte Luft. Nach dieser Analyse enthalten die rückständigen

33,88 Vol. 12,97 Vol. H und 19,91 Vol. CO (zusammen 32,88 Vol.). Da nun die ursprünglich angewandten 41,14 Vol. aus 16,75 Vol. H und 24,39 Vol. CO bestanden, hat die audiometrische Bestimmung ergeben, dass durch das Platinoxydul

4,48 Vol. CO
und 3,78 Vol. H

oxydiert sind¹⁾.

Vergleicht man das Verhältniss, in welchem die beiden Gase oxydiert sind, mit dem ursprünglich gegebenen, so zeigt sich kein erheblicher Unterschied. Wenn man den Affinitätscoefficienten berechnet²⁾, welcher angiebt, in welchem Verhältniss die Affinitäten gleicher Moleküle Wasserstoff und Kohlenoxyd (zu Sauerstoff) stehen, so findet man den Werth 0,819. Die Affinität eines Moleküls Wasserstoff ist als Einheit gewählt.

Das Resultat der Oxydation ist somit höchst bemerkenswerth, indem durch den chemisch an Platin gebundenen Sauerstoff relativ mehr Wasserstoff, als Kohlenoxyd oxydiert wird. Nach den Versuchen über die Einwirkung von Platin und freiem Sauerstoff (dies Journ. [2] 13, 121 ff., namentlich Versuche 5, 6, 9) lässt sich mit grosser Sicherheit erwarten, dass bei Anwendung der obigen Mischung nach Zusatz von Sauerstoff durch Platin mindestens relativ 7- bis 8mal so viel Kohlenoxyd als Wasserstoff oxydiert worden wäre, dass also ein Affinitätscoefficient von der Grösse 7—8 sich ergeben haben würde. Demnach ist der Unterschied in der Wirkung des Platinoxyduls einerseits, des Platins und freien Sauerstoffs an-

¹⁾ Die Summe der oxydierten Gasvolume muss theoretisch der beobachteten Gesamtcontractio gleich sein; dass die letztere immer geringer ist als erstere, ist Folge der unvermeidlichen, mit dem betr. Platinoxyd eingeführten Luft, welche eine entsprechende Verminderung der Contraction bewirkt. Bei obigem Versuche (1a) beträgt die Summe der oxydierten Volume 8,26, die beobachtete Gesamtcontractio 7,26; Differenz 1,0.

²⁾ Vergl. meine Erörterungen, dies Journ. [2] 18, 180, 180 etc.

dererseits auf Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemenge ein enormer.

Versuch 1 b.

Dauer der Einwirkung: 50 Minuten.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Mischung	72,7	12,7	0,6356	44,16
Nach Einwirkung des PtO	58,3	12,9	0,6188	39,27
Nach Absorption der CO ₂	50,6	11,4	0,6273	30,47

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	70,0	12,0	0,3484	29,86
Nach Zul. von Luft	299,5	11,8	0,5790	166,18
Nach Vorpuffung	275,5	11,8	0,5546	146,47
Nach Absorption der CO ₂	259,6	11,9	0,5315	182,22

Die bei der eudiometrischen Analyse angewandten 29,86 Vol. enthalten 8,39 Vol. H und 14,25 Vol. CO, demnach die nach Absorption der CO₂ rückständigen 30,47 Vol. 10,95 Vol. H und 18,60 Vol. CO. Da die ursprünglich gegebenen 44,16 Vol. aus 18,00 Vol. H und 26,16 Vol. CO bestehen, sind durch PtO oxydiert worden:

7,56 Vol. CO
und 7,05 Vol. H nahezu im Verhältniss 1:1

Summa 14,61, während die beobachtete Gesamtcontraction 13,69 beträgt (Differenz 0,92).

Die Frage, ob einfache molekulare Beziehungen zwischen den Mengen des oxydierten Wasserstoffs und Kohlenoxyds anzunehmen sind, ob also das von Bunsen für die unvollkommene Verbrennung aufgestellte Gesetz¹⁾) auch für die langsame Oxydation gültig ist, lasse ich als höchst zweifelhaft unerörtert. Für die durch meine Versuche bezeichnete Beweisführung ist die Entscheidung dieser Frage ohne Bedeutung.

1) Zur Prüfung der von Horstmann (Verhandlungen des Heidelberg. Naturhist.-Medic. Vereins N. S. I, 8) auf Grund von Versuchen gegen die Gültigkeit dieses Gesetzes erhobenen Bedenken habe ich Versuche begonnen, welche ich später mittheilen werde.

Während der längeren Einwirkungsduer (im Vergleich mit Versuch 1a) ist noch mehr Wasserstoff im Verhältniss zu Kohlenoxyd oxydiert worden, als bei Versuch 1a. Man erkennt aus dem nach Vers. 1b sich ergebenden Affinitätscoefficienten = 0,688 deutlich, dass der chemisch gebundene Sauerstoff des Platinoxyduls ein stärkeres Bestreben zeigt, sich mit Wasserstoff zu verbinden, als mit Kohlenoxyd.

Dass bei der dreimal längeren Dauer der Einwirkung in Versuch 1b nicht mehr Volume des Gemisches oxydiert sind, wird zum Theil durch die fortwährende Anreicherung des zurückbleibenden Gases an Kohlenoxyd, welches ja hemmend wirkt, zu erklären sein. Während in der ursprünglichen Mischung Kohlenoxyd zu Wasserstoff im Verhältniss 100:68,6 steht, ist letzteres in dem kohlensäurefreien Rückstande

bei Versuch 1a = 100:65,2

bei Versuch 1b = 100:58,9.

Versuch 2.

Durch diesen Versuch sollte die Einwirkung von Platinoxydul, PtO_2 , direct mit der von Platinoxyd, PtO_2 , verglichen werden. Zu diesem Zwecke liess ich auf verschiedene Portionen eines gleich zusammengesetzten Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff jene beiden Oxyde einwirken. Das angewandte Gemenge enthielt die beiden Gase im Verhältniss $\text{CO}:\text{H} = 100:152,4$, oder $\text{H}:\text{CO} = 100:65,2$. Dies Mischungsverhältniss gestattet zugleich einen directen Vergleich mit dem früher (a. a. O. S. 144) mitgetheilten Versuche 9a, bei welchem Platin bei gleichzeitiger Anwendung von Sauerstoff auf ein nahezu gleiches Gasgemenge ($\text{CO}:\text{H} = 64,5:100$) einwirkte.

Versuch 2a. Einwirkung von Platinoxydul. Die Reaction bei Einführung desselben war eine sehr lebhafte; zur möglichsten Verhütung einer Temperatursteigerung und dadurch veranlasster secundärer Vorgänge wurde das Papier mit dem Oxydul mehrmals unter das

Quecksilber getaucht und nach 1 Minute vollständig entfernt.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	85,4	12,6	0,6569	53,63
Nach Einwirkung des PtO	68,8	12,9	0,6378	40,98
Nach Absorption der CO ₂	62,0	12,6	0,6454	38,25

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	82,4	12,8	0,8667	28,86
Nach Zul. von Luft	316,0	12,9	0,6017	182,08
Nach Verpuffung	282,2	13,0	0,5867	152,66
Nach Absorption der CO ₂	268,2	13,0	0,5586	140,84

Die eudiometrisch analysirten 28,86 Vol. enthalten 15,51 Vol. H und 12,32 Vol. CO, demnach die rückständigen 38,25 Vol. 20,56 Vol. H und 16,33 Vol. CO; da in den ursprünglich angewandten 53,63 Vol. 21,15 Vol. CO und 32,48 Vol. H vorhanden waren, sind demnach durch das Platinoxydul oxydiert:

4,82 Vol. CO
und 11,92 Vol. H nahezu im Verhältniss 2:5

Summa 16,74, während die beobachtete Gesamtcontraction 15,38 (Differenz 1,36) beträgt.

Der aus obigen Werthen berechnete Affinitätscoefficient = 0,614 zeigt auch bei diesem Versuche (vergl. Vers. 1a und 1b), dass der Sauerstoff des Platinoxyduls in stärkerem Maasse zur Oxydation des Wasserstoffs, als zu der des Kohlenoxyds dient.

Ueber die Einwirkung des Platinoxyds, PtO₂, auf das gleich zusammengesetzte Gasgemisch giebt der folgende Versuch Aufschluss:

Versuch 2b. Die Reaction des Platinoxyds war ausserordentlich träge; erst nach 4 stündiger Einwirkung wurde dasselbe entfernt. Man darf annehmen, dass bei nahe die 200fache Zeit für Platinoxyd erforderlich war, um etwa denselben Effect wie Platinoxydul zu erreichen.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck,	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	95,2	12,9	0,6802	61,84
Nach Einwirkung des PtO ₂	75,4	13,1	0,6597	47,46
Nach Absorption der CO ₂	62,5	12,4	0,6589	39,89

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	84,7	13,1	0,9688	29,77
Nach Zul. von Luft	819,8	18,2	0,6044	184,88
Nach Verpuffung	279,4	19,4	0,5837	150,13
Nach Absorption der CO ₂	262,5	12,7	0,5594	140,32

Die eudiometrisch untersuchten 29,77 Vol. enthalten 19,56 Vol. H und 9,81 Vol. CO, demnach die rückständigen 39,89 Vol. 25,88 Vol. H und 12,97 Vol. CO; die ursprünglich gegebenen 61,84 Vol. bestehen aus 37,44 Vol. H und 24,40 Vol. CO, daher sind durch Platinoxyd oxydiert:

$$\frac{11,44 \text{ Vol. CO}}{11,56 \text{ Vol. H}} \text{ im Verhältniss } 1:1$$

Summa 28,00. Beobachtete Gesamtcontraktion 22,45
(Differenz 0,55).

Der sich ergebende Affinitätscoefficient = 1,534 zeigt eine etwas stärkere Affinität des chemisch im PtO₂ gebundenen Sauerstoffs zum Kohlenoxyd, als zum Wasserstoff an.

Vergleicht man die beiden Versuche 2a und 2b mit dem früher mitgetheilten Versuch 9a (a. a. O. S. 144), bei welchem das Verhältniss von Kohlenoxyd zu Wasserstoff in dem ursprünglichen Gase fast gleich ist, so treten die gewaltigen Unterschiede zwischen der Wirkung des freien, durch Platin activ werdenden (Vers. 9a) und des an Platin chemisch gebundenen (Vers. 2a und 2b) Sauerstoffs sehr scharf hervor.

	Affinitätscoefficient.
Versuch 9a. Platin und freier Sauerstoff	7,750
„ 2a. Sauerstoff des Platinoxyduls	0,614
„ 2b. Sauerstoff des Platinoxyds	1,534

Diese Coefficienten drücken aus, wie viel stärker der dem Gemenge (von Kohlenoxyd und Wasserstoff) dargebo-

tene freie oder gebundene Sauerstoff oxydiren auf Kohlenoxyd wirkt, als auf Wasserstoff.

Die Versuche 3 und 4 enthalten Beobachtungen über die Wirkung des Platinoxydhydrats¹⁾, PtO(OH)_2 , auf Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemenge.

Versuch 3.

Das Platinoxydhydrat verweilte in dem Gasgemenge, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältniss 100:76,0 enthielt, 2 Stunden lang, die Einwirkung war eine ziemlich langsame.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. CO	55,8	7,2	0,0286	33,92
Nach Zul. von H	92,0	7,8	0,0662	59,69
Nach Einwirk. d. PtO_3H_2	80,8	7,3	0,0543	51,17
Nach Absorption d. CO_2	77,1	11,2	0,0585	48,62

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	93,8	11,2	0,3744	33,74
Nach Zul. von Luft	361,7	11,4	0,8481	223,90
Nach Verpuffung	328,7	11,5	0,8089	192,07
Nach Absorption der CO_2	300,4	9,4	0,5976	173,54

Die der eudiometrischen Analyse unterworfenen 33,74 Vol. enthalten 14,84 Vol. H und 18,53 Vol. CO, daher die rückständigen 48,62 Vol. 21,09 Vol. H und 26,68 Vol. CO, demnach sind durch Platinoxydhydrat oxydiert:

7,24 Vol. CO
und 4,68 Vol. H nahezu im Verhältniss 3:2

Summa 11,92. Beobachtete Gesamtcontraction = 11,07,
Differenz = 0,85.

Der aus obigen Daten berechnete Affinitätscoefficient = 1,14 zeigt, dass etwas mehr Kohlenoxyd, als dem ursprünglichen Mischungsverhältniss (CO : H) entspricht, verbrannt ist.

¹⁾ Ueber Darstellung und Analysen desselben (S. 130).

188 v. Meyer: Beitrag zur Theorie der
Versuch 4.

Einwirkung von PtO(OH)_2 auf ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff: $\text{CO} : \text{H} = 100 : 111,50$.

Versuch 4a.

Dauer der Einwirkung: 16 Stunden.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	78,3	12,8	0,6386	47,70
Nach Einwirk. d. PtO_3H_2	44,2	11,7	0,6113	25,91
Nach Absorption der CO_3	28,8	11,1	0,6206	17,18

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	41,8	13,0	0,8860	18,00
Nach Zul. von Luft	167,8	12,9	0,4538	72,63
Nach Verpuffung	148,0	12,9	0,4283	58,49
Nach Absorption der CO_3	131,9	13,0	0,4244	53,44

Die eudiometrisch analysirten 18,00 Vol. enthalten 7,74 Vol. H und 5,05 Vol. CO, die rückständigen 17,18 Vol. also 10,24 Vol. H und 6,68 Vol. CO; da nun die ursprünglich angewandten 47,70 Vol. aus 25,14 Vol. H und 22,56 Vol. CO bestehen, sind durch Platinoxyhydrat oxydirt:

15,88 Vol. CO
und 14,90 Vol. H

Summa 30,78. Beobachtete Gesammtcontraction = 30,52 (Differenz 0,26). Affinitätscoefficient = 1,190.

Bei Versuch 4b, welchen ich nur auszugsweise mittheile, wirkte eine andere Portion desselben Platinoxyhydrats 12 Stunden lang ein. Das angewandte Vol. des Gemisches betrug 53,78, welche aus 28,96 Vol. H und 25,42 Vol. CO bestanden; das nach Einwirkung und Absorption der Kohlensäure übrige Vol. = 29,88 enthielt nach der Analyse 15,24 Vol. H und 14,00 Vol. CO, demnach sind durch PtO(OH)_2 oxydirt:

11,42 Vol. CO } nahezu im Verhältniss der ur-
und 18,12 Vol. H } sprünglich gegebenen Gase.

Summa 24,58. Beobachtete Gesammtcontraction = 23,90 (Differenz 0,66). Affinitätscoefficient = 0,97.

Bevor ich die Resultate der obigen Versuche kurz zusammenfasse, möge eine Zusammenstellung derselben die Uebersicht erleichtern:

	Ursprüngliches Verhältniss der Gase.		Oxydationsmittel und Dauer der Einwirkung.	Affinitäts- coefficient.
	CO	H		
Versuch 1a.	100	68,6	PtO (15 Min.)	0,819
	100	68,6	PtO (50 Min.)	0,666
" 2a.	100	158,4	PtO (1 Min.)	0,614
	100	158,4	PtO ₂ (240 Min.)	1,584
" 3	100	78,0	PtO (OH) ₂ (120 Min.)	1,140
" 4a.	100	111,5	PtO (OH) ₂ (16 Stund.)	1,190
" 4b.	100	111,5	PtO (OH) ₂ (12 Stund.)	0,970

Stellt man diese Resultate den Ergebnissen der früheren Versuche (dies Journ. [2] 18, 121 ff.) gegenüber, so zeigen die obigen Versuche 1—4 mit Bestimmtheit, dass bei der Oxydation von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen der chemisch mit Platin, sei es im Oxydul, PtO, oder Oxyd, PtO₂ (resp. Oxyhydrat PtO(OH)₂) gebundene Sauerstoff absolut anders wirkt, als der freie, durch metallisches Platin aktiv gewordene Sauerstoff. Die vollständige Verschiedenheit der Wirkung in beiden Fällen führt folgerichtig zu dem Schluss, dass die Hypothese de la Rive's (vergl. S. 125), nach welcher freier Sauerstoff erst durch vorübergehende chemische Verbindung mit Platin (durch Oxydation desselben) zur Wirksamkeit gelangt, unzulässig ist.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Verunreinigungen der Leipziger Flüsse;

von

O. Bach.

Gewöhnlich dienen die Flüsse, und namentlich wenn sie auf ihrem Laufe Städte berühren, dazu, die aus letzteren abfallenden flüssigen Produkte aufzunehmen und wegzuführen, indem in dieselben die Schleusenwässer eingeleitet und durch die erleidende grosse Verdünnung unschädlich gemacht werden. Ausserdem aber sind die Flüsse noch dazu bestimmt, die manichfältigen Abflusswässer von an ihnen gelegenen Fabriken aufzunehmen und missbräuchlicher Weise werden in dieselben grosse Mengen von Asche, Schlacken, zerbrochenes Thongeschirr, Schutt aus Gebäuden, Strassenkehricht, Thiercadaver, kurz alle die Stoffe, deren der Mensch sich auf bequeme Weise entledigen will, geworfen. Dass dadurch aber das Wasser in seinen guten Eigenschaften geschädigt werden muss, liegt auf der Hand. Bis zu welcher fabelhaften Verunreinigung aber die Flüsse geschädigt werden können, erhellt aus Berichten der im Jahre 1868 in England eingesetzten Commission, zur Erforschung und Abstellung der Verunreinigung der englischen Flüsse. Wenn schon zugegeben werden muss, dass in Deutschland die Verhältnisse in dieser Beziehung günstiger liegen, da unsere Flüsse in der Mehrzahl bedeutend wasserreicher als die englischen sind, so zeigt doch eine im Jahre 1871 vorgenommene Untersuchung der Spree in Berlin, bis zu welcher geradezu gesundheitsgefährlichen Höhe auch bei uns die Verunreinigung der Flüsse gelangen kann.¹⁾

Die Untersuchungen der Leipziger Flusswässer und ihrer Verunreinigungen durch die Stadt beschränken sich bis jetzt blos auf zwei im Jahre 1863 von Reinisch aus-

¹⁾ Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege 1871, S. 292.

geführte Analysen des Pleissenwassers bei seinem Eintritt und Austritt aus der Stadt.

Da der Verfasser bereits einige Male Gelegenheit hatte, bei Untersuchungen von Fabriksabflusswässern mit beregtem Gegenstand in nähere Berührung zu kommen, und andererseits sich durch den alljährlich im Sommer das Auge und die Nase eines Jeden beleidigenden Zustand der Parthe dazu bewogen fühlte, hat er es unternommen, sich mit den hiesigen Flussverhältnissen näher zu beschäftigen.

Wie bereits erwähnt, liegen bis jetzt ausser zwei Analysen des Pleissenwassers keine eingehendere Untersuchungen vor. Aus den Analysen von Reinisch, die sich nur auf die Bestimmung der mineralischen Bestandtheile beschränken, geht hervor, dass die Menge fast aller Bestandtheile, hauptsächlich die des Chlors, der Schwefelsäure, des Kalkes und der Magnesia, nach dem Durchflusse durch Leipzig zugenommen, die Menge der organischen Substanzen aber (durch Glühverlust bestimmt) sich nicht verändert hat. Diese Angabe muss auffallen, wenn man bedenkt, dass doch aus den vielen Häusern, die längs der Pleisse liegen, die Tagewässer direct in dieselbe geleitet werden, ausserdem mehrere Fabriken, auch das städtische Schlachthaus, direct an ihr gelegen sind, und diese doch alle zur Vermehrung der organischen Substanzen beitragen. Ausser von der Pleisse wird Leipzig von der Parthe und ein kleines Stück von der Elster oder richtiger dem Elstermühlgraben berührt. Wie bereits erwähnt, ist der Durchfluss der Pleisse der längste. Derselbe beträgt 4400 Schritt, ihr folgt die Parthe, die vom Eintritt in die Stadt bis zu ihrem Einfuss in die Pleisse, der noch innerhalb Leipzigs erfolgt, 1800 Schritt beträgt, und schliesslich der Elstermühlgraben, der 1000 Schritt innerhalb der städtischen Häuserreihen läuft. Die eigentliche Elster berührt städtisches Gebiet zu wenig und wurde deshalb nicht mit in Untersuchung gezogen.

Die Untersuchungen, welche im Monat Mai vorgenommen wurden, erstreckten sich, wie bei der Untersuchung der Brunnenwässer, namentlich auf die Bestimmung der orga-

142 Bach: Verunreinigungen der Leipziger Flüsse.

nischen Substanzen, welche, da eine Methode zu ihrer directen Bestimmung bis jetzt mangelt, durch Titiren mit übermangansäurem Kali ausgeführt wurde. Die hierbei erhaltenen Zahlen wurden auf die zur Zerstörung der organischen Substanzen nothwendigen Mengen Sauerstoff berechnet. Ausserdem erstreckte sich die Untersuchung auf die durch Zersetzung der organischen Substanzen entstehenden Produkte, namentlich Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure, sowie auf die Bestimmung der, wenn sie in grösseren Mengen vorhanden sind, hauptsächlich den Küchen- und Cloakenwässern entstammenden Chlor- und Schwefelsäuremengen. Um von der Gesamtheit der in Lösung befindlichen Substanzen Werthe zu erhalten, wurden Rückstandsbestimmungen ausgeführt und ausserdem die in den Wässern enthaltenen suspendirten Substanzen bestimmt.

Hierbei wurde nun gefunden, dass 1 Liter Wasser in Grammen enthält:

Fluss.		Suspendirt.			Gelöst.				Organ. Substanz.
		Summa.	Miner.al.	Org.	Summa.	Schwefels.	Chlor.	Ammoniak	
Pleisse	Eintritt	0,017	0,009	0,008	0,200	0,02155	0,0089	—	0,0017
	Austritt	0,050	0,016	0,034	0,256	0,0284	0,0098	—	0,0039
Parthe	Eintritt	0,016	0,008	0,008	0,210	0,0348	0,0086	0,0004	0,0048
	Austritt	0,012	0,010	0,002	0,214	0,0261	0,0088	Spur	0,0026
Elster- mühl- graben	Eintritt	0,029	0,027	0,002	0,240	0,0398	0,0121	—	0,0056
	Austritt	0,082	0,028	0,004	0,242	0,0439	0,0127	—	0,0091

Aus dieser Zusammenstellung der Analysen geht nun zunächst hervor, dass die Pleisse am meisten verunreinigt Leipzig verlässt. Wenn man aber bedenkt, dass die Elster, deren Durchlauf bald 5mal kürzer ist als der der Pleisse, doch während desselben zu Schwefelsäure und Chlor nahezu

eben so viel und an gelösten organischen Substanzen 3,5 mal mehr als die Pleisse aufnimmt, so ergibt sich, dass der Elstermühlgraben als derjenige zu bezeichnen ist, der am meisten verunreinigt wird. Es erklärt sich dies durch seinen Lauf inmitten einer dicht bevölkerten Strasse, und durch das vielfach von der dortigen Bevölkerung betriebene Gewerbe (Fischerei). Dass trotz der grossen Verunreinigung kein Ammoniak oder dessen Oxydationsprodukte nachgewiesen werden konnten, erklärt sich wohl aus dem so schnellen, von allen drei Flüssen überhaupt den schnellsten, und dabei doch den kürzesten Lauf des Mühlgrabens. Auffallend aber ist der Umstand, dass die Parthe der einzige Fluss ist, in dem, und noch dazu vor seinem Eintritt in die Stadt, Ammoniak in bestimmbaren Mengen nachgewiesen werden konnte, nicht minder, dass dieselbe gleichfalls vor ihrem Eintritt in die Stadt mehr Schwefelsäure als bei ihrem Einfluss in die Pleisse enthält, und dass ein Gleiches von dem Gehalt an organischen Substanzen gilt. Hier findet man eine Erklärung für die Thatsache, dass ein Fluss, der, wie die Parthe, am wasserarmsten und dessen Lauf am trägesten ist, beim Durchlauf durch eine Stadt gebessert wird, darin, dass, noch ehe derselbe überhaupt in Leipzig eintritt, bereits mehrere in unmittelbarer Nähe von Leipzig liegende Fabriken ihre Ablaufwässer in denselben gelangen lassen. An der Pleisse sind allerdings ebenfalls, noch ehe sie in die innere Stadt eindringt, mehrere Fabriken gelegen. Durch den Wasserreichtum und schnelleren Lauf der Pleisse wird aber eine derartige Verdünnung erzielt, dass etwaige durch beregte Fabriken bewirkte Verunreinigungen nicht mehr nachzuweisen sind.

Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit.

Seit die Salicylsäure als Arzneimittel Verwendung findet, ist es wünschenswerth, ein einfaches Verfahren zu kennen, um dieselbe schnell und sicher auf ihre Reinheit zu prüfen.

144 Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit.

Nur krystallisierte absolut reine Salicylsäure soll für inneren Gebrauch, sei es als Arzneimittel oder zur Haltbarmachung von Wein, Bier, Früchten etc., verwendet werden. Die weniger reine Säure, welche meist einen fremden Beigeschmack hat, kann bei fortgesetztem Gebrauche, zumal bei Verabreichung grösserer Dosen, der Gesundheit nachtheilige Wirkungen üben. Wenn manche Aerzte gegen die Salicylsäure eingenommen sind, weil sie davon keine guten Erfolge gehabt haben, so röhrt das in den meisten Fällen daher, dass in den Apotheken nicht das reine Präparat, sondern statt der krystallisierten die präcipitirte Salicylsäure dispensirt war.

Ich selbst habe Gelegenheit gehabt, solche und noch schlimmere Erfahrungen zu machen, als ich vergangenen Sommer in verschiedenen Apotheken der Schweiz als Salicylsäure ein gelbliches Pulver als angeblich beste Qualität eingehändigt bekam, welches geradezu ungenießbar, ich möchte sagen, giftig war. Auch in Deutschland wird, wie ich aus eigener Erfahrung weiss, in manchen Apotheken statt der reinen krystallisierten die pulvrig-schneeweisse Salicylsäure zu innerlichem Gebrauche verwendet, welche durch Præcipitiren, Auswaschen und Auspressen gewonnen wird, welche aber, obwohl hinreichend gut zu äusserem Gebrauch, trotz ihrer weissen Farbe nicht hinlänglich rein ist, und kleine Mengen eines fremden harzigen Stoffes enthält, welcher die Wirkungen der Salicylsäure bei innerlichem Gebrauche beeinträchtigt.

Durch folgendes sehr einfaches Verfahren ist Jedermann leicht im Stande, die Qualität der käuflichen Salicylsäure zu beurtheilen. — Man löst eine kleine Menge, $\frac{1}{2}$ Gramm, in etwa der zehnfachen Menge starken Alkohols, giesst die klare Lösung in ein Uhrglas und lässt bei gewöhnlicher Lufttemperatur langsam verdunsten. Die dann zurückbleibende Salicylsäure bildet rings um den Rand des Uhrglaes einen Ring von schön efflorescirenen Krystallaggregaten. Diese efflorescirende Masse ist rein weiss, wenn die Salicylsäure ganz rein und umkrystallisiert war, aber gelblich oder gelb bei der blos präcipitirten Säure. Ist sie bräunlich oder braun, dann ist das Präparat, auch wenn es als Pulver weiss und äusserlich rein erscheint, als schlecht zu verwerfen.

H. Kolbe.

Ueber die Sulfür des Arsens und deren
Verbindungen;

von

Dr. L. F. Nilson.¹⁾

III. Arsenpentasulfid, AsS₅.

Dem zufolge, dass Schwefelwasserstoff nicht sogleich eine Lösung der Arsensäure fällt, wie es der Fall ist mit der arsenigen Säure, war man anfangs der Ansicht, dass kein ihr entsprechendes Schwefelarsen existire. So äussert Berzelius²⁾ 1824, diese Frage betreffend:

Es scheint eine der Arsensäure entsprechende Verbindung zwischen Arsenik und Schwefel nicht zu existiren, denn eine Lösung von Arsensäure wird vom Schwefelwasserstoff nicht gefällt, und wenn feuchte Arsensäure in fester Form dem Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird, so zersetzt sich zwar die Säure, aber es scheint, als ob das Produkt nur eine mechanische Mischung von Schwefel und Schwefelarsenik (AsS₃) wäre, das in Ammoniak mit Hinterlassung von Schwefel gelöst wird.

Im folgenden Jahre zeigte jedoch Pfaff³⁾, dass, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nicht zu schnell unterbrochen wird, eine gelbe Fällung wirklich entsteht und nach andauernder Einleitung des Gases fand er die Lösung frei von Arsen. Da das so erhaltene Schwefelarsen bei geringem Erhitzen sich vollständig in Ammoniak löste, und da ein unternommener analytischer Versuch zeigte, dass die Verbindung aus ungefähr 50 pCt. jedes Bestandtheiles zusammengesetzt war, so hielt sich Pfaff überzeugt, dass das erhaltene Produkt aus Sulfarsensäure bestehe. Es ist vermutlich diese Angabe,

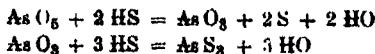
¹⁾ Schluss der Bd. 14, S. 61 abgebrochenen Abhandlung.

²⁾ Lehrb. d. Chemie 1824, Bd. 2, 141.

³⁾ Schweigger's Journ. N. F. 15, 95 (1826).

welche in demselben Jahre Berzelius bewog, seine frühere Ansicht zu ändern; er sagt nun¹⁾: „Sulfarsensäure wird gebildet, wenn Arsenusaure in einigermaassen concentrirter Lösung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird, aber die Zerlegung findet weit langsamer als die der sulfarsenigen Säure statt“, eine Ansicht, die noch in der letzten Auflage seines Lehrbuches zu lesen steht.

Nachher haben Wackenroder und Ludwig²⁾ gezeigt, dass Berzelius' ursprüngliche Auffassung der Zerlegung, welcher Arsensäure durch Schwefelwasserstoff unterworfen ist, die einzig wahre ist, und H. Rose's³⁾ 1859 unternommene Untersuchung dieses Gegenstandes hat zu deren weiteren Bekräftigung gedient; er fand nämlich, dass die Reaction hierbei nach den Formeln:



stattfindet, dass also die zuerst entstandene Fällung aus Schwefel besteht, nur in geringem Maasse mit Schwefelarsen vermischt, dass nach Abfiltrirung desselben die beiden Oxyde des Arsens in der Lösung sich entdecken lassen, dass diese, noch eine kürzere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, ein Schwefelarsen giebt, welches mit kohlensaurem Alkali geglüht, Metallspiegel absetzt — also As S₃ — und dass die vom Trisulfid befreite Flüssigkeit von Neuem von Schwefel getrübt wird; dass man folglich durch zweckmässig abgepasste Einwirkung bald Schwefel, bald Arsentrисulfid erhalten kann.

Deswegen fand sich Rose nicht nur veranlasst, anzunehmen, dass die fragliche Reaction ihren wahren Ausdruck in den angeführten Formeln hatte, sondern er liess sich auch verleiten zu läugnen, dass das Arsenpentasulfid überhaupt in isolirtem Zustande existirt. Als seine Ansicht spricht er nämlich aus, dass dieses Sulfid, so ausgezeichnete Salze es auch zu bilden vermag, doch sogleich

1) „Om Swafvelsalter“, Kgl. Wetensk. Akad. Handl. 1825, S. 257.

2) Arch. d. Pharm. 2. Reihe Bd. 97, 32.

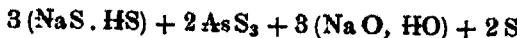
3) Pogg. Ann. 107, 182.

in Trisulfid und freien Schwefel zerfällt, sobald es aus seinen Verbindungen mittelst einer Säure frei gemacht wird, er nimmt also eine Zerlegung an, ähnlich der, welche die unterschweflige Säure unter ähnlichen Umständen erleidet.

Fuchs¹⁾) hat endlich der Frage von der Existenz des Arsenpentasulfids im freien Zustande eine Untersuchung gewidmet, wobei er auch Gelegenheit hatte, der Vergleichung wegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine Arsensäurelösung einer sorgfältigen Kritik zu unterwerfen, die völlig dasselbe Resultat wie Rose's herbeiführte. Fuchs fand sodann, dass das Produkt, welches man durch Zerlegung des Salzes $3\text{NaS}\cdot\text{AsS}_3 + 15\text{HO}$ mittelst Salzsäure erhält, wirklich aus Pentasulfid bestehé, da Schwefelkohlenstoff aus demselben nichts auszuziehen vermag, und dessen Lösung in Ammoniak, von dem es leicht und vollständig aufgenommen wird, mit Silbersolution nur die Reaction der Arsensäure zeigte.

Hiermit war es also entschieden, dass man dieses Schwefelarsen wirklich frei bekommen kann.

Das Arsenpentasulfid, welches zu den unten angeführten Versuchen angewandt worden ist, ist durch Zerlegung des Natriumsulfarsenats mit Salzsäure dargestellt. Dieses Salz wieder ist durch Behandlung des entsprechenden Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Die Einwirkung, durch welche das Schwefelsalz dabei erzeugt wird, findet jedoch höchst langsam statt, so dass die Einleitung des Gases sehr lange Zeit fortdauern muss, weshalb die von Fresenius²⁾) empfohlene Darstellungsart durch



ohne Zweifel den Vorzug verdient, weil sie weit schneller als Berzelius' Methode ausführbar ist, besonders bei Herstellung des Salzes in bedeutender Quantität.

Aus einer grossen Menge dieses Salzes wurde, wie

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1, 189.

²⁾ Dasselbst S. 192.

erwähnt, das Pentasulfid durch Behandlung der verdünnten Lösung mit Salzsäure hergestellt. Der entweichenden grossen Menge Schwefelwasserstoffs wegen nahm ich die Zerlegung im Freien vor, wo eben eine sehr strenge Kälte herrschend war. Das erhaltene Pentasulfid war von einem bedeutend helleren Farbenton als das Trisulfid, beinahe schwefelgelb. Bei seinem Waschen mit Wasser war es bemerkenswerth, dass dies wie von Schwefel opalisirte. Nach vollständigem Auswaschen und Trocknen bei + 80° löste das Sulfid sich unvollständig in Ammoniakflüssigkeit und bei einem Versuche über seine Löslichkeit in kochendem kohlensauren Alkali erhielt man unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff eine tiefschwarze Flüssigkeit, die beim Erkalten unter Fällung von Schwefel hellgelb wurde, und endlich schied sich, nachdem sich Schwefel unaufhörlich abgesetzt hatte, ein krystallisiertes Salz ab, welches mit Salzsäure schweflige Säure entwickelte, und ein gelbes Präcipitat füllte, veranreinigt, wie es war, durch Schwefelsalz. Diese Erscheinungen können nur dadurch erklärt werden, dass das beim Versuche angewandte Sulfid freien Schwefel enthalten hatte, der die Bildung eines Supersulfurets von Kalium verursachte, aus dem Schwefel nachher sich absonderte, und außerdem war auch ein unterschwefligsaures Salz gebildet. Der Gehalt von freiem Schwefel des Pentasulfids könnte aus keiner anderen Ursache hergeleitet werden, als dass dasselbe ursprünglich in Verbindung mit Schwefelwasserstoff als Sulfhydrat gefüllt war, durch dessen nach und nach stattfindende Zerlegung das bemerkte Opalisiren des Wassers beim Waschen erklärt wird, da dies lufthaltig war und folglich eine oxydirende Einwirkung auf das Sulfhydrat ausüben musste, welches nachher in Berührung mit der Luft beim Trocknen eine vollständige oder beinahe vollständige Zerlegung erlitten hat.

Dies Alles veranlasste mich, eine quantitative Untersuchung des in angegebener Weise bereiteten und getrockneten Sulfids anzustellen.

1) 0,65 Grm. gaben, in rauchender Salpetersäure gelöst, nach Abdampfen des Ueberschusses bei 100°, 0,6055 Grm. arsonsaurer Ammon-Magnesia = 0,239 Grm. Arsen.

2) 0,461 Grm. lieferten ebenso 2,1175 Grm. schwefelsauren Baryt, einem Schwefelgehalt von 0,2908 Grm. entsprechend; oder auf 100 Theile:

As	36,77	36,77 75 = 0,49
S	62,87	62,87 16 = 3,93
	99,64	

Das Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen des Schwefels und des Arsens ist also genau das, welches die Formel As_2S_3 angiebt. Daraus geht einleuchtend hervor, dass aller oder fast aller Schwefel, den das unzerlegte Sulfosalz $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$ enthielt, in die Fällung eingegangen war. Aus derselben zog Schwefelkohlenstoff bedeutende Quantitäten Schwefel aus, aber obwohl sie längere Zeit bei + 80° in der Luft getrocknet war, so enthielt sie doch noch unzerlegten Schwefelwasserstoff. Dies geht nämlich aus einem Versuche hervor, wobei 0,624 Grm. von dem getrockneten Schwefelarsen, nachdem es zwei Tage mit einer Lösung von Chlorcadmium behandelt war, nach Auswaschen und Trocknen bei 95° bis auf constantes Gewicht eine Gewichtsvermehrung von 0,0584 Grm. zeigte.

Eine solche Gewichtsvermehrung scheint auf keine andere Weise erzielt werden zu können, als dass der bei der Schwefelverbindung noch vorhandene Schwefelwasserstoff sich mit dem Cadmiumsalze umsetzte, so dass sich Cadmiumsulfarsenat bildete.

Es dürfte also schwerlich geläugnet werden, dass bei der fraglichen Zerlegung ein Sulfhydrat $\text{Na}_2\text{HS}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$ abgeschieden wurde, welches theils beim Waschen mit lufthaltigem Wasser und theils bei Berührung mit der Luft eine Mischung von $\text{SS} + \text{As}_2\text{S}_3$ ergeben hat. Diese Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit einem so ausgeprägten Sulfid, wie Arsenpentasulfid, ist um so viel mehr bemerkenswerth, als man bisher nur ein einziges Beispiel von solchen in theoretischer Hinsicht interessanten Ver-

bindungen gehabt hat, nämlich Zeise's bekanntes Schwefelkohlenstoffsulhydrat. Schon Berzelius scheint die Existenz des fraglichen Sulhydrats beobachtet zu haben, denn er sagt deutlich in seiner Abhandlung „über Schwefelsalze“ S. 264: „Ich habe Ursache zu vermuthen, dass bei dieser Gelegenheit (Zerlegung der sulfarsensauren Salze mit Salzsäure) etwas Schwefelwasserstoff mit dem Sulfid fällt, aber es ist mir niemals gelungen, sie zu einem besonderen Körper zu vereinigen, wie Zeise gezeigt hat, dass Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff sich verbinden lassen.“ Die vorhergehende Auseinandersetzung hat nun gezeigt, dass seine Vermuthung auf eine richtige Beobachtung gestützt war. Sie hat auch zu den vielen vorher bekannten ein neues Beispiel von der Analogie des Schwefelwasserstoffs mit Wasser in seinen Verbindungen hinzugefügt. Da Schwefelwasserstoff also eine Verbindung mit einem so ausgeprägten Sulfid wie Arsenpentasulfid eingehen kann, so dürfte man mit Fug erwarten, dass saure Schwefelsalze erzeugt werden können, in denen Schwefelwasserstoff als Basis die Rolle spielt, welche das basische Wasser in den sauren Sauerstoffsalzen hat, wenn nur die Aufmerksamkeit darauf gerichtet wird.

Durch in der Kälte stattfindende Zerlegung sulfarsensaurer Salze kann man also kein reines Produkt erhalten; Versuche, das hierdurch erhaltene schwefelhaltige Pentasulfid zu reinigen, sind ohne Erfolg geblieben, denn Schwefelkohlenstoff extrahirte nur sehr langsam Schwefel, und durch Lösung in kohlensaurem Ammon wurde es nicht in so reinem Zustand erhalten, dass es, obwohl mehrmals darin gelöst, ohne Rückstand nachher von diesem Salze aufgenommen werden konnte.

Um ein völlig reines Arsenpentasulfid zu bekommen, musste die Zerlegung mit Salzsäure in einer verdünnten Lösung des Natriumsulfarsenats beim Kochen unternommen und die Erhitzung eine längere Zeit fortgesetzt werden. Das Sulfid behält nämlich sehr hartnäckig etwas Schwefelwasserstoff; zum Beweise dafür wird ein von Bleisalzlösung feuchtes Papier geschwärzt, wenn es in Berüh-

rung mit den Wasserdämpfen kommt, auch wenn die Flüssigkeit nach stattgefunder Fällung mehr als eine Stunde gekocht hat, und ein während mehr als der doppelten Zeit in dieser Weise behandeltes Sulfid zeigte sich, völlig ausgewaschen und auf Papier in der freien Luft zum Trocknen gelegt, Schwefelwasserstoff enthaltend, da ein mit Bleisalz angefeuchteter Papierstreifen, welcher dicht über demselben, ohne doch in Berührung damit zu kommen, aufgehängt, innerhalb einiger Minuten sehr deutliche Schwefelwasserstoffreaction zeigte.

Berzelius¹⁾ hat bemerkt, „dass es im Allgemeinen immer eingetroffen ist, dass Sulfarsensäure etwas Schwefel ungelöst hinterliess, wenn er es in Sulhydraten löste“ und hält dafür, „dass dieser Schwefel doch aus den letztgenannten gefüllt sein kann, da sie einer partiellen Zerlegung durch Einwirkung der Luft unterworfen worden sind, was unmöglich zu verhindern“. Ich habe oft Gelegenheit gehabt, diese Beobachtung zu bestätigen, und da die Lösung eines Sulhydrats, welche einer solchen Zerlegung gar nicht ausgesetzt gewesen ist, doch augenblicklich von einer weissen Fällung getrübt wird, wenn Arsenpentasulfid von ihr in dem reinsten Zustande, in welchem es von mir gewonnen, aufgenommen wird, so scheint dem oben Angeführten zufolge die Vermuthung nahe zu liegen, dass dieses Factum von einer kleinen Menge Schwefelwasserstoffs abhängig sein kann, welche bei Herstellung des Arsenpentasulfids noch nicht durch Kochen mit Ueberschuss von Salzsäure vollkommen ausgetrieben war und von welcher nachher durch Einwirkung der Luft freier Schwefel und Wasser gebildet werden.

Flückiger's²⁾ Beobachtung, dass aus Natriumsulfarsenat mit Essigsäure gefülltes Sulfid bei Lösung in Ammoniak unter anderen Produkten auch unterschwefligsaurer Salz gibt, kann natürlich, dem hier Mitgetheilten zufolge,

¹⁾ A. a. O. S. 272.

²⁾ Jahresber. 1868, S. 292.

von keiner anderen Ursache abhängig sein, als dass er zu seinen Versuchen eine freien Schwefel enthaltende Sulfarsensäure angewandt hat, was um so viel wahrscheinlicher ist, als sie vermutlich bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurden.

Um ein Pentasulfid, welches unter Beobachtung oben angegebener Vorsichtsmaassregeln hergestellt worden, von hygroskopischem Wasser befreit zu bekommen, wurde es zur Analyse im Luftbade bei + 100° getrocknet. Sein Gewicht wurde jedoch hierbei nicht constant, sondern nahm unaufhörlich ab und es zeigte sich, dass das Sulfid bei dieser Temperatur Oxydation erlitten und sich mit sowohl oktaedrischer als prismatischer arseniger Säure bedeckt hatte; nach Erhitzen desselben mit verdünnter Salzsäure bekam man auch aus dieser Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoffs eine reichliche gelbe Füllung. Es ist gewiss, dass die Hitze im Luftbade, welches mit Bunsen's Regulator versehen war, nicht 100° überschritten hatte, da das Uhrglas, welches das Sulfid trug, auf einen Kork und die Kugel des Thermometers, welcher die Temperatur angab, auch auf derselben Unterlage angebracht war. Ausserdem zeigte Arsentrisulfid, welches gleichzeitig getrocknet wurde, sehr leicht constantes Gewicht, woraus hervorzugehen scheint, dass das Arsenpentasulfid leichter als das Trisulfid geröstet wird. Mehrmals ist es jedoch eingetroffen, dass auch dieses bei andauerndem Trocknen, z. B. während einer ganzen Nacht, bei genannter Temperatur der Oxydation unterlag, weshalb mehrere oben angeführte Bestimmungen etwas zu niedrige Werthe in Arsen und Arsentrisulfid gegeben haben.

Wie soeben erwähnt, tritt die arsenige Säure, die sich bei dem auf solche Weise langsam stattfindenden Rosten des Schwefelarsens bei 100° bildet, in ihren beiden Krystallformen auf. Diese Beobachtung ist durchaus nicht alleinstehend, sondern die Säure ist mehrmals in den beiden Formen beobachtet, die eine neben der anderen, an der unteren Seite des deckenden Uhrglases. Daraus scheint zu folgen, dass die Temperatur, bei welcher sie krystallisiert, keinen Ein-

fluss auf die Form, in welcher die arsenige Säure sich absetzt, ausübt, wie es unlängst der Fall mit dem dimorphen Schwefel ist. Ausserdem dürfte auch die Entstehung der beiden Krystallformen unter erwähnten Umständen ein sprechender Beweis für die Richtigkeit der Vermuthung Scheurer-Kestner's¹⁾ sein, dass eine langsam stattfindende Krystallisation in einer Atmosphäre von schwefliger Säure die Bildung der prismatischen arsenigen Säure bedingt, eine Vermuthung, welche er aus dem Grunde aussprach, weil er diese Form in einem Rohre gefunden hat, welches aus einem arsenhaltigen Kiese hergestellte schweflige Säure in eine Bleikammer für Schwefelsäurebereitung ableitete. Dagegen scheint die Ansicht, welche Debray²⁾ als begründet annimmt, dass nämlich eine höhere Temperatur (400°) für ihre Bildung durchaus nöthig ist, während seiner Angabe gemäss bei einer niederen nur die oktaëdrische Form gewonnen würde, weniger für sich zu haben.

Da durch quantitative Bestimmungen die Reinheit des gewonnenen Arsenpentasulfids, welches sich aber nicht bei 100° trocknen liess, geprüft werden sollte, so versuchte ich dasselbe vom Wasser im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu befreien; es zeigte sich jedoch, dass sich das Wasser dadurch nicht entfernen lässt. Die Untersuchung des bis auf constantes Gewicht so behandelten Pentasulfids ergab nämlich folgendes Resultat:

1) 0,6105 Grm. gaben, nach Lösung in rauchender Salpetersäure und Abdampfen des Ueberschusses derselben, 0,7125 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,2812 Grm. Arsen.

2) 0,5485 Grm. lieferten ebenso 1,9525 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher 0,2681 Grm. Schwefel enthält.

In Procenten von dem verwendeten Sulfide sind diese Werthe:

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [2] 10, 444.

²⁾ Compt. rend. 58, 1209. — Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 250.

154 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsen

As	46,06	$\left[\frac{46,06}{75} = 0,614 \right]$
S	49,34	$\left[\frac{49,34}{16} = 3,084 \right]$
Verlust	4,80	
	100,00	

Wenn der Verlust Wasser ist, und er kann nichts Anderes sein, so erhält man die Formel



As	75	45,73
5 S	80	48,78
HO	9	5,49
	164	100,00

Um eine Controle der Richtigkeit des gewonnenen Resultates zu bekommen, wurde noch eine Analyse des Pentasulfids unternommen, welches nicht nur bis auf constantes Gewicht, was bald eintrifft, im luftleeren Raume getrocknet war, sondern auch mehrere Tage darüber hinaus; aber es wog dennoch eben so viel wie vorher:

- 1) 0,5105 Grm. von diesem gaben 0,5845 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,3347 Grm. Arsen.
- 2) 0,4625 Grm. lieferten 1,1275 Grm. schwefelsauren Baryt, der 0,2285 Grm. Schwefel enthält.

Dies sind Werthe, welche procentisch berechnet eine genaue Uebereinstimmung mit den verlangten darstellen:

As	45,97
S	48,82
HO	5,71
	100,00

Hieraus geht hervor, dass das Arsenpentasulfid, welches ursprünglich als Sulfhydrat aus dem Natriumsulfarsenate mit Salzsäure niedergeschlagen wird, bei andauerndem Kochen den Schwefelwasserstoff verliert, aber anstatt dessen Wasser aufnimmt und damit ein Hydrat bildet, ganz wie dies mit einigen anderen Schwefelmetallen, z. B. ZnS.HO, der Fall ist¹⁾, und die Vermuthung dürfte

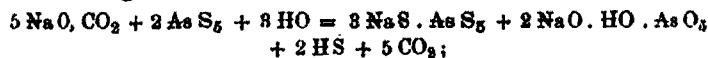
¹⁾ Fresenius, Anleit. z. quant. chem. Analyse 1866, S. 139.

folglich sehr nahe liegen, dass mehrere Schwefelverbindungen der schweren Metalle zuerst als Sulfhydrate durch Schwefelwasserstoff gefüllt werden, obwohl diese, als weniger beständig und dem zufolge kaum einer Untersuchung zugänglich, bisher fast ganz übersehen worden sind.

Das wasserhaltige Arsenpentasulfid, welches man folglich bei Zerlegung einer kochenden Lösung von sulfarsensaurem Natron erhält, kann vom Wasser durch Trocknen im Luftbade bei + 90—95° befreit werden, welche Temperatur die Schwefelverbindung ohne Veränderung verträgt. Da auch das Trisulfid, wie schon erwähnt, durch andauerndes Erhitzen bei 100° nach und nach oxydiert wird, so dürfte es auch bei dessen Trocknen angemessen sein, die Hitze des Luftbades nicht über 95° zu steigern.

Zu allen Versuchen, welche unten werden auseinander gesetzt werden, ist dasselbe Arsenpentasulfid angewandt, welches das Material zur oben angeführten Analyse gegeben hat, und in den Fällen, wo das Arsen als Penta-sulfid gewogen, ist dasselbe bei der erwähnten Temperatur auf gewogenem Filter getrocknet.

Arsenpentasulfid löst sich in concentrirtem kochenden kohlensauren Alkali; da hierbei ausser Kohlensäure auch Schwefelwasserstoff entweicht, so findet ohne Zweifel die Umsetzung statt nach der Formel:



aus der gelben Lösung setzt sich nach Erkalten bald eine brandgelbe Fällung und dann eine weissliche vom Aussehen des Schwefels ab.

Auch arsensaures Alkali löst das Pentasulfid, wiewohl unvollständig, und weil anzunehmen war, dass Oxy-sulfidsalz dabei entstehen könnte, so unternahm ich einige Versuche. Lüsst man arsensaures Kali, durch Hinzufügung von kohlensaurem Kali zu einer warmen Lösung der Säure, so lange die Kohlensäure herausgetrieben wird, gewonnen, so viel Pentasulfid, wie es vermag, lösen, so bleibt eine bedeutende Menge Schwefel ungelöst. Die davon abfiltrte Lösung opalisirt lange von sein vertheiltem

Schwefel, reagirt alkalisch und setzt nach Abdampfen eine geringe Menge von langen, gegen das eine Ende spießförmig zugespitzten, gegen das andere schief nach beiden Seiten abgestumpften, vierseitigen farblosen, gewöhnlich in strahlenförmigen Gruppen zusammengewachsenen Krystallen ab. In kaltem Wasser schwer löslich, wird dieses Salz leichter von warmem aufgenommen, aber in diesem Falle nicht ohne Opalisirung. Die Wasserlösung giebt mit Silbersalz eine schwarze Fällung, und im Filtrate von diesem Schwefelsilber bei Hinzufügung von Ammoniak ein gelbes Präcipitat; mit essigsaurer Bleioxyd erhält man einen weissen Niederschlag, der nach und nach dunkel und endlich schwarz wird, das letzte sogleich beim Kochen; mit Salzsäure opalisirt die Lösung wie vom Schwefel und Schwefelwasserstoff fällt dann einen gelben flockigen Körper.

Die fragliche Verbindung zeigte demnach zu Reagentien die charakteristischen Eigenschaften des disulfarsensauren Kali's, und folgende analytische Bestimmungen beweisen, dass sie auch aus diesem Salze bestand:

1) 0,4975 Grm. zwischen Löschpapier gepresstes Salz gaben, nach Zerlegung mit Salzsäure und vollständiger Fällung des Arsens mit Schwefelwasserstoff, 0,218 Grm. schwefelsaures Kali = 0,1179 Grm. Kali.

2) 0,668 Grm. Salz lieferten nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,7875 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher 0,1082 Grm. Schwefel enthält, und 0,635 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,248 Grm. Arsen.

In Procenten ist dies:

Gefunden.	Berechnet nach der Formel <u>KO. AsS₂O₈ + 2 HO.</u>		
	KO	As	S
KO	23,70	47,1	24,02
As	37,18	75,0	38,24
S	16,20	32,0	16,32
O	—	24,0	12,24
HO	—	18,0	9,18
	196,1	100,00	

Die Lösung, aus welcher dieses Salz gewonnen war, bildete bei noch grösserer Concentration eine milchweisse

feste Masse. Die Produkte, welche die Bildung desselben in der fraglichen Weise begleiten, sind nicht untersucht worden, aber der freigemachte Schwefel scheint anzudeuten, dass das Pentasulfid bei Lösung in dem arsensauren Alkali zersetzt wird, wie ich Grund habe zu vermuthen, unter Bildung von Arsentrisulfid und freiem Schwefel, weil aus der Lösung desselben in arsensaurem Natron, welche unter denselben Erscheinungen stattfindet, die für das Kalisalz hier angegeben sind, Trisulfid beim Erkalten als eine brandgelbe amorphe Fällung gebildet wurde, welche beim Erhitzen in der Lüft ohne Rückstand verbrannte und über Schwefelsäure getrocknet 38,09 pCt. Schwefel gab.

Noch ein anderer Umstand scheint davon zu zeugen, dass das Pentasulfid in angegebener Weise zerfällt. Vorher ist schon bemerkt, dass wenn eine Wasserlösung von Natriumsulfarsenat $3\text{NaS}\cdot\text{AsS}_3 + 15\text{HO}$ mit Silbersalz versetzt wird, man einen schwarzen Niederschlag erhält, nach dessen Abscheidung die Flüssigkeit bei Neutralisation mit Ammoniak ein rein gelbes Präcipitat arsenigsauren Silberoxyds giebt. Es war diese Reaction, die mich glauben machte, dass das Salz, welches aus einer auf jedes Aeq. Trisulfid 3 Aeq. Schwefelalkalimetall enthaltenden Lösung gewonnen worden, aus sulfarsenigem Salze bestände. Wie bekannt, verhält sich nämlich eine ammoniakalische Lösung des Trisulfids auf diese Weise, während die der Sulfarsensäure die charakteristische Reaction der Arsensäure zeigt, indem unter ähnlichen Umständen eine braune Fällung entsteht. Ganz natürlich bediente ich mich dieser Verschiedenheit, um zu untersuchen, welches Schwefelarsen das Salz enthielt, da nichts Anderes zu vermuthen war, als dass ich zu derselben Resultate gelangen würde, das Lösungsmittel des Schwefelarsens sei nun Ammoniak oder Schwefelmetall. Diese Voraussetzung war jedoch nicht richtig; Arsenpentasulfid in Ammoniak gelöst giebt arsensaures Silberoxyd, als Natriumsalz dagegen eine gelbe Fällung von arsenigsauren Silberoxyd. Das freie Sulfid wird beim Uebergießen mit einigermaassen concentrirter Silbersolution augenblicklich schwarz, und das Filtrat giebt,

mit Ammoniak neutralisiert, rein gelbes arsenigsaures Silberoxyd, und kein braunes arsensaures Salz ist zu beobachten, sei die Flüssigkeit mit Ammoniak oder Salpetersäure neutralisiert. Bei Ausziehung mit Schwefelkohlenstoff lieferte der schwarze Rückstand oder das Schwefelsilber, nach Auswaschen erst mit Wasser und dann mit Alkohol, eine geringe Menge Schwefel. Man würde demzufolge sich versucht finden, anzunehmen, dass das freie Pentasulfid, Rose's oben erwähnter Ansicht gemäss, wirklich nur aus einem mit 2 Aeq. freiem Schwefel gemischten Trisulfid bestehe, sofern nämlich nicht theils durch Fuchs dargelegt worden wäre, dass es in isolirtem Zustande existirt, und theils dessen Salzlösung, wie soeben erwähnt, sich in derselben Weise zur Silbersolution verhielte.

Die hier berührten Verhältnisse scheinen an die Hand zu geben, dass das Pentasulfid zwei seiner fünf Schwefeläquivalente weniger stark gebunden hält und dem zufolge eine grosse Neigung, in Trisulfid und freien Schwefel zu zerfallen, zeigt. Obwohl nicht mit völliger Gewissheit bestimmt werden kann, ob der durch Schwefelkohlenstoff ausgezogene Schwefel von einer solchen Zerlegung des Pentasulfids bei Behandlung mit Silbersalz herrührte, da dasselbe Lösungsmittel auch aus dem unveränderten Pentasulfid etwas Schwefel auszuziehen vermochte¹⁾, so dürfte es doch wahrscheinlich sein, dass die fragliche Reaction darin ihre Ursache hat, wenigstens scheint sie dadurch eine sehr einfache Erklärung zu gewinnen.

Noch ein Factum, welches für eine solche Annahme spricht, scheint darin zu liegen, dass Arsenpentasulfid bei Lösung in Sulhydrat ein Doppelsalz von Trisulfid und Pentasulfid giebt, wie unten gezeigt werden wird.

Dass Natriumsulfarsenat Arsenbisulfat beim Kochen zur Bildung von Sulfarsenit löst, ist schon oben erwähnt.

¹⁾ Dass dies der Fall war, scheint noch ein Grund für die oben gemachte Annahme abzugeben, betreffend die Neigung des Pentasulfids, hartnäckig etwas Schwefelwasserstoff zu behalten, wenn es aus seinen Salzen gefällt wird.

Salze von Arsenpentasulfid.

Die Salze, welche unten näher beschrieben werden, sind, das eine oder das andere ausgenommen, durch Lösung des Sulfids in Sulfhydraten gewonnen worden, welche Lösung unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet, wobei stets freier Schwefel sich abscheidet.

Dass sulfarseniges Schwefelalkali, wenn mehr als ein Aequivalent des letzteren vorhanden ist, in sulfarsensaures Salz unter Abscheidung von alkalischem Arsen übergeht, ist schon oben erwähnt.

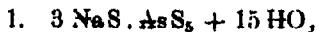
a. Kaliumsulfarsenat



von der durch diese Formel angegebenen Zusammensetzung ist nur in der letztgenannten Weise als lange vierseitige, äusserst deliquescente Prismen gewonnen.

Es kann jedoch als vollkommen gewiss angenommen werden, dass dieses Salz auch durch Sättigung des Kaliumsulfhydrats mit Pentasulfid gewonnen werden kann, weil

b. Natriumsulfarsenat,



auf diese Weise gewonnen worden ist, wie gewöhnlich schön krystallisiert in grossen, gelben, monoklinischen Prismen. Es ist nur eine Schwefelbestimmung des so gewonnenen Salzes unternommen, das durch seine Form unzweideutig die angegebene Zusammensetzung zu besitzen zeigte, und sie fiel so aus, dass

0,506 Grm. zwischen Löschpapier gepresstes Material nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 1,1265 Grm. schwefelsauren Basys gaben, 0,1549 Grm. oder 30,81 pCt., während die Formel 81,46 pCt. verlangt.

Oben ist schon erwähnt, dass dasselbe Salz auch erhalten wurde bei Lösung des Trisulfids in kochender concentrirter Sodaalauge.



Dass ein Salz dieser Zusammensetzungart gewonnen war, dadurch, dass eine Lösung, welche Natriumsulfarsenit von der Formel $3\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3$ enthielt, in freies Arsen und Natriumsulfarsenat bei Abdampfung im luftleeren Raume zerlegt wurde, ist auch schon oben erwähnt.

c. Ammoniumsulfarsenat



Wird eine Lösung von frisch bereitetem Ammoniumsulfhydrat mit Pentasulfid versetzt, so gewinnt man unter Abscheiden von etwas Schwefel eine gelbe Lösung; diese trocknete im luftleeren Raume über Schwefelsäure endlich zu einem gelben, amorphen, glänzenden Residuum ein, welches von Wasser wieder in Lösung gebracht werden kann. Unter dem Recipienten der Luftpumpe bis auf das constante Gewicht getrocknet, ergab es bei der Analyse folgendes Resultat:

- 1) 0,6005 Grm. gaben nach Lösung in rauchender Salpetersäure 2,212 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3038 Grm. Schwefel.
- 2) 0,814 Grm. Salz lieferten bei Zerlegung mit Salzsäure 0,5875 Grm. Pentasulfid = 0,2843 Grm. Arsen, und 0,826 Grm. Salmiak = 0,1098 Grm. Ammon.

In Procenten:

Gefunden.	Berechnet nach der Formel		
	$5\text{AmS} \cdot 3\text{AsS}_3$.		
Am	18,49	90	14,17
As	84,92	225	35,48
S	50,59	320	50,40
	99,00	635	100,00

d. Bariumsulfarsenatarsenit



Eine concentrirte Lösung des Bariumsulfhydrats setzt bei Sättigung mit Arsenpentasulfid sogleich eine Fällung

von sehr grossen, schwer löslichen, schwach gelblichen, glasglänzenden, längsgestreiften, prismatischen Krystallen ab, welche nach Abspülen mit Wasser und Auspressen von der Mutterlauge in warmem Wasser gelöst und umkristallisiert wurden. Die Analyse des zwischen Löschpapier gepressten Salzes wurde durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure bewerkstelligt, wobei

1) 0,5075 Grm. unmittelbar 0,3765 Grm. ungelösten schwefelsauren Baryt lieferten = 0,2214 Grm. Barium und 0,0517 Grm. Schwefel; aus dem Filtrate fällte Chlorbarium noch 0,6295 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0866 Grm. Schwefel, und endlich wurden auch 0,2475 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia erhalten = 0,0977 Grm. Arsen.

2) 0,509 Grm. lieferten ebenso 0,3775 Grm. ungelösten schwefelsauren Baryt = 0,222 Grm. Barium und 0,0518 Grm. Schwefel; mit Chlorbarium wurden aus der Lösung 0,626 Grm. schwefelsaurer Baryt gefällt = 0,086 Grm. Schwefel, und dann 0,251 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,0991 Grm. Arsen.

In Procenten, das Wasser als Verlust, berechnet wird dies:

	1.	2.
Ba	48,62	48,81
As	19,25	19,47
S	27,05	27,07
HO	10,08	9,85
	100,00	100,00

während die Formel $3\text{BaS} \cdot \text{AsS}_5 + 2\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 8\text{HO}$ erfordert:

5 Ba	842,5	44,83
2 As	150,0	19,42
18 S	208,0	26,92
8 HO	72,0	9,33
	772,5	100,00

Die unmittelbar nach der Oxydation erhaltene Quantität des schwefelsauren Baryts verhält sich zu der aus der Lösung nachher gefällten wie 5:8, und dies erfordert nothwendig die angegebene Formel, worin das Salz $2\text{BaS} \cdot \text{AsS}_5$ als eingehend angenommen ist wegen seiner grossen Neigung zu krystallisiren; dieses Salz scheint auch isomorph zu sein mit dem hier fraglichen Doppel-

salze. Dass das letztgenannte mit der Verbindung identisch ist, welche beim Kochen einer das Bariumsulfarsenit $2\text{BaS}\cdot\text{AsS}_3$ enthaltenden Lösung gewonnen worden, geht aus den übereinstimmenden analytischen Bestimmungen hervor, und es ist einleuchtend, dass die Bildung desselben ohne Abscheidung von Schwefel nicht stattfinden kann.

e. Strontiumsulfarsenat-arsenit



Wenn Strontiumsulhydrat mit Arsenpentasulfid gesättigt ist, so wird nach Abscheidung des gefällten Schwefels eine gelbe Lösung gewonnen, die bei Abdampfung im luftleeren Raume endlich zu einer gelben, strahlig kry stallinischen Masse erstarrt. Das Salz löst sich im Wasser ziemlich leicht und vollständig. Die Analyse wurde auf dieselbe Weise wie vom Bariumsalz bewerkstelligt.

1) 0,4325 Grm. gaben nach der Oxydation 0,3025 Grm. ungelösten schwefelsauren Strontian = 0,1442 Grm. Strontium und 0,0528 Grm. Schwefel; aus der Lösung fällt Chlorbarium 0,64 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0879 Grm. Schwefel und dann 0,251 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,0991 Grm. Arsen.

2) 0,5256 Grm. lieferten unmittelbar 0,367 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,175 Grm. Strontium und 0,064 Grm. Schwefel, und aus der Lösung 0,804 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1109 Grm. Schwefel, und 0,3045 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia = 0,1202 Grm. Arsen.

Diese Werthe sind procentisch berechnet:

	1.	2.
Sr	38,34	38,30
As	22,91	22,87
S	32,53	33,28
HO (Verlust)	11,22	10,55
	100,00	100,00

und das Verhältniss zwischen dem mit dem Strontium und dem Arsen verbundenen Schwefel zeigt, dass die Verbindung eine analoge Zusammensetzung mit dem soeben angeführten Bariumsalz hat, denn die Formel erfordert:

5 Sr	218,75	33,72
2 As	150,00	23,12
13 S	208,00	32,08
8 HO	72,00	11,10
	648,75	100,00

f. Calciumsulfarsenate.



Wenn Calciumsulfhydrat nach Sättigung mit Arsenpentasulfid im luftleeren Raume verduunstet wird, so erstarrt endlich die gelbe Lösung zu einem strahlig-kristallinischen, gelben Kuchen. Das Salz löst sich leicht und vollständig in Wasser. Bis auf dessen constantes Gewicht eingetrocknet, lieferte es bei Zerlegung mit kochender Salzsäure von

- 1) 0,6385 Grm. 0,331 Grm. Arsenpentasulfid und 0,371 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,1964 Grm. Schwefelcalcium.
- 2) 0,576 Grm. 0,298 Grm. Arsenpentasulfid und 0,399 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,1794 Grm. Schwefelcalcium.

Auf 100 Theile berechnet:

	1.	2.
CaS	30,76	31,14
As S ₃	51,84	51,74
HO (Verlust)	17,40	17,12
	100,00	100,00

Die Formel des Salzes wird dem zufolge:



welche

5 CaS	180	30,10
2 As S ₃	310	51,84
12 HO	108	18,08
	598	100,00

verlangt.



Beim Verdunsten im lusterfüllten Raume einer Lösung, die das Salz CaS · AsS₃ und eine doppelt so grosse

Quantität von 2 CaS. HS enthielt, setzten sich bei Syrup-consistenz grosse schwach gelbfarbte Rhomboeder ab. Nachdem sie von der Mutterlauge befreit, wurden sie im Wasser, wovon sie äusserst leicht aufgenommen, gelöst und zum Umkrystallisiren über Schwefelsäure gestellt, aber daraus schoss das Salz nicht in derselben Form wieder an, sondern die Lösung erstarrte endlich zu einem beinahe weissen strahligen Krystallkuchen. Nach Auspressen zwischen Löschpapier lieferte das Salz bei Zerlegung mit kochender Salzsäure folgende Werthe seiner Bestandtheile:

1) 0,6945 Grm. gaben 0,234 Grm. Pentasulfid und 0,3275 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,1733 Grm. Schwefelcalcium.

2) 0,6505 Grm. lieferten 0,224 Grm. Arsenpentasulfid und 0,306 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,162 Grm. Schwefelcalcium.

Das bei der Analyse gewonnene Schwefelarsen gab in seiner ammoniakalischen Lösung die Reaction des Penta-sulfids. Der Verlust in der Analyse röhrt davon her, dass dasselbe bei einer etwas zu hohen Temperatur getrocknet wurde, so dass es theilweise oxydiert war.

Die gewonnenen Zahlen machen in Procenten aus:

	1.	2.
Ca S	24,95	24,90
As S ₅	33,69	34,48
H O (Verlust)	41,36	40,67
	100,00	100,00

und die Zusammensetzung des Salzes lässt sich durch folgende Formel ausdrücken: 3 CaS. As S₅ + 20 H O, die

3 Ca S	108	24,88
As S ₅	155	34,99
20 H O	.80	40,68
	343	100,00

verlangt.

Da dieses Salz beim Verdunsten unter Luftzutritt gebildet war, so ist es klar, dass es dem Sauerstoff desselben seine Entstehung zu verdanken hat.

g. Magnesiumsulfarsenat



In Magnesiumsulhydrat löst sich Arsenpentasulfid und die gelbe Flüssigkeit verhält sich ganz wie die vorher erwähnten. Das gelbe krystallinische Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei der Analyse gab es von

1) 0,661 Grm. nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 1,284 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1768 Grm. Schwefel.

2) 0,605 Grm. nach Zerlegung mit kochender Salzsäure 0,2635 Grm. Arsenpentasulfid = 0,1275 Grm. Arsen und 0,136 Grm. Schwefel, und 0,27 Grm. schwefelsaure Magnesia = 0,054 Grm. Magnesium und 0,072 Grm. Schwefel.

Oder procentisch:

	Gefundenes Mittel.	Berechnet nach der Formel $5 \text{ MgS} \cdot 2\text{AsS}_5 + 30 \text{ HO.}$	
Mg	8,92	60	8,34
As	21,07	150	20,89
S	33,19	240	33,33
HO (Verlust)	86,82	270	37,50
	100,00	720	100,00

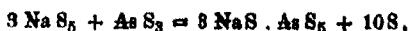
IV. Uebrige angegebene Schwefelverbindungen des Arsens, As_6S , AsS_{10} , AsS_{18} .

Was zuerst das sog. schwarze Schwefelarsen betrifft, so dürfte aus dem, was im Vorhergehenden darüber angeführt ist, hinlänglich klar hervorgehen, dass dasselbe nur aus einer zufälligen Mischung von Schwefelarsen und Arsen besteht.

Berzelius¹⁾ hat außerdem eine sehr schwefelreiche Verbindung AsS_{18} gewonnen, am besten und in grösster Quantität, wenn er Arsentrisulfid in alkoholischem Hepar löste, wobei dreibasisches Natriumsulfarsenat niederr-

1) Kongl. Wetensk. Akad. Handl. 1825, S. 262.

geschlagen wurde, und nach partieller Verdunstung des Alkohols durchzog nach Erkalten das fragliche Schwefelarsen in reichlicher Menge den Rückstand. Es enthielt immer ein wenig Schwefelalkalimetall, welches er vor der Analyse mit Salzsäure auszog. Dies rührte natürlich davon her, dass das Natriumsulfarsenat nicht ganz vollständig sich absondern liess, sondern in geringer Quantität in der Lösung sich vorfand, nebst überschüssigem Schwefel, welcher darin vorhanden sein musste, denn



welches nach Verminderung des Lösungsmittels vorzugsweise Schwefel, aber mit Natriumsulfarsenat verunreinigt, auskristallisiiren musste. Dem zufolge schliesse ich, dass die fragliche schwefelreiche Verbindung des Arsens, in der Gestalt, worin sie von Berzelius untersucht worden, nur ein von einer unbedeutenden Menge Arsenpentasulfid verunreinigter Schwefel war.

Endlich glaubt Kühn¹⁾ Gründe für die Annahme zu haben, dass eine Verbindung in den von der Formel AsS_{10} angegebenen Verhältnissen existire, welche er auf eine Weise gewonnen hat, die jeder Wiederholung trotzen dürfte. Als Kriterium, dass sie eine selbständige Verbindung sei, führt er an, dass Schwefelkohlenstoff daraus keinen Schwefel auszuziehen vermag; dies Verhalten aber hat gar nichts als ein solches zu bedeuten, ehe gezeigt worden, dass der Schwefel in diesem Körper nicht in der Modification vorhanden ist, welche in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, was gar zu wohl der Fall hierbei sein kann. Es dürfte also mehr als wahrscheinlich sein, dass Kühn's Schwefelarsen auch nur eine Mischung von Schwefel und Pentasulfid ist.

Wenn das Gesagte gegründet ist, so existirt kein anderes Schwefelarsen, als das Bisulfür, das Tri- und das Pentasulfid.

¹⁾ A. a. O.

V. Kurze Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Arsenbisulfür lässt sich zwar durch Erhitzen von arseniger Säure und Schwefel darstellen, (Berzelius) in einem mit der Formel $2\text{AsO}_3 + 7\text{S} = 2\text{AsS}_2 + 3\text{SO}_2$ übereinstimmenden Gewichtsverhältnisse, aber die Erhitzung muss dann unter solchen Umständen unternommen werden, dass kein Verlust von arseniger Säure oder Schwefel entsteht; wird sie in einem gewöhnlichen Destillationsgefasse unternommen, so verflüchtigt sich arsenige Säure, und man erhält statt des Bisulfürs rubinrothe Gläser von höherem Schwefelgehalt.

2. Bei Anwesenheit von mehr arseniger Säure als hier angegeben ist, wirkt diese auf das gebildete Arsenbisulfür so ein, dass schweflige Säure und Arsenmetall generiren: $8\text{AsS}_2 + 4\text{AsO}_3 = 6\text{SO}_2 + 7\text{As}$, in vollkommener Uebereinstimmung mit dem, was von den Schwefel- und Sauerstoffverbindungen des Bleies vorher bekannt ist.

3. Arsenbisulfür, das in reinem Zustande immer kry-stallinisch ist, wird amorph, glasartig durch Einmischung sowohl von höherer Schwefelverbindung, als auch arseniger Säure oder Arsenmetall.

4. Beim Glühen mit Wasserstoffgas werden sowohl Arsenbisulfür, als auch die höheren Schwefelverbindungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Metall reducirt.

5. Auch die Schwefelsalze des Arsens mit alkalischen Metallen werden unter denselben Umständen zerlegt, so dass Arsen frei auftritt, in voller Uebereinstimmung mit der von Berzelius schon 1828 gemachten Angabe, aber H. Rose's nachher ausgesprochenen Ansicht zuwider.

6. Senarmont's Beobachtung von der Bildung des Arsenbisulfürs beim Glühen einer Mischung von kohlen-saurem Alkali und Arsentrisulfid wurde durch unternommene Versuche nicht bestätigt.

7. Dieses Schwefelarsen lässt sich dagegen auf nassem

168 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsenis

Wege vollkommen rein erhalten, in der Form eines kry-stallinischen Pulvers, welches niedergeschlagen wird, wenn Arsentrисulfid in einer concentrirten kochenden Lösung von kohlensaurem Alkali gelöst ist (siehe 15).

8. Arsenbisulfür oxydirt sich in der Luft, so dass arsenige Säure und Trisulfid entstehen: $3\text{AsS}_2 + 3\text{O} = 2\text{AsS}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$. Hierdurch ist der Gehalt von arseniger Säure des nativen Realgars verursacht, und die Neigung der Realgarstufe, beim Aufbewahren in der Luft auseinander zu fallen, ist auch davon abhängig.

9. Berzelius' schwarzes Schwefelarsen As_6S existirt nicht anders, als eine zufällige Mischung von Schwefel-arsen und Arsenmetall.

10. Arsenbisulfür wird durch Erhitzen mit Alkalilauge in Arsen und Arsentrисulfid $3\text{AsS}_2 = \text{As} + 2\text{AsS}_3$ zerlegt.

11. In kochenden alkalischen Flüssigkeiten wird Arsen oxydirt, so dass arseniges saures Salz, arsenfreies Wasser-stoffgas und Arsenalkalimetall entstehen.

12. Da Chlor auf Schwefelarsen so einwirkt, dass Chlorarsen entsteht und Schwefel abgesondert wird, so dürfte durch dieses Mittel ein arsenhaltiger Schwefel ge-reinigt werden können.

13. H. Rose's Verbindung von Chlorarsen mit ein-fachem Chlorschwefel ist nur eine Mischung von beiden.

14. Es geht dem Arsenbisulfür das ihm von Ber-zelius beigelegte Vermögen, Salze zu bilden, vollkommen ab. Der Name hydrosulfarsenige Säure ist also un-brauchbar.

15. Bei Lösung von Arsentrисulfid in kochendem kohlensaurem Natron werden folgende Produkte gewonnen:

Kohlensäure CO_2 ,

Schwefelwasserstoff HS ,

Arsenbisulfür AsS_2 ,

saures Sulfarsenit $\text{NaS} \cdot 3\text{AsS}_3 + 8\text{HO}$,

trisulfarsensaures Natron $\text{NaO} \cdot 2(\text{AsS}_3\text{O}_2) + 7\text{HO}$,

Natriumsulfarsenat $3\text{NaS} \cdot \text{AsS}_3 + 15\text{HO}$,

arsensaures Natron $2\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{AsO}_3 + 14\text{HO}$,
zweifach kohlensaures Natron $\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{CO}_2$.

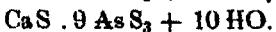
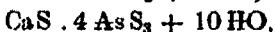
16. Kohlensaures Kali giebt bei Sättigung mit Arsentrisulfid analoge Verbindungen, ausser dass

disulfarsensaures Kali $\text{KO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$

als dem trisulfarsensauren Natron entsprechend auftritt. Das vorher nicht bekannte Oxysulfid, Trisulfarsensäure, lässt sich aus dieser Verbindung isoliren, ohne zu zerfallen.

17. Arsentrisulfid kann künstlich krystallisiert gewonnen werden. Es scheidet sich nämlich in deutlich krystallinischer Gestalt aus einer mit Arsentrisulfid gesättigten Lösung ab, wenn diese während längerer Zeit bei $70--80^\circ$ Temperatur stehen gelassen wird. Das Produkt enthält zwar Schwefelnatrium, aber so wenig, dass, wenn man Rücksicht darauf nähme, die Formel der Verbindung $\text{NaS} \cdot 30\text{AsS}_3$ würde.

18. Wird ein Sulhydrat mit Arsentrisulfid unter gewöhnlichen Umständen gesättigt, so entstehen Salze von der Zusammensetzung $\text{RS} \cdot \text{AsS}_3$, von denen nur eins, nämlich $\text{CaS} \cdot \text{AsS}_3 + 10\text{HO}$, krystallisiert erhalten ist. Bei Behandlung mit Wasser werden sie so zerlegt, dass saure unlösliche Verbindungen entstehen, z. B.



Beim Kochen der Lösung des Kaliumsulfarsenits $\text{KS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$ wurde ein saures, krystallisiertes Sulfarsenit $\text{KS} \cdot 3\text{AsS}_3 + 2\text{HO}$ unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gebildet. Sowohl dies als auch die übrigen sauren Salze werden von Salzsäure höchst langsam oder unvollständig zerlegt.

Im luftloeren Raume vermag das Arsentrisulfid mehr Schwefelwasserstoff auszutreiben, so dass basisreichere Salze gewonnen werden: $2\text{RS} \cdot \text{AsS}_3$ oder $3\text{RS} \cdot \text{AsS}_3$. Dies gilt jedoch nicht von den Schwefelalkalimetallen, denn sobald mehr als ein Aequivalent Schwefelmetall auf jedes

170 Nilson: Ueber die Sulfure des Arsens

Aequivalent Arsentrисulfid vorhanden ist, werden von ihnen Sulfarsenat und freies Arsenmetall gebildet. Ammoniumsulfhydrat giebt unter allen Umständen nur eine und dieselbe Verbindung, nämlich $\text{AmS} \cdot \text{AsS}_3 + 4 \text{HO}$.

Aus einer Lösung, die das Calciumsulfarsenit $3 \text{CaS} \cdot \text{AsS}_3$ enthielt, wurde ein basisches Salz, als $7 \text{CaS} \cdot \text{AsS}_3 + 25 \text{HO}$, schön krystallisiert, gewonnen, während aus entsprechenden Lösungen von Barium und Strontium die Salze $2 \text{RS} \cdot \text{AsS}_3 + 15 \text{HO}$ zu krystallisiren geneigt scheinen.

19. In der Kälte aus seinen Salzen gefällt, giebt Arsenpentasulfid ein Sulfhydrat, $8 \text{HS} \cdot \text{AsS}_5$, aus dem der Schwefelwasserstoff erst durch andauerndes Erhitzen mit Uberschuss von Salzsäure sich entfernen lässt, aber so bereitet enthält das Sulfid Wasser, welches nicht beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume entweicht, und das Pentasulfid hat dann die Zusammensetzung $\text{HO} \cdot \text{AsS}_5$.

20. Zufolge dessen enthält ein in der Kälte gefälltes und dann in der Luft getrocknetes Arsenpentasulfid freien Schwefel, und dies ist der Grund zu Flückiger's Beobachtung, dass dasselbe mit Ammoniak unterschwefligsaures Salz bilden kann. Von diesem Verhalten ist auch das schon von Berzelius angegebene Factum abhängig, dass Schwefel sich bei der Lösung des Pentasulfids in Sulfhydraten absondert.

21. Es giebt jedoch noch eine Ursache dazu, nämlich die Eigenschaft des Pentasulfids mit Barium- und Strontium-Sulfhydrat Doppelsalze von Sulfarsenat und Sulfarsenit zu geben.

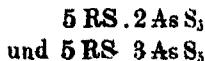
22. Die Neigung des Pentasulfids, in Arsentrисulfid und freien Schwefel, $\text{AsS}_3 + \text{S}_2$ zu zerfallen, geht auch aus dem Verhalten desselben und dessen Salzen zu Silbersalz hervor, indem die Lösung hierbei nur arsenige Säure und keine Arsensäure enthält.

23. Auch das Verhalten des Pentasulfids zu arsensaurem Alkali, in dem es unter Abscheidung von Schwefel gelöst wird, scheint zu beweisen, dass $\frac{2}{3}$ seines Schwefels

loser gebunden sind. Aus der Kalisalzlösung wurde hierbei disulfarsensaures Kali gewonnen, aus der Natronsalzlösung schied sich Arsentrisulfid ab.

24. Da beim langsam stattfindenden Rösten des Schwefelarsens bei 100° die arsenige Säure sowohl in octaëdrischer, wie rhombischer Form sich absetzt, so dürfte Debray's Ansicht, dass die letztere nur bei weit höherer Temperatur ansieht, unrichtig sein, wogegen Scheurer-Kestner's Vermuthung, dass schweflige Säure bei ihrer Bildung eine hervorragende Rolle spielt, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

25. Bei Sättigung der Sulfhydrate mit Arsenpentasulfid scheinen nur ausnahmeweise Salze von der Formel $3RS \cdot AsS_5$ gebildet werden zu können, da theils Salze von der Zusammensetzung



theils die Doppelsalze



dabei entstehen. Die erstgenannten Verbindungen kann man dagegen erhalten, wenn das Sulfarsenit $RS \cdot AsS_3$ mit $2RS \cdot HS$ versetzt, bei Luftzutritt verdunstet wird, wobei Sulfarsenat der oxydirenden Einwirkung der Luft zufolge generirt wird, wie der Fall mit dem so gewonnenen Calciumsulfarsenat $3CaS \cdot AsS_3 + 20HO$ war.

26. Berzelius' Verbindung AsS_{18} , wie auch Kühn's AsS_{10} , dürften nur zufällige Mischungen von Schwefel und Arsenpentasulfid sein.

27. Folgende Sulfosalze sind untersucht worden:

1. $KS \cdot AsS_3 + 5HO$.
2. $3KS \cdot 2AsS_3 + 8HO$.
3. $KS \cdot 3AsS_3 + 2HO$.
4. $3KS \cdot AsS_5 + 2HO$.
5. $KO \cdot AsS_2O_3 + 2HO$.
6. $NaS \cdot AsS_3 + HO$.

7. $\text{NaS} \cdot 2\text{AsS}_3 + 6\text{HO}$.
8. $\text{NaS} \cdot 3\text{AsS}_3 + 8\text{HO}$.
9. $3\text{NaS} \cdot \text{AsS}_5 + 15\text{HO}$.
10. $3\text{NaS} \cdot \text{AsS}_5 + 18\text{HO}$.
11. $\text{NaO} \cdot 2\text{AsS}_3\text{O}_2 + 7\text{HO}$.
12. $5\text{AmS} \cdot 3\text{AsS}_3 + 4\text{HO}$.
13. $5\text{AmS} \cdot 3\text{AsS}_5$.
14. $\text{BaS} \cdot 6\text{AsS}_3$.
15. $\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$ (braun).
16. $\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + x\text{HO}$ (grün).
17. $2\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$ (grün).
18. $2\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$ (blau).
19. $2\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 15\text{HO}$.
20. $5\text{BaS} \cdot 2\text{AsS}_3 + 6\text{HO}$ (?).
21. $3\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 14\text{HO}$.
22. $3\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 2\text{BaS} \cdot \text{AsS}_3 + 8\text{HO}$.
23. $2(\text{SrS} \cdot \text{AsS}_3) + 5\text{HO}$.
24. $2\text{SrS} \cdot \text{AsS}_3 + 15\text{HO}$.
25. $3\text{SrS} \cdot \text{AsS}_3 + 2\text{SrS} \cdot \text{AsS}_3 + 8\text{HO}$.
26. $\text{CaS} \cdot \text{AsS}_3 + 10\text{HO}$.
27. $\text{CaS} \cdot 4\text{AsS}_3 + 10\text{HO}$.
28. $\text{CaS} \cdot 9\text{AsS}_3 + 10\text{HO}$.
29. $7\text{CaS} \cdot \text{AsS}_3 + 25\text{HO}$.
30. $5\text{CaS} \cdot 2\text{AsS}_5 + 12\text{HO}$.
31. $3\text{CaS} \cdot \text{AsS}_5 + 20\text{HO}$.
32. $\text{MgS} \cdot \text{AsS}_3 + 5\text{HO}$.
33. $2\text{MgS} \cdot \text{AsS}_3 + 8\text{HO}$.
34. $3\text{MgS} \cdot \text{AsS}_3 + 9\text{HO}$.
35. $5\text{MgS} \cdot 2\text{AsS}_5 + 80\text{HO}$.

Vorstehende Untersuchung ist im Universitäts-Laboratorium zu Upsala ausgeführt.

Ueber den Nachweis der Carbaminsäure in
thierischen Flüssigkeiten;

von

Dr. Franz Hofmeister,

Assistent der Lehrkanzel für medicinische Chemie in Prag.

In einer jüngster Zeit erschienenen Mittheilung sucht E. Drechsel¹⁾ es wahrscheinlich zu machen, dass der Harnstoff im thierischen Organismus aus Carbaminsäure entstehe. Der Gang der Untersuchung, durch die er zu diesem Schlusse gelangt, ist in Kurzem folgender. Oxydirte er Glycocoll in ammoniakalischer Lösung mit übermangansaurem Ammon, so gelang es ihm nicht, unter den erhaltenen Produkten Harnstoff nachzuweisen, dessen Entstehung unter diesen Bedingungen nach den bekannten Versuchen von Schultzen und Nencki²⁾ vermuthet werden konnte, wohl aber erhielt er bei näherer Untersuchung Reactionen, die ihn bewogen, in dem Oxydationsgemisch die Anwesenheit von Carbaminsäure anzunehmen. Es erschien ihm nur noch fraglich, ob sie sich direct durch Oxydation des Glycocolls oder erst secundär durch Zusammentreffen von Ammoniak und Kohlensäure im Entstehungszustande gebildet habe. Zur Entscheidung dieser Frage stellte er folgende zwei Versuche an. Er oxydierte zunächst Glycocoll mit nur der Hälfte der zur vollständigen Zersetzung nötigen Menge übermangansauren Kalis, so dass es zu keiner Bildung von Ammoniak kommen konnte, und da er trotzdem alle ihm als beweisend geltenden Reactionen der Carbaminsäure erhielt, so galt ihm die directe Entstehung der Carbaminsäure aus Glycocoll

¹⁾ Ueber die Oxydation von Glycocoll, Leudin und Tyrosin, sowie über das Vorkommen von Carbaminsäure im Blute. Aus dem physiol. Inst. zu Leipzig. Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Cl. Sitz. vom 21. Juli 1875, S. 172—180, und dies Journ. [2] 13, 417.

²⁾ Zeitschr. f. Biol. 8, 124.

für erwiesen. In einem zweiten Versuch, bei Oxydation von Ameisensäure in ammoniakalischer Lösung, ergab sich das gleiche Resultat, und dies gab ihm Veranlassung zu der Schlussfolgerung, dass sich Carbaminsäure überall da bilden, wo stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in alkalischer Lösung verbrannt werden, oder allgemeiner ausgedrückt, wo überhaupt Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen. Da im Organismus diesen Bedingungen Genüge geleistet sei, so dürfte nach seiner Meinung auch hier Carbaminsäure gebildet werden; und in der That gelang es ihm nach einem umständlichen Verfahren mit Hundebutserum die ihm für charakteristisch geltenden Reactionen zu erhalten.

Ueber die theoretische Bedeutung dieser Befunde für die Lehre der Harnstoffbildung kann in der That kein Zweifel laut werden, vorausgesetzt, dass sie in einer Weise erhalten sind, die für ihre Richtigkeit genügende Sicherheit bietet; allein bezüglich dieses Punktes konnte ich mich von vornehmlich mannichfacher Bedenken nicht erwehren. So muss es bei der ungemeinen Zersetzungsfähigkeit der Carbaminsäure auffallen, dass ihr Nachweis noch nach längerem Verweilen in einer Oxydationslösung gelingen soll, die in Folge der Reduction der übermangansäuren Salze nothwendig freies Alkali enthalten muss, und sich überdies spontan stark erwärmt¹⁾. Allein eine feste Gestalt erhielten meine Bedenken erst bei näherem Eingehen auf die Reactionen, durch die Drechsel die Anwesenheit von Carbaminsäure sicherzustellen sucht.

Dieselbe zerfällt bei den geringsten chemischen Einflüssen mit Leichtigkeit in Kohlensäure und Ammoniak, und man kann dieses Verhalten zu ihrem Nachweis benutzen, indem man die zu prüfende Flüssigkeit, die natürlich keines dieser Zersetzungsprodukte enthalten darf,

¹⁾ Dies Journ. [2] 12, 419. Vergl. hierüber die Angaben von H. Rose (Pogg. Ann. 46, 361 u. 371), von Divers (Chem. Jahressber. 1870, S. 269), sowie auch Gmelin-Kraut's Handbuch (6. Aufl. I. Bd. 2. Abth. S. 517).

längere Zeit stehen lässt oder vorübergehend erhitzt; gelingt es jetzt Kohlensäure und Ammoniak nachzuweisen, so spricht dies dafür, dass die Flüssigkeit ursprünglich Carbaminsäure enthielt, vorausgesetzt, dass die erhaltenen Reactionen nicht von anderen in derselben anwesenden Substanzen herrühren könnten.

Diese Möglichkeit nun ist von Drechsel, so weit man dies aus seiner Mittheilung ersehen kann, nicht mit genügender Sicherheit ausgeschlossen worden.

Gleich der erste Versuch, der ihm Veranlassung giebt, die Entstehung von Carbaminsäure anzunehmen, bietet diesem Bedenken mehr als genügende Anhaltspunkte. Eine ammoniakalische Lösung von Glycocoll wird mit übermangansaurem Ammon völlig oxydiert, die filtrirte Flüssigkeit mit Calciumnitrat gefällt und vom entstandenen Niederschlag, der aus kohlensaurem und oxalsaurem Kalk besteht, „nach einiger Zeit“ abfiltrirt; dass das erhaltene Filtrat sich beim Kochen unter Abscheidung von Calciumcarbonat trübt, ist Drechsel Grund genug, die Anwesenheit von Carbaminsäure für erwiesen anzunehmen. Obgleich es nun eine jedem Analytiker geläufige Erfahrung ist, dass sich das frisch gefällte, amorphe Calciumcarbonat in der Kälte nur allmählich vollständig abscheidet, und in den gangbarsten Lehrbüchern¹⁾ auf seine Löslichkeit in Ammon- und anderen Neutralsalzen und das Ausfallen des in Lösung gebliebenen Anteils bei längerem Stehen oder beim Kochen hingewiesen wird, hielt ich es doch für wünschenswerth, mich durch eigene Versuche zu überzeugen, ob dies auch unter den Bedingungen stattfindet, unter denen Drechsel im vorliegenden Fall, sowie auch späterhin seine Beobachtungen anstellte.

Es liegt diesbezüglich schon eine interessante Notiz von Divers²⁾ vor, aus welcher hervorgeht, dass der durch Zusatz von Ammonium- und Natriumcarbonat zu über-

¹⁾ Vergl. Fresenius, qualit. Analyse, 14. Aufl. S. 114; desselben quant. Analyse, 6. Aufl. S. 156.

²⁾ Divers, chem. Jahresber. 1870, S. 308.

schüssiger ammoniakalischer Chlorcalciumlösung entstehende kohlensaure Kalk sich nur sehr allmählich, erst nach Tagen¹⁾, völlig abscheidet, und ich kann diese Angabe dahin erweitern, dass an diesem Umstände durch Anwendung von Calciumnitrat statt Chlorcalcium nichts geändert wird. Da nun vorstehender Versuch Drechsel's gerade unter diesen Bedingungen — Ueberschuss von Calciumnitrat bei Anwesenheit freien Ammoniaks statt-fand, so ist es ebenso wahrscheinlich, dass die von ihm beobachtete Ausscheidung von Calciumcarbonat beim Kochen durch diese Versuchsanordnung selbst begründet war, als durch die Anwesenheit von Carbaminsäure, da man nicht annehmen kann, dass „einige Zeit“ hinreichen dürfte, um unter diesen Umständen alles Calciumcarbonat krystallinisch und unlöslich werden zu lassen; sie müsste sich denn über einige Tage erstreckt haben. Dass dies aber nicht gemeint sein kann, geht schon daraus hervor, dass sich Ammoniumcarbamid selbst in wässriger Lösung binnen einiger Zeit in saures Carbonat umwandelt²⁾.

Da in den folgenden Versuchen dieselbe Nachweismethode Drechsel's bei stark alkalischen, aber ammoniakfreien Lösungen geübt wird, so fragte es sich, ob nicht auch hier ein gleicher Fehler unterlaufen sei. Dies scheint in der That der Fall, denn ebenso wie freies Ammoniak wirkt auch Natron-, Kali- und Kalkhydrat hemmend auf die Ausscheidung des Calciumcarbonates ein.

Versetzte ich eine Lösung von verdünntem kohlensaurem Natron mit Aetznatron, fällte mit überschüssigem Chlorcalcium und filtrirte nach 3 Stunden von dem entstandenen Niederschlage ab, so blieb das Filtrat, wenn ich es 48 Stunden in luftdicht verschlossenen Stöpselgläsern stehen liess, bis auf die Ausscheidung eines geringen Bodensatzes klar, brachte ich aber etwas von der über-

¹⁾ Ist das Ammoniumcarbonat im Ueberschuss, so ist hingegen die Fällung schon nach einer Stunde vollständig (ebendaselbst S. 309).

²⁾ Gmelin l. c. Divers l. c. S. 269.

stehenden Flüssigkeit in eine mit kohlensäurefreier Luft gefüllte Retorte und erhielt sie zum Kochen, so trübt sie sich milchig, und sowohl der in der Flüssigkeit suspendirte, als auch der der Wand der Retorte fest anhaftende Niederschlag liessen sich durch die lebhafte Gasentwicklung auf Säurezusatz leicht als kohlensaures Salz constatiren. Um während des ganzen Verfahrens das Hinzutreten von Kohlensäure mit Sicherheit zu vermeiden, war die Retorte einerseits mit einem Aspirator, anderseits am Tubulus mittelst eines kurzen Kautschukschlauchs mit einem Glasrohr verbunden; dieses wurde, wenn der ganze Apparat mit kohlensäurefreier Luft gefüllt war, sofort nach Öffnung des Cylinders, unter das Niveau der zu prüfenden Flüssigkeit getaucht und nun durch Saugwirkung die Retorte in beliebigem Maasse gefüllt. Wenn dies geschehen war, wurden durch Quetschhähne beiderseits die Schläuche abgeklemmt und der eine davon erst während des Erhitzens geöffnet, nachdem die Verbindung mit dem Aspirator gelöst und das Hinzutreten von Kohlensäure durch eine Kalivorlage unmöglich gemacht worden war.

In dieser Weise gelang es mir auch nachzuweisen, dass Kalkwasser und zwar nicht blos frisch bereitetes, sondern auch solches, das seit Wochen in einem verschlossenen Gefässen unbenutzt gestanden hatte, sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Carbonat trübt, so dass es scheint, dass das Lösungsvermögen des Kalkhydrats für kohlensauren Kalk ein zeitlich unbegrenztes ist. Nur nebenbei sei darauf aufmerksam gemacht, dass dieser Befund es gestattet, die obigen Beobachtungen von Divers und mir unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammen zu fassen; freies Alkali muss aus überschüssigem Chlorcalcium wenigstens zum Theil Kalkhydrat frei machen, und dessen Anwesenheit erklärt die Löslichkeit des Carbonats.

Drechsel scheint selbst zu fühlen, dass durch die besprochene einzige Reaction die Anwesenheit von Carbaminsäure nicht genügend dargethan sei, und bei dem nächsten Versuch nimmt er auch die Entstehung von Am-

moniak als beweisendes Moment zu Hilfe. Er vermeidet daher den Zusatz von Ammoniak, oxydirt das Glycocoll mit nur der Hälfte der zur völligen Zersetzung nöthigen Menge übermangansäuren Kalis, versetzt die filtrirte Flüssigkeit in einem Stöpseleyylinder zunächst mit frischer Kalkmilch, dann mit Chlorcalcium, und prüft das so erhaltenen klare Filtrat auf die Gegenwart von Carbaminsäure und die Abwesenheit von Ammoniak in folgender Weise¹⁾:

a) „die Flüssigkeit in einer sehr langhalsigen kleinen Retorte zum Sieden erhitzt trübt sich stark durch Ausscheidung von kohlensaurem Kalk; die während des Kochens entweichenden Dämpfe bläuen stark Lakmus; —

b) ein Stöpseleyylinder wurde bis zum Halse mit der Lösung gefüllt und luftdicht verschlossen; am folgenden Tage hatten sich an den Wandungen lauter kleine Kry-stallchen von kohlensaurem Kalk angesetzt, während die Flüssigkeit mit Kalilauge versetzt und filtrirt mit dem Nessler'schen Reagens eine stark gelbbraune Fällung gab; —

c) die Flüssigkeit unmittelbar mit Kalilauge versetzt, gab einen weissen Niederschlag, das Filtrat von diesem mit Nessler'schem Reagens keine Reaction in der Kälte, beim Kochen aber trat sofort gelbbraune Fällung ein; wurde die Flüssigkeit zuerst einmal aufgekocht und dann mit Kalilauge und Nessler'schem Reagens versetzt, so entstand sofort ein starker hellbrauner Niederschlag.“ —

Wenn man bedenkt, dass in dem nach Drechsel's Verfahren erhaltenen Oxydationsgemisch in Folge von Reduction der Uebermangansäure Kalihydrat frei werden und an der Luft — von einem Abschluss derselben wird keine Erwähnung gethan — zum Theil in kohlensaures Salz übergehen muss, dass überdies Kalkhydrat zugesetzt wird und somit alle Bedingungen erfüllt sind, unter denen Calciumcarbonat in Lösung geht; wenn man sich ferner erinnert, dass die zur Prüfung verwendete Flüssigkeit nach

¹⁾ Dies Journ. [2] 12, 421.

Carbaminsäure in thierischen Flüssigkeiten. 179

Drechsel's eigener Angabe wesentlich aus der sich leicht unter Abspaltung von Ammoniak zersetzenen Oxaminsäure, vielleicht neben einem Rest noch unveränderten Glycocolle bestehen muss: so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass die obigen scheinbar so beweisenden Reactionen sich auch bei Abwesenheit jeder Spur von Carbaminsäure ganz genügend erklären lassen. Folgender Versuch bewies dies in eclatantester Weise: Eine Lösung von chemisch reiner Oxaminsäure¹⁾ in verdünntem kohlensauren Natron mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt und nun genau nach obigem Verfahren Drechsel's behandelt, gab dieselben Reactionen in exquisitestcr Weise.

Dies ist leicht erklärlich. Das vorhandene Kalkhydrat verhindert das völlige Ausfallen des Calciumcarbonats und dieses scheidet sich beim Stehen (b) allmählich in mikroskopisch kenntlichen Krystallchen (in meinem Falle Kalkspathformen) oder sofort beim Kochen (a) als staubförmiger Niederschlag aus; das Auftreten von Ammoniak aber beruht auf der grossen Zersetzungskraft der Oxaminsäure in alkalischer Lösung; genügt es ja eine Lösung derselben in sehr verdünntem kohlensaurem Natron einmal aufzukochen, um bei Zusatz von Nessler's Reagens einen mächtigen hellbraunen Niederschlag zu erhalten, während vor dem Kochen nicht einmal eine Gelbfärbung auftrat (a und c). Wie die Siedetemperatur wirkt auch Stehlassen in wenig freies Alkali enthaltender Lösung durch 24 Stunden zersetzend ein (b), und eine klare Mischung von obiger Oxaminsäurelösung und Nessler'schem Reagens gibt in der Kälte schon nach einigen Stunden,

1) Dieselbe war nach der Angabe von Toussaint (Ann. Chem. Pharm. 120, 237) aus Oxaläther dargestellt und durch Versetzen des erhaltenen oxaminsauren Ammoniaka mit Salzsäure abgeschieden worden. Da ihre Lösung jedoch noch mit Nessler's Reagens einen Niederschlag gab, wurde sie nochmals in verdünntem kohlensaurem Natron in der Kälte gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Auswaschen erwies sie sich als völlig ammoniakfrei.

beim Erhitzen sofort den charakteristischen Niederschlag (c).

Auch zwei ganz gleich angestellte Versuche, in denen statt Oxaminsäure Glyocoll verwendet wurde, gaben positive Resultate, bis auf den Ammoniaknachweis bei b, der einigermaassen zweifelhaft ausfiel¹⁾.

Dieselbe Art der Beweisführung wie der vorliegenden zeigt auch der nächstfolgende Versuch, den Drechsel für die Entstehung von Carbaminsäure bei Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Ameisensäure in's Treffen führt. Dass die Ausscheidung von kohlensaurem Kalk beim Kochen kein genügender Beweis für seine Annahme ist, braucht nicht nochmals erwähnt zu werden, und dass auch die gauz beiläufig erwähnten, zu gleichem Zwecke angestellten Oxydationsversuche mit Leucin und Tyrosin wenig Anspruch auf Vertrauen machen können, ist leicht erklärlich.

Wenn nun, auf solche Beobachtungen gestützt, Drechsel die Meinung ausspricht, dass überall und auch im thierischen Organismus, wo Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen, Carbaminsäure auftrate, so scheint es mir, dass er bei dieser Schlussfolgerung auch noch den einschränkenden Beisatz „im Entstehungszustande“ hätte weglassen können; denn nach seiner Nachweismethode wird man eben überall Carbamat entdecken, wo kohlensaure Salze in alkalischer Lösung mit Substanzen zusammentreffen, welche

¹⁾ Eine Schwierigkeit dieser Reactionen, die Drechsel ganz mit Stillschweigen übergeht, besteht darin, dass stark alkalische Lösungen durch Papier filtrirt (wie bei c) aus diesem so viel Ammoniak aufnehmen, dass sie hinterher mit Nessler's Reagens sich gelb färben, und zwar fand dies bei dem mir zu Gebote stehenden schwedischen Filterpapier in noch höherem Grade statt, als bei der gewöhnlichen Sorte. Dieser Umstand ist übrigens, weil ich ihn kannte, für meine Beobachtungen von keiner Bedeutung, da das Auftreten des charakteristischen Niederschlags von Mercurammonijodid mit einer blossen Gelbfärbung keinen Vergleich, viel weniger eine Verwechslung zulässt. Reactionen, bei denen bloss letzterer auftrat, liess ich wie im vorliegenden Falle nur als zweifelhaft gelten.

durch Alkalien leicht unter Ammoniakentwicklung zersetzt werden.

Dieselbe Unzuverlässigkeit der Methode wie bisher zeigt auch die letzte von Drechsel zur Unterstützung seiner Hypothese herangezogene Beobachtung, der Nachweis von Carbaminsäure in centrifugirtem Hundeblute serum. Die aprioristischen Bedenken, die sich hiergegen geltend machen liessen, will ich ganz mit Stillschweigen übergehen, da sich deren genug aus dem eingeschlagenen Verfahren selbst ergeben.

Drechsel versetzt centrifugirtes Blutserum mit dem dreifachen Volum käuflichen absoluten Alkohols, füllt die von dem ausgefallenen Eiweiss abfiltrirte Flüssigkeit mit einer ziemlich concentrirten wässrigen Chlorcalciumlösung aus und versetzt das von dem albuminoide Substanzen enthaltenden Niederschlag getrennte Filtrat mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction. Der hierbei entstehende kleisterähnliche Niederschlag wird auf's Filter gebracht, einmal mit absolutem Alkohol gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Nach Drechsel enthält er „Kalkhydrat, etwas kohlensauren und carbaminsauren Kalk, letzteren vielleicht als basisches Salz $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Ca} \cdot \text{OH}$, Extrativstickstoff“; ob letzterer stickstoffhaltig oder stickstofffrei, wird nicht gesagt. — Die fein zerriebene ganz trockne Masse wird in einem luftdicht verschlossenen Gefäße mit destillirtem Wasser geschüttelt und das klare Filtrat der so entstandenen Lösung in eine mit Wasser gefüllte Retorte derart eingebracht, dass keine Luft mit hineingelangt. Beim Erhitzen zum Kochen trübt sich nun die Flüssigkeit unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk, und nach viertelständigem Sieden liess sich in der vorgeschlagenen Salzsäure mit Nessler'schem Reagens leicht Ammoniak nachweisen. Dies lässt sich jedoch auch ohne Zuhilfenahme von Carbaminsäure erklären. Die Ausscheidung von Calciumcarbonat wird sofort begreiflich, wenn man sich erinnert, dass der durch Kalilauge erhaltene Niederschlag Aetzkalk enthält, dass dieser bei obigem Verfahren in Lösung gehen

muss, und dass gegen die Aufnahme von Kohlensäure aus der umgebenden Luft bis zu dem Moment, wo die Flüssigkeit in die Retorte gebracht wird, keine andere Vorsichtsmaassregel in Anwendung kommt, als die, dass das Schütteln des Niederschlages mit Wasser in einem luftdicht verschlossenen Gefüsse erfolgt. Ob das angewandte destillirte Wasser, ob die in das Gefüss nothwendig mit hinein gelangende Luft kohlensäuresfrei war; wie es verhindert wurde, dass beim Filtriren der Aetzkalklösung Kohlensäure hinzutreten konnte; hierüber kein Wort. Drechsel's Bedenken beziehen sich nur auf die Verhinderung des Luftzutritts während des Erhitzen und Kochens. Dass auch die klarste Kalkhydratlösung sich bei gleicher Behandlung unter Abscheidung des in der Kälte gelösten Carbonats trüben kann und thatsächlich trübt, ist ihm eben gänzlich entgangen.

Aehnlich verhält es sich mit der Entwicklung von Ammoniak. Ob sich die in dem verwendeten Niederschlag befindlichen Extractivstoffe in dem beim Schütteln entstehenden Kalkwasser lösen, wird von Drechsel ganz mit Stillschweigen übergangen, es ist jedoch klar, dass in diesem Falle, wenn sie stickstoffhaltig sind, die Entwicklung von Ammoniak beim Kochen einer solchen alkalischen Lösung auf ihre Rechnung kommen kann. Diese Annahme wird aber sehr wahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie leicht albuminoide Substanzen allen frisch entstehenden Niederschlägen anhaften, und dass für deren völlige Entfernung die angewandte Fällungsmethode mit Alkohol und Chlorealcium und ein einmaliges Auswaschen mit absolutem Alkohol gar keine Garantie bietet.

In der That zeigte es sich, dass eine Lösung von 1 Cc. etwa zweiprozentigen Kalialbuminats¹⁾ in etwas kohlen-

¹⁾ Ich wählte letzteres aus dem Grunde, weil die Annahme nahe liegt, dass nicht alles im Blute vorhandene Albuminat durch Versetzen mit Alkohol nach Drechsel's Verfahren mit den übrigen Eiweisskörpern niederfiel und der Rest sich daher den später entstehenden Niederschlägen beimischen konnte. Es soll damit nicht behauptet werden, dass es in der That diese Rolle gespielt habe.

Carbaminsäure in thierischen Flüssigkeiten. 183

saurem Natron mit 150 Cc. destillirten Wassers verdünnt und nun mit peinlichster Genauigkeit nach obigem Verfahren behandelt, beim Alkalischmachen mit Kalilauge gleichfalls einen kleisterähnlichen Niederschlag gab, der einmal mit absolutem Alkohol gewaschen und genau wie oben behandelt in der mit Wasserstoff gefüllten Retorte eine starke Ausscheidung von kohlensaurem Kalk und eine, wenn auch geringe, so doch deutliche Ammoniakreaction in der vorgelegten Salzsäure constatiren liess.

Wie Drechsel die bekanntermaassen aus der ungewöhnlichen Empfindlichkeit und Schärfe des Nessler'schen Reagens entspringenden Schwierigkeiten überwand, ist aus seiner Darstellung nicht ersichtlich; ich will daher meine diesfälligen, nicht immer angenehmen Erfahrungen — eine Illustration des „allzu scharf macht schartig“ — ganz mit Stillschweigen übergehen und nur bemerken, was Drechsel zu erwähnen unterlassen hat, dass für die vorliegenden Proben nur ganz frisch bereitete, vor jedem Versuch von Neuem controlirte Reagentien in Verwendung kamen, dass die entscheidenden Versuche in einem von den gewöhnlichen kaum je ammoniakfreien Arbeitsräumlichkeiten getrennten Raume vorgenommen wurden und dass ich mich zum Ueberfluss nach Zusammenstellung des ganzen Apparates durch 5 Minuten langes Erhitzen der Retorte während gleichzeitiger Durchleitung des Wasserstoffgases durch Prüfung eines Theiles der vorgelegten Salzsäure von seiner völligen Brauchbarkeit überzeugte. Nun erst wurde die klare Lösung eingebbracht, durch 5 Minuten gekocht, und dieselbe Salzsäure gab nun das obige positive Resultat.

Ich hätte es nun, wie ich glaube, nicht nöthig, auf den von Drechsel angeführten Controlversuch näher einzugehen, welcher darthun soll, dass wirklich Ammoniumcarbamid bei gleicher Behandlung die obigen Reactionen giebt, dies käme nur in Betracht, wenn man diese Möglichkeit anfechten wollte. Hierzu habe ich aber um so weniger Grund, als ein ganz gleicher Versuch, bei dem eine durch minutenlanges Kochen mit Ammoniak von

Carbamat befreite Lösung von kohlensaurem Ammon dem carbaminsauren Ammon substituirt wurde, nach obiger Behandlung gleichfalls eine starke Trübung von Calciumcarbonat und eine geringe, aber deutliche Ammoniak-reaction ergab, wobei ich jedoch nicht entscheiden will, ob letzters von etwa dem Niederschlag noch anhaftendem Ammoniak herrührte, oder ob dieses erst beim Filtriren der stark alkalischen ätzkalkhaltigen Lösung aus dem Filterpapier aufgenommen wurde. Jedenfalls bedarf die Annahme Drechsel's, dass die Carbaminsäure sich nicht in dem durch Chlorcalcium erzeugten, wohl aber in dem auf Kalizusatz erhaltenen Niederschlage findet, einer exacteren Begründung, als sie durch die Annahme eines schwer löslichen basischen Kalkcarbamats gegeben ist.

Ich glaube im Vorliegenden genügend dargethan zu haben, dass den Versuchen Drechsel's die nöthige zwingende Beweiskraft abgeht, und dass daher vor der Hand die Entstehung von Carbaminsäure durch Oxydation von Amidosäuren, sowie deren Anwesenheit im Blute nicht als erwiesen betrachtet werden können. Es sei nur noch darauf hingewiesen, dass Basaroff bei einer analogen Untersuchung die Frage, ob das käufliche Ammoniumcarbonat carbaminsaures Salz enthalte, durch Reactionen nicht zu entscheiden vermochte, und doch hatte es dieser mit einem seiner procentischen Zusammensetzung nach genau bekannten Körper, nicht wie Drechsel mit einem unvollkommen bekannten Gemenge organischer Substanzen zu thun. Dass die von letztem vorgetragene neue Theorie der Harnstoffbildung durch die Erschütterung ihrer wesentlichsten Stützen nicht an Wahrscheinlichkeit gewinnt, brauche ich nicht erst zu erörtern.

Nachdem die vorstehenden Controlversuche meine anfänglich gehegten Bedenken so vollständig bestätigt hatten, glaubte ich mit denselben im Interesse der Sache um so weniger zurückhalten zu dürfen, als auch anderen

v. Bibra: Gewinnung d. Silbers aus Cyansilberlösgn. 185

Orts ausgesprochene Zweifel eine genauere Darlegung zu erheischen schienen.¹⁾

Prag, Ende Januar 1876.

Ueber die Gewinnung des Silbers aus Cyan-silberlösungen, und über die Reduction von Chlorsilber;

von

Ernst Freiherr von Bibra, Dr. phil. u. med.

Es sind mehrfache Methoden angegeben worden, aus Chlorsilberlösungen, welche längere Zeit zur galvanischen Versilberung dienten und fast unbrauchbar wurden, das Silber wieder zu gewinnen, und ich prüfte einige dieser Verfahren, da in meinem Laboratorium sich grössere Quantitäten solcher Flüssigkeiten angehäuft hatten, welche ich in Arbeit nehmen wollte.

Ney, dessen Verfahren ich bereits früher anwendete und jetzt wiederholte, sagt ganz richtig²⁾:

„Das in dem Bade noch befindliche Silber wieder zu gewinnen, sind bis jetzt vielerlei Vorschläge gemacht worden, die, wenn man es mit grösseren Mengen Flüssigkeit zu thun hat, nicht zu empfehlen sind. Die meisten dieser Vorschläge laufen darauf hinaus, das Bad zur Trockne abzudampfen, und den Rückstand mit Reductionsmitteln zu schmelzen etc.“

Hierauf schlägt er vor, das Silber als Chlorsilber mit

¹⁾ Vorstehende vom Verfasser zur Veröffentlichung in diesem Journal eingesandte Abhandlung hat Herrn Dr. Drechsel zu weiteren Versuchen über jenen Gegenstand veranlasst, deren Ergebnisse er bald mittheilen zu können hofft.

D. Red.

²⁾ Jacobson, chem. techn. Repertorium 1870, 1, 89.

Salzsäure auszufällen, welches nach dem Auswaschen sofort wieder zur Bereitung neuer Bäder angewendet werden kann.

Als ich dieses Verfahren genauer prüfte, fand ich Folgendes:

Man erhält bei der Behandlung der Cyansilberlösungen mit Salzsäure unter starkem Aufbrausen einen gelblich gefärbten Niederschlag.

Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit ist vollständig silberfrei, aber ebenso enthält sie kein Kupfer, welches sich wohl in allen Silberbädern findet, welche zum Versilbern von Kupfer oder Kupferlegirungen dienten, dagegen finden sich nach dem Abdampfen derselben geringe Mengen jener Modification des Eisenoxyds, welches nach dem Glühen kaum in Salpetersäure oder Salzsäure löslich ist und nur durch längeres Erwärmen mit Salpetersalzsäure in Lösung geht.

Der durch Salzsäure erhaltene Niederschlag ist meist ziemlich stark kupferhaltig, ohne Zweifel weil das in der Flüssigkeit als Cyankupfer vorhandene Kupfer als solches durch die Säure mit ausgefällt wurde. Es ist nachweisbar durch Behandlung des geglühten Niederschlags mit Ammoniak, welches indessen gleichzeitig auch Silber aufnimmt.

Aber nicht allein durch Ammoniak wird aus dem geglühten Niederschlage Silber aufgenommen, sondern auch Salpetersäure zieht aus demselben nicht unbedeutende Mengen aus. Kaum ist also der durch Salzsäure erhaltene Niederschlag reines Chlorsilber, sondern zum grössten Theile durch die Säure ausgefälltes Cyansilber, welches zugleich neben dem Kupfer abermals nicht unbedeutende Mengen des oben erwähnten schwer löslichen Eisenoxyds enthält. —

Ein anderes von Gräger¹⁾) angegebene Verfahren ist folgendes:

¹⁾ Dingl. pol. Journ. 209, 200. — Naumann's Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1873, S. 289. — Jacobson, chem. techn. Repertorium 1873, 1, 148.

Gräger verwandelt das in der Flüssigkeit vorhandene Cyankalium durch Eisenvitriol in Ferrocyanikalium, erhitzt zum Sieden, macht, wenn nöthig, die Flüssigkeit mit Kali stark alkalisch und setzt Traubenzucker hinzu, bis die Flüssigkeit stark bräunlich geworden ist.

Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird durch einen Heber entfernt, der Rückstand abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglättet und der Rückstand mit Salpetersäure behandelt. Gräger bemerkt hierzu, dass Kupfer bei solchem Verfahren nicht reducirt wird.

Ich behandelte kleinere Mengen von Flüssigkeit nach diesen Angaben Gräger's und fand dieselben vollständig bestätigt, erlaube mir aber beizufügen, dass für grössere Quantitäten das Verfahren doch einigermaassen zu umständlich erscheinen dürfte. —

Endlich versuchte ich das in Brit. Journ. of Photogr. und ebenfalls von Robinson¹⁾ für photographische Bäder vorgeschlagene Verfahren mittelst Oxalsäure, für Cyansilberlösungen anzuwenden.

Robinson stumpft vor der Behandlung mit der Säure die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron ab, was bei Cyansilberlösungen nicht nöthig war. Der durch Oxalsäure entstandene Niederschlag, abfiltrirt und gewaschen, wurde beim Glühen fast vollständig weiss und löste sich in Salpetersäure. Indessen enthält er, wird auch noch so sorgfältig ausgewaschen, stets noch etwas Kupfer, und das mehrmals erwähnte schwer lösliche Eisenoxyd, hier wohl als oxalsaurer gefällt, blieb bei der Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls zurück. Ich will nicht entscheiden, ob der so durch Oxalsäure erhaltene Niederschlag oxalsaurer Silber oder Cyansilber ist, bemerke aber, dass der direct aus salpetersaurer Silberlösung mit Oxalsäure erhaltene Niederschlag mehrfache Verschiedenheiten gegen jenen zeigte.

Ich möchte diese Methode, welche für photographische Bäder wohl ganz brauchbar ist, für Cyansilberlösungen

¹⁾ Jacobson, chem. techn. Repertorium 1870, 1, 88.

nicht empfehlen, will aber ein Verfahren angeben, welches, wie ich glaube, für diese letzteren vortheilhaft, da es wenig zeitraubend und nicht kostspielig ist.

Ausgehend von dem Gedanken, dass durch die meisten stärkeren Säuren Cyansilber aus den zur Versilberung dienenden Flüssigkeiten gefällt wird, behandelte ich dieselben mit Schwefelsäure. Der erhaltene Niederschlag, der sich ziemlich rasch zu Boden setzt, sobald das erste heftige Aufbrausen beendet, enthält alles Silber, wohl als Cyansilber, aber auch noch Kupfer, Zink und Eisen, und ist durch das letzte fast immer gelblich gefärbt.

Indem ich die Versuche übergehe, welche ich als Gegenprobe mit Cyansilber anstelle, welches vermittelst Schwefelsäure aus reiner Cyansilberlösung gefällt war, will ich sofort angeben, wie sich der Niederschlag aus den in Behandlung genommenen alten Cyansilberlösungen verhielt.

Ungeglüht sowohl als geglüht zog Ammoniak Kupfer aus demselben aus; da aber bei den ungeglühten Niederschlägen Ammoniak zugleich auch nicht unbedeutende Mengen von Silber mit aufnahm, so zog ich vor, die erhaltenen Niederschläge sofort ziemlich stark zu glühen. Man erhält auf diese Weise eine schwärzliche Substanz, welche man ohne weitere Umstände eine kurze Zeit hindurch mit Salpetersäure digerirt. In der so erhaltenen Lösung befinden sich neben Silber Kupfer und Zink, und durch Salzsäure wird vollständig reines Chlorsilber erhalten. unlöslich in Salpetersäure ist ein geringer schwarzer Rückstand.

Derselbe enthält Kohle, das bekannte schwer lösliche Eisenoxyd und sehr geringe Mengen von Silber, welche durch Ammoniak ausgezogen werden können, und wahrscheinlich als Chlorsilber vorhanden sind.

Hat man Gelegenheit öfter dergleichen Cyansilberlösungen zu verarbeiten, so thut man wohl am besten, mehrere dieser Rückstände zu sammeln und sie später zusammen in Behandlung zu nehmen. Man glüht sie zu diesem Zwecke nochmals im Porzellantiegel und zieht mit

Ammoniak die geringen Mengen Silber aus. Unbedenklich mag der Rückstand nun entfernt werden, er besteht aus Kohle und Eisenoxyd. —

Bei fast allen Methoden der Silbergewinnung aber, aus Cyansilberlösungen sowohl, als aus photographischen Bädern, wird das Silber als Chlorsilber erhalten. Gleichzeitig häufen sich wohl in allen chemischen Laboratorien mit der Zeit grössere oder geringere Mengen von Chlorsilber an, welche reducirt werden müssen.

Das früher fast einzig angewendete Verfahren vermittelst Schmelzens des Chlorsilbers mit kohlensaurem Kali im Thontiegel ist mit seinen Vortheilen und Mängeln allgemein bekannt und wohl in manchen Fällen zweckmässig. Häufig aber, und namentlich bei geringeren Mengen von Chlorsilber, ist unbedingt die Reduction auf nassem Wege vorzuziehen.

Nur flüchtig will ich einige der in neuerer Zeit vorgeschlagenen Verfahren erwähnen, so zum Beispiele die Methode von Scurati¹⁾, welcher frisch gefälltes Chlorsilber mit ebenfalls frisch dargestelltem Natriumhydro-sulfid erwärmt. Es entwickelt sich schweflige Säure und das Silber wird reducirt.

Wie das Silber rein zu gewinnen, ist indessen a. a. O. nicht angegeben.

Ich mengte drei Volum Natriumhydro-sulfid mit einem Volum Chlorsilber, übergoss mit Wasser und kochte eine Stunde hindurch. Der schwarze Rückstand wurde abfiltrirt und enthielt die ganze Menge des Silber.

Der gut gewaschene Rückstand stellte nach dem Glühen eine weisse, metallisch glänzende Masse dar, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure eine Lösung von reinem Silbernitrat ergab. Als Rückstand verblieb eine geringe Menge eines schwarzen Körpers, aus welchem mit Ammoniak Spuren von Chlorsilber auszuziehen waren, und abermals das durch Glühen schwer lösliche Eisenoxyd, hier wohl als eine Verunreinigung des Natriumhydro-sulfids anzunehmen.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 361.

190 v. Bibra Ueber die Gewinnung des Silbers

Das Verfahren ist gut, und ich bemerke, dass ich gleich günstige Resultate erhielt, als ich bereits längere Zeit vorher bereitete Mengen der beiden Körper anwendete.

Ebenfalls befriedigende Resultate ergab mir das Verfahren von Mierzinski¹⁾ durch Kochen von Chlorsilber mit Kalilauge von 1,25 spec. Gew. und zeitweisem Zusatze von geringen Mengen von Glycerin. Das gut gewaschene graue Silberpulver hinterlässt bei der Behandlung mit Salpetersäure nur Spuren von Chlorsilber.

Das an demselben Orte von Mierzinski ferner angegebene Verfahren zur Darstellung von Silbernitrat aus kupferhaltigem Silber durch Abdampfen der salpetersauren Lösung, bis sich das Kupferoxyd mit tief schwarzer Farbe zeigt, und nachherigem Ausziehen des salpetersauren Silbers mit Wasser etc., ist zweckmässig und leistet besonders treffliche Dienste, wenn es sich darum handelt, aus kupferhaltigem Silber rasch reines Silbernitrat zu erhalten.

Diese Art des Verfahrens ist indessen nicht neu; sie wurde mir Ende der dreissiger Jahre von J. Juch, dem damaligen Rektor der Gewerbeschule in Schweinfurt mitgetheilt, und wurde sowohl in verschiedenen Laboratorien in Schweinfurt, als auch von mir angewendet. —

Längere Zeit hindurch bediente ich mich zur Reduction von Chlorsilber des Zinkes. Sehr wahrscheinlich ist das Verfahren, sowohl vermittelst Zink, als auch durch Eisen die Reduction zu bewerkstelligen, schon länger bekannt, aber es entging mir die Stelle, wo diese Methode vorgeschlagen.

Man bringt bei Anwendung derselben den geschmolzenen Chlorsilberkuchen auf eine reine Zinkplatte, übergießt mit durch Schwefelsäure sehr schwach angesäuertem Wasser, und die Reduction beginnt ziemlich rasch, von Aussen nach Innen fortschreitend.

Das auf diese Weise erhaltene Silber enthält aber stets Zink, und nimmt man den Kuchen von Zeit zu Zeit

¹⁾ Naumann's Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1870, S. 377.

aus der Flüssigkeit, spült ihn ab und trocknet über Chlorcalcium, so findet man anfänglich selbstverständlich so lange Gewichtsabnahme, bis die Reduction beendet, dann aber tritt eine stetige Gewichtszunahme ein, herrührend von Zink, welches den mehr oder weniger porösen Silberkuchen vollständig durchdringt, und durch öfter wiederholte Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nachgewiesen und entfernt werden kann, nachdem man den Silberkuchen von der Zinkplatte genommen hat.

So wurde zum Beispiel ein Kuchen von reinem geschmolzenem Chlorsilber auf solche Weise auf Zink behandelt, und folgende Resultate erhalten:

Das Chlorsilber wog 2,800 Grm., entsprechend 2,107 Silber. Nach 24 Stunden wog der Kuchen 2,200, nach 48 Stunden war kaum eine Zunahme zu bemerkern, dann aber trat eine ziemlich gleichmässig fortschreitende Zunahme des Gewichts ein, bis nach 34 Tagen der Kuchen 2,865 Grm. wog, wo der Versuch unterbrochen wurde.

Ein zweiter Chlorsilberkuchen von 5,140 Grm. wog nach 24 Stunden 4,295, und nahm dann stetig an Gewicht zu, bis dasselbe nach 8 Tagen 4,990 Gewicht zeigte, worauf abermals der Versuch unterbrochen wurde. Ich muss beifügen, dass auch bei längerer Behandlung auf Zink, während schon die stetige Gewichtszunahme bedeutend auftritt, das reducirete Silber, wird es mit Salpetersäure behandelt, stets noch etwas Chlorsilber enthält.

Nach dem soeben Gesagten erscheint diese Art der Reduction nicht besonders zweckmässig.

Die von Gräger¹⁾ angegebene Methode aber scheint allen Anforderungen zu entsprechen, indem dieselbe wenig kostspielig ist und gleichzeitig ein reines Präparat liefert.

Das Verfahren Gräger's besteht bekanntlich in Reduction einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung durch Zink. Gräger glaubt, dass ein Ueberschuss von Ammoniak günstig auf den raschen Verlauf der Operation wirkt,

¹⁾ Naumann's Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1871, S. 840.

und eben so öfters Umschütteln, und er reducirt auf diese Art $\frac{1}{4}$ Pfund Chlorsilber binnen drei Stunden. Da anfänglich hellgrau oder schmutzig-weiss abgeschieden, Silber wird aber gegen Ende der Operation dunkelgrau fast schwarz, und Gräger kocht nun so lange mit Salzsäure, bis sich eine rein weisse Farbe eingestellt hat.

Ich habe bei der Reduction aus ammoniakalischer Lösung versuchsweise wieder einen Kuchen von geschmolzenem Chlorsilber angewendet und ähnliche Resultate erhalten, wie bei den Versuchen in schwach augesäuertem Wasser, auf Zink. Wägungen nach Waschen und sorgfältigem Trocknen zeigten eine ziemlich rasche Gewichtsabnahme bis zu vollendeter Reduction, dann aber wieder Zunahme des Gewichts und schwärzliche Färbung des Silbers. Diese ebenfalls von Gräger bemerkte Färbung wird durch Zink bewirkt, denn sehr verdünnte Schwefelsäure zieht Zink aus, ohne die geringste Spur von Silber zu lösen, und dieses letztere bleibt vollständig rein zurück.

Mit Naivität gestehe ich aber, dass ich nicht recht weiss, in welcher „Form“ dieses schwarze Zink anwesend. Zuverlässig aber ist es dieselbe, deren ich vorhin bei der Reduction des Chlorsilbers auf Zink in schwach augesäuertem Wasser gedachte, denn zerbricht man bei jenem Versuche den Kuchen, so lässt sich die schwarze Substanz mit der Spritzflasche theilweise entfernen, ansammeln und kann leicht als Zink erkannt werden. (Regulinisch? kohlensaures Zinkoxyd-Ammoniak?) Wendet man pulverförmiges Chlorsilber an, was unbedingt besser als ein geschmolzener Kuchen, so zeigt sich, wie auch Gräger angiebt, gegen Ende der Operation wieder die schwarze, durch Zink bedingte Färbung, welche ich vollständig durch verdünnte Schwefelsäure entfernte und so reines Silber erhielt.

Ich fand, nebenher gesagt, dass man bedeutend geringere Mengen Ammoniak zu dem Chlorsilber geben kann, als eigentlich zur Lösung der ganzen Menge nöthig wäre, und dennoch alles Chlorsilber reducirt erhält, da die ersten reducirten Quantitäten stets wieder freies Ammoniak abgeben. Unter allen Umständen aber glaube ich aussprechen zu dürfen, dass diese von Gräger angegebene Methode der Reduction des Chlorsilbers unstreitig den Vorzug unter allen bis jetzt angegebenen verdient.

Ueber Isomeren bei organischen Sulfin-
verbindungen;
von
Dr. Friedrich Krüger.

Im Jahre 1884 entdeckte v. Oefele¹⁾ im Marburger Laboratorium die Sulfinverbindungen: er erhielt durch Einwirkung von Jodäthyl C_2H_5J auf Schwefeläthyl $S(C_2H_5)_2$ das Triäthylsulfinjodid $S(C_2H_5)_3J$, und untersuchte dieses sowie seine Derivate. — Später wurde unsere Kenntniss dieser interessanten Verbindungen durch die Arbeiten von Dehn und Cahours bereichert. Ersterer²⁾ vervollständigte die von v. Oefele begonnenen Studien über die Triäthylsulfinverbindungen; dann suchte er auch mehratomige Alkoholradikale, so das Aethylen, in diese Körperklasse einzuführen, jedoch ohne Erfolg. Ferner beschrieb er das Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$ und das Diäthylmethylsulfinjodid $S(C_2H_5)_2CH_2J$.

Ersteres erhielt er, ausser durch direkte Vereinigung von Jodmethyl CH_3J mit Schwefelmethyl $S(CH_3)_2$, auch durch Einwirkung von Jodäthyl C_2H_5J auf Schwefelmethyl $S(CH_3)_2$, letzteres als Reactionsprodukt von Jodmethyl CH_3J auf Schwefeläthyl $S(C_2H_5)_2$.

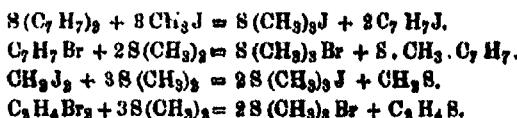
Zu ähnlichen Resultaten kam Cahours³⁾. Dieser dehnte, namentlich in neuester Zeit, seine Untersuchungen über die Sulfinverbindungen weiter aus und studirte den Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefelbenzyl, ferner von Brombenzyl, Jodmethylen und Bromäthylen auf Schwefelmethyl. Bei allen diesen Reactionen erhielt er, neben anderen Produkten, aus der Reihe der Sulfine nur die Halogenverbindungen des Trimethylsulfins; es soll hierbei die Bildung desselben nach ihm im Sinne folgender Gleichungen stattfinden:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 82.

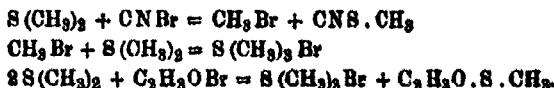
²⁾ Ann. Chem. Pharm. IV, Suppl. 88.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 854. — Compt. rend. 80, 620, 1147.

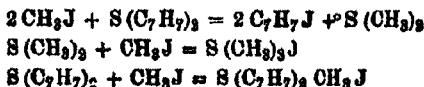
— Compt. rend. 80, 1317.



Dann fand Cahours¹⁾, dass sich Trimethylsulfinsiniumid auch bilden bei der Einwirkung von Bromeyan auf Schwefelmethyl und von Bromacetyl auf Schwefelmethyl:



Auf analoge Weise versuchte Schöller²⁾ Sulfine mit aromatischen Radikalen darzustellen, und liess deshalb Jodmethyl auf Schwefelbenzyl wirken. Wie Cahours beobachtete auch er hierbei die Entstehung von Trimethylsulfinsiniumid, ausserdem aber noch von Dibenzylmethysulfinsiniumid, so dass bei ihm die Reaction in folgender Weise verlief:



Trotz dieser zum Theil umfassenden Untersuchungen schien es mir geeignet, das Studium der Sulfine aufzunehmen, namentlich auch deshalb, weil ich glaubte, dass diese Verbindungen einen Anhalt bieten würden, die Frage, ob die vier Affinitäten des Schwefels unter sich gleich seien oder nicht, zu beantworten. Sind nämlich die aus Jodmethyl CH_3J und Schwefeläthyl $S(C_2H_5)_2$ erhaltenen Verbindungen identisch mit den durch Einwirkung von Jodäthyl C_2H_5J auf Acethylmethysulfid $S.C_2H_5.CH_3$ entstehenden Körpern, so würde dies die Gleichwerthigkeit der Valenzen bestätigen; dagegen müsste man auf eine Verschiedenheit derselben schliessen, wenn die so erhaltenen Verbindungen nur isomer sind.

Dies sind die Erwägungen, die mir Anlass gaben, die in Nachstehendem beschriebenen Versuche anzustellen.

¹⁾ Compt. rend. 81, 1163.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1274.

I. Diäthylmethylsulfinverbindungen.

Das für meine Arbeiten nötige Schwefeläthyl wurde dargestellt durch Einleiten von Chloräthyl in alkoholische Schwefelkaliumlösung. Diese Methode ist um so empfehlenswerther, als es jetzt leicht ist, sich nach Grove's¹⁾ Vorschrift grössere Mengen Chloräthyl in kurzer Zeit zu verschaffen. — Obgleich bei dieser Bereitungsart die Ausbeute an Chloräthyl stets eine gute ist, so verläuft die Bildung desselben unter Umständen doch nicht so glatt und vollkommen, wie Grove angiebt. Wiederholt erhielt ich neben dem Chlorid ziemlich viel Aethyläther, einmal sogar, als eine Lösung von 800 Gramm Chlorzink in 1200 Gramm Alkohol angewandt wurde, über 500 Gramm desselben.

Diese Beobachtung der Aetherbildung stimmt mit denjenigen von Schorlemmer²⁾ überein, welcher, als er nach Grove's Vorgange Chloramyl darstellen wollte, wenig davon erhielt, dagegen viel Diamyläther. Schorlemmer zieht daraus den Schluss, dass sich die Chloride der höheren Homologen des Aethyls auf diese Weise nicht darstellen lassen; doch glaube ich, gestützt auf meine Beobachtungen bei der Darstellung des Chloräthyls, dass, unter gehöriger Modification des Verfahrens, auch hier uns diese vortreffliche Methode nicht im Stiche lassen wird. Der Aether bildet sich nämlich dann besonders reichlich, wenn man zur Lösung von 1 Theil Chlorzink nur $1\frac{1}{3}$ Theile Alkohol anwendet, und ferner, wenn die alkoholische Chlorzinklösung von Beginn der Operation an im Sieden erhalten wird; mischt man dagegen 1 Theil Chlorzink mit 2 Theilen oder noch mehr Alkohol, und beginnt das Erhitzen der Lösung erst nach ihrer vollständigen Sättigung mit Salzsäuregas, so bildet sich entweder gar kein Aethyläther, oder nur Spuren davon.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 872.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 301.

Die Angabe von Grove¹⁾, dass, so lange noch unveränderter Alkohol vorhanden ist, sämtliche eingeleitete Salzsäure absorbiert werde, fand ich nicht bestätigt. Sobald nämlich die regelmässige Bildung von Chloräthyl begann, konnte in dem entweichenden Gasstrome mittelst Ammoniak freie Salzsäure nachgewiesen werden, selbst wenn dieselbe nur langsam in die alkoholische Chlorzinklösung geleitet wurde.

Das durch Einleiten von Chloräthyl in alkoholische Schwefelkaliumlösung dargestellte Schwefeläthyl, dessen Siedepunkt bei 91° liegt, wurde mit Jodmethyl im molekularen Verhältniss gemischt, der Mischung ungefähr $\frac{1}{4}$ Volumen Wasser zugesetzt, und das Ganze so lange in einer Retorte, die mit Rückfluss-Kühler versehen war, im Wasserbade erhitzt, bis es sich zu einer homogenen, rothbraunen, syrupdicken Flüssigkeit vereinigt hatte. Aus dieser Flüssigkeit, die den Geruch nach Schwefeläthyl nicht mehr besass, konnten weder durch wochenlanges Stehenlassen unter dem Exsiccator, noch durch Concentriren auf dem Wasserbade Krystalle erhalten werden. Sobald dieselbe auch nur schwach erwärmt wird, tritt der Geruch nach Schwefeläthyl wieder auf, ein Zeichen, dass sich die gebildete Verbindung zersetzt.

Da es mir unmöglich war, die Jodverbindung zu reinigen, so bereitete ich mir daraus durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber das Chlorid. Aber auch dieses ist umkrystallisierbar; es trocknet im Vacuum nur zu einem hellen dicken Syrup ein; beim Erwärmen zersetzt es sich.

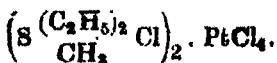
Ein gleich ungünstiges Resultat gab das Oxydhydrat, welches aus der Jodverbindung durch frisch gefälltes Silberoxyd erhalten wurde. Dasselbe ist eine starke Base, die begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, Ammoniak aus seinen Verbindungen austreibt und mit Säuren neutrale Salze bildet. Es wurde versucht, die salpetersaure, schwefelsaure, oxalsäure und pikrinsäure Verbindung davon darzustellen. Die beiden erstgenannten Salze kry-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 874.

stallisiren im Vacuum in langen Nadeln, die an der Luft sofort zerfließen; Oxalsäure und Pikrinsäure geben keine isolirbaren krystallisirenden Verbindungen.

Da die auf diese Weise erhaltenen Körper zur weiteren Untersuchung unbrauchbar waren, sah ich mich gezwungen, zu den Doppelverbindungen zu greifen, welche die Sulfine bekanntlich so leicht eingehen.

Diäthylmethylsulfin-Platinchlorid,



Dieses Doppelsalz entsteht beim Vermischen von Diäthylmethylsulfinchlorid mit überschüssigem Platinchlorid. Aus concentrirten Lösungen fällt es als hellrothes krystallinisches Pulver, welches schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist.

Das im Ueberschuss zugesetzte Platinchlorid wurde durch Waschen mit Alkoholäther vollständig entfernt und dann das Salz zur weiteren Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus der wässrigen Lösung krystallisiert es in regulären Formen; namentlich finden sich häufig Würfel, Octaeder und Tetraeder.

Beim Trocknen, schon über Chlorcalcium, zerfallen die Krystalle zu einem gelben Pulver, welches bei 214° (uncorr.) unter Zersetzung und Entwicklung höchst unangenehm riechender Dämpfe schmilzt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

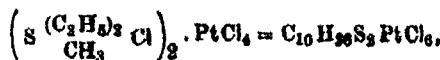
I. 0,889 Gramm der bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,117 Gramm Platin = 81,66%.

II. 0,856 Gramm Substanz, auf gleiche Weise behandelt, hinterliessen 0,0815 Gramm Platin = 81,84%.

III. 0,888 Gramm Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom, 0,1695 Gramm Kohlensäure und 0,0885 Gramm Wasser, entsprechend 19,42% C und 4,19% H.

IV. 0,476 Gramm Substanz auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,839 Gramm Kohlensäure 0,189 Gramm Wasser, gleich 19,44%, C und 4,22% H.

Die so erhaltenen Zahlen führen auf die Formel von Diäthylmethylsulfinsplatinchlorid:



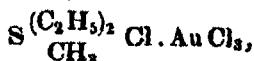
welche verlangt:

			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₀	120	19,34	—	—	19,42	19,44
H ₂₆	26	4,19	—	—	4,13	4,23
S ₂	64	10,82	—	—	—	—
Pt	197,4	31,82	31,66	31,84	—	—
Cl ₆	218	84,98	—	—	—	—
	620,4	100,00				

Zugleich wurde durch obige Analysen der Beweis geliefert, dass die aus Jodmethyl und Schwefeläthyl erhaltene rothbraune Flüssigkeit wesentlich aus Diäthylmethylsulfinsjodid $S \frac{(C_2H_5)_2}{CH_3} J$ besteht.

Um das Diäthylmethylsulfinschlorid rein zu erhalten, wurde das Platindoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerstetzt; aber auch das auf diesem Wege dargestellte Chlorid konnte auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknete nur zum Syrup ein.

Diäthylmethylsulfins-Goldchlorid,

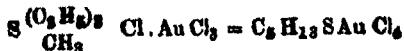


wird erhalten bei Zusatz von Goldchlorid zu Diäthylmethylsulfinschlorid; es krystallisiert beim Abdampfen der wässrigen Lösung in langen hellgelben Nadeln, welche sehr spitze Pyramiden zu sein scheinen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser und schmilzt bei 192° unter Zersetzung. Versetzt man seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber, so fällt neben Chlorsilber sämmtliches Gold aus. Zur Analyse wurde das Salz aus heissem Wasser umkrystallisiert, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,244 Gramm Substanz, im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom geäugt und die Gase in salpetersaure Silberlösung geleitet, gaben, nachdem das mit ausgeschiedenes Schwefelsilber durch Digerieren mit Salpetersäure entfernt worden war, 0,318 Gramm Chlorsilber und hieltenlassen 0,108 Gramm Gold.

II. 0,314 Gramm Substanz mit Eisenvitriollösung versetzt, gaben 0,189 Gramm Gold. Aus dem Filtrat wurden durch salpetersaures Silber 0,407 Gramm Chlorsilber gefällt.

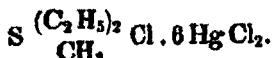
Die Formel des Diäthylmethysulfin-Goldchlorids



verlangt:

			Gefunden.	
			I.	II.
C ₈	60	18,51	—	—
H ₁₃	13	2,92	—	—
S	32	7,20	—	—
Au	197	44,39	44,26	44,37
Cl ₄	142	31,98	32,24	32,08
	444	100,00		

Diäthylmethysulfin-Quecksilberchlorid.



Versetzt man Diäthylmethysulfinchlorid mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht ein dicker, weißer, krystallinischer Niederschlag. Derselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Die hier erhaltene Krystallmasse wurde abfiltrirt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und dann in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung bildeten sich reichlich, wie es scheint, hexagonale Krystalle in dem Bergkrystall ähnlichen Gestalten. Die hier entstandene Verbindung ist frei von Krystallwasser, schmilzt bei 198° ohne sich zu zersetzen, ist jedoch nicht sublimirbar, da sie in höherer Temperatur, unter Ausschluss unangenehmer Dämpfe, zerfällt. Die Analysen ergaben, dass hier eine Vereinigung von sechs Molekülen Quecksilberchlorid

mit einem Molekül Diäthylmethylsulfinschlorid stattgefunden hatte.

Es wurden nämlich erhalten:

I. aus 1,904 Gramm Substanz durch Schwefelwasserstoff 1,4975 Gramm Schwefelquecksilber;

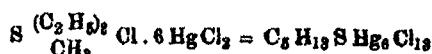
II. aus 0,8135 Gramm Substanz durch Fällung mit salpetersaurem Silber 0,9115 Gramm Chlorsilber;

III. aus 0,6305 Gramm Substanz 0,503 Gramm Schwefelquecksilber;

IV. aus 0,470 Gramm Substanz 0,498 Gramm Chlorsilber;

V. aus 1,060 Gramm Substanz bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, unter Vorlegung von Kupfer- und Silberspiralen, wobei im Sauerstoffstrom, 0,136 Gramm Kohlensäure und 0,158 Gramm Wasser.

Die Formel

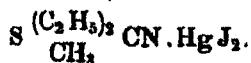


verlangt:

				Gefunden.		
		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₅	60	3,40	—	—	—	8,49
H ₁₃	18	0,74	—	—	—	1,66
S	82	1,81	—	—	—	—
Hg ₆	1200	67,93	67,84	—	67,72	—
Cl ₁₃	481,5	26,12	—	25,81	—	26,03
		1786,5	100,00			

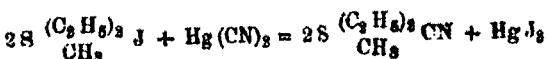
Dass bei der Verbrennung der Wasserstoffgehalt viel zu hoch gefunden wurde, röhrt daher, dass, trotz aller Vorsicht, eine Spur Quecksilber in das Chlorcalciumrohr überdestillirt war.

Diäthylmethylsulfinscyanid-Quecksilberjodid,



In der Erwartung, an die Stelle des Jods im Diäthylmethylsulfinsjodid Cyan setzen zu können, behandelte ich das unreine Diäthylmethylsulfinsjodid mit einer heiss gesättigten Lösung von Cyanquecksilber. Die Vermuthung,

dass hierbei die Reaction nach folgendem Schema verlaufen würde:



bestätigte sich nicht. Sobald die heiße Cyanquecksilberlösung zu dem Diäthylmethylsulfinjodid gesetzt wurde, entwickelte sich ein furchtbarer Geruch nach Carbyleaminen und Cyanwasserstoffsäure, zugleich fiel ein schwerer ölartiger Körper aus, der beim Erkalten zu einer hellgelben Masse erstarrte, welche in allen Lösungsmitteln unlöslich war. In der Folge wandte ich statt der heißen eine kalte Lösung von Cyanquecksilber an. Hierbei trat der carbyleaminartige Geruch nicht auf, dagegen entwich reichlich Cyanwasserstoffsäure; zugleich wurde ein schwach hellgelber Körper in wohl ausgebildeten tetragonalen Kristallen gefällt. Derselbe war unlöslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, spurenweise löste er sich in Wasser, konnte daraus jedoch nicht wieder krystallisiert erhalten werden, sondern es blieb beim Verdunsten der Flüssigkeit nur eine amorphe glasartige Masse zurück. Erwärmte man denselben unter Wasser, so schmolz er zu einem gelben ölartigen Liquidum, das schon unter Wasser scheinbar siedete, sich jedoch ohne Zersetzung nicht überdestilliren liess. Beim Erwärmen trat stets der Carbyleaminengeruch auf. Zur Analyse wurde die erhaltene Krystallmasse tagelang mit Wasser gewaschen und dann im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die Resultate der Analyse waren folgende:

I. 1,681 Gramm Substanz mit chromsaurem Blei, salpetat im Sauerstoffstrom, unter Vorlegung metallischen Kupfers und Silbers verbrannt, gaben 0,755 Gramm Kohlensäure und 0,339 Gramm Wasser.

II. 0,619 Gramm Substanz, mit Natronkalk gechlüft, und das entstandene Ammoniak in Platinsalmiak übergeführt, gaben 0,218 Gramm Platinsalmiak.

III. 0,639 Gramm Substanz, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,282 Gramm Platinsalmiak.

IV. 0,7635 Gramm Substanz in einer Kohlensäureatmosphäre mit Kupferoxyd unter Vorlegung metallischen Kupfers verbrannt, lieferten 15 Co Stickstoff bei 2° und 748,5 Min. Barometerstand.

V. 0,389 Gramm Substanz mit einer Mischung von Kalisalpeter und Soda geschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbarium ausgefällt ergaben 0,178 Gramm schwefelsauren Baryt.

VI. 0,5595 Gramm Substanz auf gleiche Weise behandelt liefer-ten 0,317 Gramm schwefelsauren Baryt.

VII. 0,695 Gramm Substanz, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, gaben 0,273 Gramm Schwefelquecksilber.

VIII. Aus 0,5755 Gramm Substanz, die in Königswasser gelöst waren, fallte Schwefelwasserstoff 0,2205 Gramm Schwefelquecksilber.

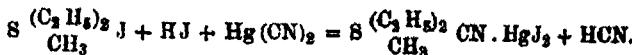
Die hier erhaltenen Werthe führen zu der Formel



welche verlangt:

							Gefunden.
		I u. II.	III.	IV u. V.	VI u. VII.	VIII.	
C ₈	72	12,91	12,18	—	—	—	—
H ₁₃	18	2,22	2,24	—	—	—	—
S	82	5,47	—	—	5,95	5,82	—
N	14	2,39	2,16	2,18	2,89	—	—
Hg	200	34,19	—	—	—	33,86	34,57
J ₂	254	43,42	—	—	—	—	—
		585	100,00				

Man erhält also beim Vermischen von Diäthylmethylnitrinjodid mit Cyanquecksilber Diäthylmethylnitrycyanid-Quecksilberjodid. Da die bei der Darstellung von Diäthylmethylnitrinjodid erhaltene Flüssigkeit stets viel freie, jedenfalls von theilweiser Zersetzung herrührende Jodwasserstoffstätte enthält, so ist der Vorgang dabei wahrscheinlich folgender:



Das Diäthylmethylnitrycyanid-Quecksilberjodid schmilzt bei 115°, wenig höher erhitzt zerfällt es in Jodquecksilber, in eine nach Schwefeläethyl riechende Flüssigkeit und in ein Carbylamin. Letzteres wurde nachgewiesen durch Digeriren des Destillats oben beschriebener Verbindung mit concentrirter Salzsäure; es ging dabei Ameisensäure über, welche durch ihre reducirende Wirkung auf Silberlösung, sowie durch die Eisenreaction er-

kannt wurde. Dampft man die stark salzaure Lösung ab, so bleibt ein krystallinischer Rückstand, der beim Uebergießen mit Natronlauge einen Ammoniak ähnlichen Geruch entwickelt.

Behandelt man in Wasser suspendirtes Diäthylmethyl-sulfinoxyd-Quecksilberjodid mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich das Schwefelquecksilber unter den bekannten Farbenerscheinungen ab; fährt man dann mit Einleiten des Schwefelwasserstoffes fort, so wird der Niederschlag von Schwefelquecksilber immer heller und heller, bis er endlich, allerdings erst nach Tagen, eine rothe Farbe angenommen hat. Eine Analyse dieses rothen Niederschlags zeigte, dass derselbe Schwefelquecksilber = HgS ist.

0,4809 Gramm desselben wurden mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydiert; es blieben dabei unangegriffen 0,0247 Gramm Schwefel; aus der Lösung fällt Chlorbarium 0,2511 Gramm schwefelsauren Baryt; aus dem Filtrate davon wurden durch Schwefelwasserstoff 0,4295 Gramm Schwefelquecksilber erhalten.

Diese Werthe entsprechen einem Gehalte von 85,94 % Quecksilber und 13,85 % Schwefel, während HgS 86,21 % Hg und 13,79 % S verlangt.

Das hier durch Fällung erhaltene rothe Schwefelquecksilber gleicht in seinem Verhalten ganz dem Zinnober; es sublimirt schwarz und wird durch Reiben wieder schön roth.

Schwefelwasserstoff scheint überhaupt aus den Doppelverbindungen, welche aus irgend einem Sulfnjodid und Cyanquecksilber entstehen, das Quecksilber als rothes Schwefelquecksilber auszufällen; wenigstens wurde beim Triäthylsulfnjodid und bei dem später zu beschreibenden Aethylmethyläthylsulfnjodid die gleiche Beobachtung gemacht.

Aus den Verbindungen der Sulfinchloride mit Quecksilberchlorid fällt das Schwefelquecksilber stets in der schwarzen Modification aus.

Beifügen will ich hier noch, dass es mir weder durch Behandeln des Diäthylmethylsulfnjodids mit Cyanäther, noch mit Cyanquecksilber-Cyankalium, noch durch Ver-

setzen des Oxyhydrats mit Cyanwasserstoffsaure gelungen ist, die Cyanverbindung des Diäthylmethylsulfins darzustellen.

Meine Absicht ging dahin, noch verschiedene andere Doppelsalze näher zu untersuchen, so das Kupfersalz, welches durch Vorsetzen von Diäthylmethylsulfinchlorid mit Kupferchlorid entsteht, aber es gelang mir nicht, dasselbe in einem genügend reinen Zustande zu erhalten. Was ich darüber in Erfahrung bringen konnte, will ich kurz mittheilen. Das Diäthylmethylsulfin-Kupferchlorid krystallisiert in langen hellgrünen Prismen, die sich leicht in Alkohol, Aether und Wasser lösen, aber nicht zerfließlich sind. Beim Trocknen zerfällt es unter theilweiser Zersetzung zu einem braunen Pulvet, welches sich nicht mehr klar in Wasser löst, und dessen Lösungen stets stark sauer reagiren. Von der theilweisen Zersetzung röhrt es jedenfalls her, dass die von dieser Verbindung gemachten Analysen durchaus keine brauchbaren Resultate lieferten.

Mit den Chlorverbindungen von Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt und Eisen konnten isolirbare Doppelsalze des Diäthylmethylsulfinchlorids nicht gewonnen werden.

Um das Diäthylmethylsulfinjodid möglichst rein und wasserfrei zu erhalten, wurden Jodmethyl und Schwefeläthyl im geschlossenen Rohre mehrere Tage auf 120° erhitzt. Es hatte sich in dem Rohre eine reichliche Krystallisation von weissen Nadelchen abgesetzt, und zugleich eine dicke rothbraune und eine darüber stehende helle, leicht bewegliche Flüssigkeit gebildet. Letztere siedete constant bei 73° und war Jodäthyl; aus der braunen Masse schieden sich nach einiger Zeit Krystalle ab, welche ihrer Gestalt nach Triäthylsulfinjodid zu sein schienen.

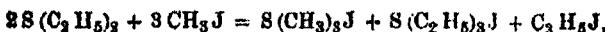
Die zuerst erhaltenen Krystalle waren leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether; bei der

Analyse erwiesen sie sich als das schon von Dehn¹⁾ beschriebene Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$.

2,396 Gramm der mit Alkohol gewaschenen und dann im Exsiccator getrockneten Substanz gaben, mit salpetersaurem Silber versetzt, 2,746 Gramm Jodsilber, entsprechend einem Gehalte von 61,93 % J.

Der Zusammensetzung nach verlangt das Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$ 62,25 % J.

Die Reaction verlief also beim Erhitzen im geschlossenen Rohre folgendermaassen:



d. h. es trat eine Umsetzung der Radikale ein, wie schon Dehn²⁾, Cahours³⁾ und Schöller⁴⁾ bei den Sulfinverbindungen beobachtet haben.

Der Versuch, Trimethylsulfinjodid durch Erhitzen mit Jodäthyl in bedeutendem Ueberschusse in Triäthylsulfinjodid überzuführen, gelang nicht; nach zehntägigem Erhitzen, selbst bis auf 150°, hatten sich in dem Rohre nur Spuren eines braunen Syrups gebildet, während die Hauptmasse des Trimethylsulfinjodids unverändert geblieben war.

Leicht war es dagegen, mittelst Jodmethyl aus Triäthylsulfinjodid Trimethylsulfinjodid zu erhalten; schon nach 6 stündigem Erhitzen auf 100° war die Umsetzung vollständig. Das hierbei erhaltene krystallinische Produkt glich in seinem ganzen Verhalten und seinen Eigenschaften durchaus dem Trimethylsulfinjodid, und 0,653 Gramm davon gaben 0,751 Gramm Jodsilber = 62,15 % J, während $S(CH_3)_3J$ 62,25 % J erfordert.

II. Acethylmethylethylsulfinverbindungen.

Um meine Versuche in dem Eingangs dieser Arbeit erwähnten Sinne fortsetzen zu können, war es zunächst

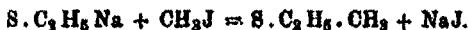
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. IV. Suppl. 22.

²⁾ I. c. S. 108.

³⁾ Compt. rend. 80, 1817. — Compt. rend. 81, 1169.

⁴⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1274.

nöthig, grössere Mengen Aethylmethylsulfid $S.C_2H_5.CH_3$ darzustellen. Man erhält diese Verbindung, wenn man Jodmethyl zu überschüssigem Natriummercaptid tropfen lässt, und die Mischung zuletzt zur Beendigung der Reaction in einer Retorte, welche mit einem Rückflusskühler verbunden ist, im Wasserbade erhitzt. Hierbei soll die Reaction nach folgendem Schema verlaufen:



Carius¹⁾ beschreibt das Aethylmethylsulfid als eine unangenehm riechende, bei $58,8 - 59,5^\circ$ (corr.) siedende Flüssigkeit. Beim Fractioniren des aus Natriummercaptid und Jodmethyl erhaltenen Reactionsproduktes destillirte nichts bei der von Carius angegebenen Temperatur über, dagegen fand sich ein constanter Siedepunkt bei $65 - 66^\circ$ (uncorr.). Um sicher zu sein, dass ich den gewünschten Körper wirklich unter den Händen hatte, wurde eine Elementaranalyse davon gemacht und aus 0,463 Gramm 0,8005 Gramm Kohlensäure und 0,4435 Gramm Wasser erhalten. Diese Werthe entsprechen 47,15 % C und 10,64 % H, während die Zusammensetzung von $S.C_2H_5.CH_3$ 47,87 % C und 10,53 % H verlangt.

Nachdem so durch die Analyse die Reinheit des Aethylmethylsulfids nachgewiesen war, wurde dasselbe mit Jodäthyl im molekularen Verhältniss, nach Zuseatz von etwas Wasser, so lange im Wasserbade in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler erhitzt, bis das Ganze eine homogene rothbraune Flüssigkeit bildete. Der Zusatz von Wasser ist deshalb unerlässlich, weil die trocknen Substanzen unter gewöhnlichem Drucke nicht auf einander einwirken.

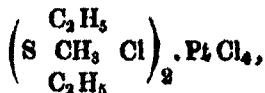
Das Aethylmethylethylsulfanjodid $S.C_2H_5.CH_3.C_2H_5.J$ krystallisiert im Vacuum in langen, äusserst zerfließlichen Nadeln.

Aus dem Jodid wurde durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber die Chlorverbindung des Aethylmethylethyl-

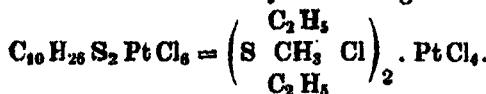
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 815.

sulfins gewonnen. Dieselbe krystallisiert nicht. Das salpetersaure und das schwefelsaure Aethylmethylethylsulfin, bereitet durch Neutralisiren des Oxyhydrates mit Salpetersäure, beziehungsweise Schwefelsäure, sind eben so zerflüsslich, als die analogen Diäethylmethylsulfinverbindungen.

Aethylmethylethylsulfin-Platinchlorid,



entsteht durch Zusammenmischen von Platinchlorid und Aethylmethylethylsulfinchlorid als krystallinisches, dunkelrothes, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Aus wässriger Lösung krystallisiert es in langen, wie es scheint, monoklinen Prismen, welche beim Trocknen zu einem rosarothen Pulver zerfallen und bei 186° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel



I. 0,379 Gramm Substanz gaben beim Glühen im Wasserstoffstrom und Leiten der Gase in Silberlösung 0,121 Gramm Platin und 0,523 Gramm Chlorsilber.

II. 0,903 Gramm Substanz hinterliessen, auf gleiche Weise behandelt, 0,287 Gramm Platin und gaben 1,260 Gramm Chlorsilber.

III. 0,595 Gramm Substanz mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,4205 Gramm Kohlensäure und 0,2205 Gramm Wasser.

IV. Auf gleiche Weise wurden aus 0,804 Gramm Substanz 0,2175 Gramm Kohlensäure und 0,124 Gramm Wasser erhalten.

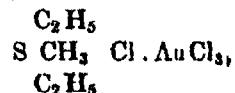
Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{S}_2\text{PtCl}_6$ verlangt:

Gefunden.

	I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	19,84	—	19,80
H_{25}	26	4,19	—	4,12
S_2	64	10,82	—	—
Pt	197,4	31,82	81,92	81,78
Cl_6	213	84,88	84,14	84,48
	620,4	100,00		

Krystallisiert man Aethylmethyläthylsulfin-Platinchlorid aus heissem Wasser häufig um, oder digerirt man seine wässrige Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so krystallisiert es schliesslich in regulären Formen und schmilzt dann bei 214° ; es ist, unter Umlagerung der Radikale, in das isomere Diäthylmethylsulfin-Platinchlorid übergegangen.

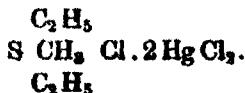
Aethylmethyläthylsulfin-Goldchlorid,



durch Vermischen der beiden es zusammensetzenden Verbindungen erhalten, ist ein in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, schwefelgelbes, mikrokristallinisches Pulver, dessen Krystallform nicht näher bestimmt werden konnte. Es schmilzt unter Zersetzung bei 178° . Eine Gold- und Chlorbestimmung passte recht gut auf die Formel $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S Au Cl}_4$, welche 44,39 % Gold und 31,98 % Chlor verlangt.

Gefunden wurden 44,41 % Gold und 32,04 % Chlor, indem 0,922 Gramm Substanz durch Fällung mit Eisenvitriol 0,143 Gramm Gold- und durch Behandlung mit salpetreasarem Silber 0,417 Gramm Chlor, silber lieferten.

Aethylmethyläthylsulfin-Quecksilberchlorid,



Versetzt man Aethylmethyläthylsulfinchlorid mit überschüssigem Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser kristallinischer, in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Dieselbe, aus heissem Wasser umkrystallisiert, schiesst beim Erkalten in rhombischen Krystallen an, welche wegen Vorwaltens des Pinakoids vor den Säulen- und Pyramidenflächen ein tafelartiges Aussehen gewinnen. Das Pinakoid ist parallel den Säulenflächen gestreift. —

bei organischen Sulfinverbindungen. 209

Dieses Doppelsalz schmilzt, wenn es trocken ist, bei 112°; versetzt man es mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser, so schmilzt es unter 100°, ohne sich im Wasser zu lösen, und krystallisiert nachher nicht mehr.

Das im Jässicicator bis zu constantem Gewichte getrocknete Salz ergab bei der Analyse Folgendes:

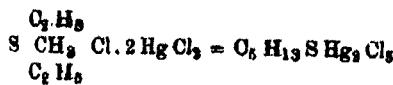
I. 0,585 Gramm Substanz mit Schwefelwasserstoff behandelt, gaben 0,888 Gramm Schwefelquecksilber.

II. 0,5105 Gramm Substanz gaben auf gleiche Weise 0,347 Gramm Schwefelquecksilber.

III. Aus 0,2185 Gramm Substanz wurden 0,229 Gramm Chlor-silber, und

IV. aus 0,5105 Gramm Substanz 0,5385 Gramm Chlorsilber erhalten.

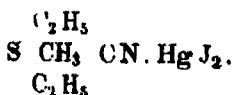
Berechnet man aus den gefundenen Werthen die stöchiometrische Zusammensetzung, so ergibt sich, dass sich hier 2 Moleküle Quecksilberchlorid mit einem Molekül Aethylmethylethylsulfinchlorid vereinigt haben. Die Formel dafür



verlangt:

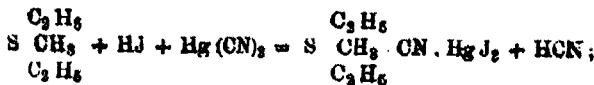
		Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C ₈	60	8,79	—	—	—
H ₁₃	13	1,90	—	—	—
S	32	4,69	—	—	—
Hg ₂	400	58,61	58,49	58,59	—
Cl ₅	177,5	20,01	—	—	25,98
		682,5	100,00		25,85

Aethylmethylethylsulfincyanid-Quecksilber-jodid,



Beim Zusatz wässriger Cyanquecksilberlösung zu dem tets viel freie Jodwasserstoffsaure enthaltenden Aethyl-

methyläthylsulfinjodid verläuft die Reaction genau eben so, wie unter gleichen Bedingungen bei Diäthylmethylsulfinjodid, nämlich



es entsteht also, während Cyanwasserstoffsaure entweicht, Aethylmethylethylsulfocyanid-Quecksilberjodid, als bernsteingelber in, allem Anscheine nach, monoklinen Säulen krystallisirender Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; schmilzt bei 98°. Versucht man ihn trocken zu destilliren, so zerfällt er in ähnliche Produkte, wie das ihm isomere Diäthylmethylsulfocyanid-Quecksilberjodid.

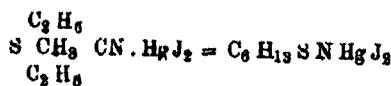
Die durch die Analyse gefundenen Werthe stimmen mit den theoretisch geforderten ganz gut überein..

I. 0,527 Gramm trockner Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom, unter Vorlegung von Kupfer- und Silberspiralen 0,232 Gramm Kohlensäure und 0,1175 Gramm Wasser.

II. 0,978 Gramm Substanz mit Kupferoxyd unter Vorlegung metallischen Kupfers, in einer Kohlensäureatmosphäre verbrannt, lieferten 23 Ce. Stickstoff bei 11° und 728 Mm. Barometerstand.

III. 0,418 Gramm Substanz mit Schwefelwasserstoff behandelt gaben 0,2035 Gramm Schwefelquecksilber.

Die Formel



verlangt:

Gefunden.

		L	II.	III.
C ₆	72	12,81	12,01	—
H ₁₃	13	2,22	2,48	—
S	32	5,47	—	—
N	14	2,89	—	2,58
Hg	200	34,19	—	33,99
J ₂	254	43,42	—	—
	585	100,00		

Aus obigen Versuchen ergibt sich, dass das durch Vereinigung von Jodmethyl und Schwefeläthyl entstandene Sulfajodid $S\overset{C_2H_5}{CH_3}J$ nur isomer, nicht identisch ist mit der aus Jodäthyl und Aethylmethysulfid gewonnenen Verbindung: $S\overset{C_2H_5}{CH_3}J$.



Der leichteren Uebersicht halber will ich die Unterschiede hier kurz neben einander stellen.

Das Diäthylmethysulfin-Platinchlorid kry stallisiert regulär und schmilzt bei 214° ; das Aethylmethylethylsulfin-Platinchlorid dagegen kry stallisiert in monoklinen Säulen, sein Schmelzpunkt liegt bei 186° ; auch lässt es sich durch längeres Digeriren der wässrigen Lösung in erstere Verbindung überführen, während das Umgekehrte: Diäthylmethysulfin-Platinchlorid in Aethylmethylethylsulfin-Platinchlorid umzuwandeln, mir nie gelungen ist.

Die Goldverbindung des Diäthylmethysulfinchlorids kry stallisiert in langen, bei 192° schmelzenden Nadeln, während Aethylmethylethylsulfin-Goldchlorid, dessen Schmelzpunkt bei 178° liegt, nie in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte, obgleich die Ausscheidung in demselben Gefäss und bei möglichst gleicher Temperatur, wie bei der erst erwähnten Verbindung, vor sich ging.

Bedeutender ist der Unterschied der Quecksilberchloridverbindungen: Diäthylmethysulfinchlorid vereinigt sich mit 6 Molekülen Quecksilberchlorid; das isomere Aethylmethylethylsulfinchlorid nimmt nur 2 Moleküle davon auf. Selbstverständlich stimmen auch in diesem Falle die übrigen Eigenschaften dieser Verbindungen, wie Schmelzpunkt (198 und 112°) und Krystallform (hexagonal und rhombisch) unter einander nicht überein.

Die Verschiedenheit hinsichtlich des Schmelzpunktes und der Krystallform wiederholt sich bei den durch Cyanquecksilber aus den Jodiden erhaltenen Doppelverbindungen. Wie bei allen bisher beschriebenen Doppel-

salzen, so kommt auch hier dem aus Diäthylmethyleulsulfid entstandenen der höhere Schmelzpunkt 115° zu, während Aethylmethyläthylsulfinsyndi-Quicksilberjodid schon bei 98° schmilzt. Das erstgenannte Salz krySTALLisiert tetragonal, das andore allem Anschein nach monoklin.

Gegen die Identität von Diäthylmethyleulsulfin und Aethylmethyläthylsulfin spricht noch, dass die aus Diäthylmethyleulsulfin erhaltenen Doppelsalze des Platinus, Goldes, Quicksilberjodids und Kupfers durchweg heller gefärbt sind, als die entsprechenden Aethylmethyläthylsulfinverbindungen. Da sich dieser Farbenunterschied in der ganzen Reihe wiederholt, und da er auch bei den verschiedenen Darstellungen sich stets in gleicher Weise findet, so darf man wohl annehmen, dass derselbe nicht durch irgend einen Zufall herbeigeführt, sondern in der Natur der betreffenden Salze begründet ist

Die oben mitgetheilten Thatsachen berechtigen sicherlich zu dem Schlusse, dass die vier Affinitäten des Schwefels in den Sulfinverbindungen unter sich nicht gleich sind.

Wie anders sollte man die Verschiedenheiten der isomeren Verbindungen deuten, wenn man nicht etwa zu der Annahme greifen will, dass wir es bei dieser Körperklasse nur mit molekularen Anlagerungen zu thun haben? Gegen diese Annahme von Molekularverbindungen spricht jedoch ihr ganzes chemisches Verhalten, die Leichtigkeit, mit der sie sich bilden, ihre Stabilität und namentlich noch der Umstand, dass dieselben, entgegen der bis jetzt herrschenden Ansicht, bei der Destillation nicht glatt in ihre Componenten zerfallen. Bei der Destillation der Jodide tritt stets Jodwasserstoffäure in grossen Massen auf, ein Theil geht unzersetzt über, der Rest zerfällt unter Jodabscheidung in Produkte, die einen Siedepunkt von 80° bis über 150° zeigen.

Destillirt man Triäthylsulfoxhydrat, welches, wenn

es eine Molekularverbindung wäre, sich in Schwefeläthyl und Aethylalkohol spalten müsste, so geht ein Öl über, das schwerer als Wasser und darin unlöslich ist. Daselbe ist zwischen 45° und 85° vollständig flüchtig, also sicher kein Schwefeläthyl, dessen Siedepunkt bei 91° liegt. Aus dem zwischen 92 und 89° aufgefangenen Theile des Destillats scheiden sich beim Stehen weisse, natelförmige Krystalle ab. Eine Formel für diese Verbindung konnte ich bisher aus den Analysen nicht gewinnen; jedenfalls hatte ich sie noch nicht in reinem Zustande.

Auch der vollständig veränderte chemische Charakter der Körper, aus denen die Sulfürverbindungen sich zusammensetzen, sowie die Leichtigkeit, mit der sie weitere Doppelverbindungen mit anderen Salzen eingehen, lässt sich nicht wohl mit der Annahme, dass dieselben sogenannte Molekularverbindungen seien, vereinigen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide;¹⁾

von

S. M. Jørgensen.

I. Einleitung.

Obwohl der Herapathit nicht in chemischen Werken oder Zeitschriften früher als 1852, da W. B. Herapath

¹⁾ Diese Arbeit ist als Fortsetzung und Schluss meiner in dies. Journ. [2] 8, 228 veröffentlichten Untersuchungen der Superjodide zu betrachten. Dieser letztere Theil liegt schon seit vorigem Sommer mit mehreren Details, welche hier nicht aufgenommen sind, in K. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter [5] 12, 1875, gedruckt vor.

ihn beschrieb, erwähnt wird, so hat ihn doch Bouchardat weit früher gekannt, ja gegen hartnäckige Fieber bei Serophulösosen angewandt. Schon 1845 beschreibt er¹⁾ ihn als dunkelgrüne, ungemein glänzende Krystallschuppen, in Wasser unlöslich, und erwähnt seine Bildung durch Zusatz von Jodeisen mit überschüssigem Jod zu der sauren Lösung eines Chininsalzes und Umkrystallisation des gebildeten, braunen Niederschlags aus Weingeist. Bouchardat spricht zwar hier ganz im Allgemeinen von einer sauren Chininlösung, er hat keine Vorstellung davon, dass die Verbindung nur in schwefelsaurer Lösung entsteht und selbst Schwefelsäure enthält; daher nennt er sie „Iodure d'iodhydrate de quinine“, davon ausgehend, dass sie zu den von ihm beschriebenen Superjodiden gehört. Dass er aber in der That eine saure schwefelsaure Chininlösung zu ihrer Darstellung benutzte, geht ganz deutlich aus der detaillirten Darstellungsweise und den Eigenschaften seines Iodure d'iodhydrate de quinine hervor, welche er in seiner Pharmakologie²⁾ mittheilt. Hier zieht er bei der Darstellung auch bi-iodure de potassium vor und vergleicht den Glanz der Verbindung mit dem der Canthariden.

Diese Beobachtungen waren offenbar Herapath gänzlich unbekannt, als einer seiner Schüler, Phelps, zufällig auf den Herapathit stiess, beim Zusatz von Jod zu einer sauren schwefelsauren Chininlösung. Herapath³⁾ stellte die Verbindung dar durch Erwärmen von 100 Gran schwefelsauren Chinins mit 3 Unzen Holzessig und 2 Drachmen verdünnter Schwefelsäure (= etwa 12 Gran Anhydrid) zum Sieden, Versetzen mit einer Lösung von 10 Gran Jod in 1150 Gran Weingeist, Abkühlenlassen, Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von 88° Tr. und Trocknen zuerst an der Luft, dann neben Vitriolöl. Er erwähnt

¹⁾ Bouchardat, Nouveau formulaire magistral. Paris 1845, S. 261.

²⁾ Bouchardat, Manuel de matière médicale. Paris 1865, 2, 884.
³⁾ Phil. Mag. [4] 8, 161; 4, 186.

Versuche, welche andeuten, dass das Jod in der Verbindung weder Wasserstoff substituiert (in diesem Falle müsste, wie er meint, gleichzeitig Jodäthyl entstanden sein, was nicht geschah), noch als Jodwasserstoff zugegen ist (siehe hierüber näher unten). Die Zusammensetzung findet er



Ueber die Krystallform und die optischen Eigenchaften theilt er hier und später Näheres mit, was sich im Allgemeinen mit einer einzelnen Ausnahme²⁾ bestätigt hat. In mehreren folgenden Abhandlungen liefert er wesentlich nur detaillierte Angaben von den Bedingungen der Bildung von so grossen Krystallplatten, dass sie zu optischen Instrumenten verwendbar sind. Von Interesse ist es, dass er es nöthig findet, die „künstlichen Turmaline“ zu jodiren und beobachtet, dass sie hierdurch mehr goldgelb werden. Dies beruht nämlich auf der Bildung einer anderen, jodreicheran Verbindung, die weiter unten beschrieben wird. Bald aber beschreibt er³⁾ näher die chemischen und physikalischen Eigenenschaften des Herapathits. Derselbe zeigt bei 15,5° 1,895 spec. Gew., löst sich sehr schwer in Aether, Terpentinöl und Wasser, nicht in Chloroform. Siedendes Wasser löst 0,001, Weingeist (von 0,897 spec. Gew.) löst bei 13,9° 0,0154, beim Sieden 0,02; Essigsäure (von 1,042 spec. Gew.) bei 15,5° 0,00188, beim Sieden 0,01667; Schwefelsäure von 1,042 spec. Gew. löst nicht in der Kälte, wohl aber bei Erwärmen; conc. Schwefelsäure löst leicht, conc. Salz- und Salpetersäure, so wie Alkalien zersetzen, Schwefelwasserstoff zersetzt die weingeistige Lösung unter Schwefelabscheidung.

Jetzt fangen die Arbeiten Herapath's an, auch die anderen Chinabasen zu umfassen. Aus einer Lösung des Chinidins (Pasteur's C.) in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, mit 2 Maass Weingeist versetzt und auf

¹⁾ Hier wie in Herapath's übrigen Formeln habe ich, um Verwechslungen vorzubeugen, C = 12, O = 16 u. s. w. eingeführt.

²⁾ S. Zaminer, Ann. Chem. Pharm. 84, 154 Note.

³⁾ Phil. Mag. [4] 9, 386. — Dies Journ. 65, 380

216 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

65° erwärmt, erhält er¹⁾ bei Zusatz von Jodtinctur und Erkaltenlassen rothe Nadeln, die, aus Weingeist umkristallisiert, granatrote, 4seitige Prismen bilden von der Zusammensetzung



Gleichzeitig erwähnt er kurz eine Cinchonidinverbindung (Pasteur's O.), dieselbe ist dem Herapathit sehr ähnlich, erscheint jedoch im reflectirten Licht goldgrün, in durchfallendem polarisirtem Licht, wenn die Polarisationsebene senkrecht auf der Längenaxe der Krystallblätter liegt, himmelblau, indigblau oder schwarz. Auch die Zusammensetzung ist verschieden²⁾. Weitere Mittheilungen über diese und ähnliche Verbindungen liefert Herapath bald nachher³⁾ in einer grösseren Abhandlung.

Der wichtigste Inhalt dieser Hauptabhandlung ist folgender. Alle diese Verbindungen enthalten Schwefelsäure, Jod und eine organische Base „more or less modified in character“. Diese, schon in Herapath's vorhergehender Abhandlung durch die Formel der Chinidinverbindung angedeutete Auffassung, die Atomgruppen der Alkaloide seien in diesen Verbindungen zersetzt und die Atome anders verbunden, wird hier vollständig durchgeführt.

Alle diese Verbindungen krystallisiren mit sehr charakteristischen physischen und optischen Eigenschaften. Ihre Bildungsbedingungen sollen später erwähnt werden.

Das Chininsalz (der von Haidinger⁴⁾ sogenannte Herapathit) bildet rhombische Blätter von 115° und 65°⁵⁾ von dem optischen Charakter: || fast undurchsichtig, + blass

1) Chem. Gaz. 1857, No. 345, 96. — Dies Journ. 32, 104.

2) Während die Chinidinverbindung 32,6 Proc. J und 10,6 SO₃ hält, findet Herapath in der Cinchonidinverbindung 39,3 Proc. J und 8,6 SO₃.

3) The Quart. Journ. of the chem. Soc. 11, 120. 1858.

4) Wien. Akad. Ber. 10, 106.

5) Naheres über verschiedene Combinationen s. Abstracts of the Papers, comm. to the R. Soc. of London 6, 398.

grünlich, fast farblos¹⁾). — Das Chinidinsalz hat die oben beschriebenen krystallographischen Eigenschaften und absorbiert das polarisierte Licht sehr schwach. — Das Cinchonidin von Pasteur bildet mehrere Verbindungen: 1) Ein optisches Salz von den schon in der vorläufigen Mittheilung (~. o.) erwähnten Eigenschaften²⁾ und rhombische Blätter von 137° und 43° bildend. 2) Gelbe, seidenglänzende Nadeln von schwacher Polarisation, welche durch Umkristallisation aus siedendem Weingeist in (1) übergehen. 3) Ein dunkel olivengrünes Salz, das durch Trocknen von (2) nebst Vitriolöl oder bei 100° entsteht und ebenfalls bei Umkristallisation in (1) übergeht. — Das Cinchoniinsalz bildet lange Nadeln, dunkel purpurrot in durchfallendem, purpurblau in reflectirtem Licht. Ihre optischen Eigenschaften sind stärker hervortretend als die des Chinidinsalzes, weit schwächer als die der übrigen Verbindungen³⁾.

In Bezug auf die chemischen Verhältnisse dieser Verbindungen theilt Herapath Folgendes mit.

Sie sind alle mehr oder weniger in Weingeist mit dunkler Sherryfarbe löslich. A's diesen Lösungen werden sie durch Wasserzusatz als amorphe, dunkel zimmt- oder purpurbraune Niederschläge abgeschieden. Sie sind schwer löslich in schwachem Weingeist, fast unlöslich in Wasser, Aether, Terpentinöl und Chloroform. Essigsaure, verdünnte Salz- oder Schwefelsäure wirken wenig ein, die beiden letzteren zersetzen aber in conc. Zustande. Sali-petersäure und Alkalien zersetzen schon in der Kälte. Schwefelwasserstoff, lösliche Schwefelmetalle, schweflige Säure und schwefligsaurer Salze entfärben augenblicklich die weingeistigen Lösungen unter Bildung von Jodwasserstoff. Auch Chlorwasser entfärbt. Die verdünnten weingeistigen Lösungen zeigen Jodreaction mit Stärkemehl Silbernitrat erzeugt einen weissgelben Niederschlag, von

¹⁾ Ueber die Bedeutung dieser Abreversion s. dies Journ. [2] 9, 439.

²⁾ Etwas Näheres s. Proceed. R. Soc. of London 9, 12.

³⁾ Herapath, Proc. Roy. Soc. of London 9, 19.

218 Jørgenson: Ueber den sogenannten Herapathit

Jodsilber mit einer organischen Substanz gemischt, welche letztere nur durch Kochen mit conc. Salpetersäure abgetrennt werden kann. Barytsalze zeigen Schwefelsäure in allen Verbindungen an.

Nach seinen Analysen stellt Herapath für diese Verbindungen folgende Formeln auf:

Das Chininsalz, früher = $C_{20}H_{24}N_2O_2J_2SO_3, 6H_2O$, wird jetzt:



Das Chinidinsalz, dessen spec. Gew. bei $15,5^{\circ}$ 1,7647 ist, und wovon 1 Theil bei derselben Temperatur von 121 Th., bei $82,3^{\circ}$ von 31 Th. Weingeist (von 0,897 spec. Gew.) gelöst wird, hat nach übereinstimmenden Analysen von Herapath und Muspratt die Formel:

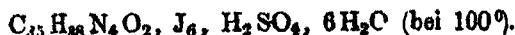


Von den 3 Cinchonidinverbindungen findet Herapath

die optische goldgrüne = $C_{57}H_{88}N_4O_5, J_6, 2H_2SO_4, 5H_2O$ (bei 100%)
die goldgelben Nadeln = $C_{57}H_{88}N_4O_5, J_6, 2H_2SO_4, 9H_2O$ (an der Luft getrocknet)

das olivengrüne Salz = $C_{57}H_{88}N_4O_5, J_6, 2H_2SO_4, 3H_2O$ (neben Vitriolöl oder bei 100%)

Das Cinchoninsalz ist nach Herapath's Analyse =



Wie man sieht, gehen in keine dieser Formeln Atomgruppen ein, welche der Zusammensetzung der entsprechenden Alkaloide entsprechen. Sofern es sich daher darthun lässt, dass diese Verbindungen die zu ihrer Darstellung dienenden Alkaloide in unverändertem Zustande enthalten — und dies lässt sich nur dadurch darthun, dass sich aus diesen Verbindungen die Alkaloide mit ihren gewöhnlichen Eigenschaften durch einfache Processe, welche voraussichtlich nicht tiefer in die Architektur der Atomgruppen eingreifen können, wiederherstellen lassen — so können Herapath's Formeln nur insofern richtig sein, dass sie mit den Analysen übereinstimmen, sie können aber nicht

die wirkliche Zusammensetzung der Verbindungen ausdrücken. Es wird nun im Folgenden nachgewiesen werden nicht nur, dass die Verbindungen die unveränderten Alkaloide enthalten, sondern zugleich, dass die analytischen Resultate Herapath's nicht mit der Zusammensetzung der Verbindungen übereinstimmen.

In Herapath's letzter Publication¹⁾ über diese Verbindungen beschreibt er oberflächlich die Bildung eines neuen optischen Chinidinsalzes, welches unter Umständen in ein drittes ebenfalls optisches Salz überzugehen scheint; ferner analoge Verbindungen des Aethylchinins und Aethyl-chinidins. Aus Aethylchinin erhält man unter verschiedenen, nicht genauer angegebenen Bedingungen: 1) dünne Nadeln, in dickeren Exemplaren völlig undurchsichtig, in dünneren dunkel purpurroth durchsichtig, in reflectirtem Licht metallgrün glänzend, von geringer Absorption des polarisierten Lichts; 2) dunkel- oder orangerothe Blätter, orangegegelb durchscheinend und ebenfalls schwach polarisirend; 3) eine Verbindung, dem eben erwähnten neuen Chinidinsalz in mehreren Beziehungen ähnlich, bei Umkrystallisation (2) liefernd. Analysen von diesen Verbindungen liegen nicht vor.

Füge ich noch hinzu, dass Hauers²⁾ 1865 wesentlich die Richtigkeit der Analyse Herapath's von dem Herapathit par excellence constatirte und, wie er meint, darthat, dass kein Theil des Jods in dieser Verbindung als Jodwasserstoff vorhanden ist, so glaube ich fast alles erwähnt zu haben, was bis jetzt von diesen eigenthümlichen Körpern veröffentlicht worden ist.

Es leuchtet aber schon aus diesem Resumé, das jedoch alles Wesentliche enthält, deutlich hervor, wie unklar unsere Kenntnisse dieser Verbindungen sind, und es wird aus dem Folgenden hervorgehen, wie ungemein viel fehlerhafte Angaben, ungenaue Versuche und unhaltbare Erklärungen der Versuchsresultate diejenigen Arbeiten ent-

¹⁾ Chem. Soc. Qu. J. 11, 180. — Dies Journ. 76, 864.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 481.

220 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

halten, die früher diesen Gegenstand behandelten. Bevor ich zu der Beschreibung meiner eigenen Versuche schreite, sehe ich mich genötigt, in einem besonderen Abschnitte:

II. Die analytischen Methoden

zu erwähnen. In der That ist es hier, wo Herapath's Arbeiten nur allzu oft nahe dem Hafen Schiffbruch gelitten haben.

Während die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen Herapath's im Ganzen recht gut mit den meinigen übereinstimmen, sind seine Schwefelsäurebestimmungen durchgehends 0.5 bis 1 Proc. (vom Gewicht der Verbindung) zu hoch. Da keine dieser Verbindungen mehr als etwa 10 Proc. Schwefelsäureanhيدrid enthalten, sind diese Abweichungen ziemlich beträchtlich, um so mehr, als die Schwefelsäuremengen mehrerer verschiedener Verbindungen desselben Alkaloids (z. B. Chinin) nicht so weit unter einander differiren. Indessen sind diese Abweichungen fast verschwindend gegen die, welche die Jodbestimmungen Herapath's zeigen. Hier steigt die Differenz zwischen der Jodmenge, welche dieser Verfasser findet, und der, welche die Verbindung enthält, in einigen Fällen bis zu 5, in anderen sogar bis zu 8, ja 10 Proc. des Gewichts der Verbindung. Solche Differenzen können nicht in Beobachtungsfehlern ihren Grund haben. Entweder müssen Herapath und ich ganz verschiedene Verbindungen untersucht haben, oder die analytische Methode muss ganz unbrauchbar gewesen sein. Dass aber Herapath's Verbindungen mit den meinigen identisch waren, geht theils daraus hervor, dass seine Bestimmungen des Kohlenstoff-, Wasserstoffs und theilweise auch der Schwefelsäure mit meinen recht gut übereinstimmen, theils davon, dass seine Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen im Ganzen genau oder doch fast genau meinen Beobachtungen entsprechen. Der Fehler liegt, darüber kann gar kein Zweifel obwalten, in seiner analytischen Methode der Jodbestimmung.

In seiner ersten Abhandlung zersetzt Herapath die nach ihm genannte Chininverbindung durch Schwefelwasserstoffwasser und bestimmt das Jod mit Silbernitrat. Wie der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt worden ist, wird nicht angegeben, wahrscheinlich geschah es mittelst Ferrisaulfats, dessen Überschuss durch schweflige Säure neutralisiert werden könnte. Diese Methode kann ohne Zweifel genaue Jodbestimmungen liefern. Herapath findet in der Verbindung 32,8 Proc. Jod, während sie in der That 32,87 Proc. enthält.

Aber in seinen späteren Arbeiten¹⁾ wendet Herapath eine ganz andere Methode an, welche nicht auch nur annähernd richtig Bestimmungen liefern kann. Nach diesen wird die Lösung der Verbindung in siedendem Weingeist mit Silbernitrat gefällt. Nach Absitzen des Niederschlags — was nach meinen Beobachtungen sehr langsam geschieht — wird die klare Flüssigkeit durch ein Filtrum decantirt. Der Niederschlag wird „treated with concentrated nitric acid as before described“, auf demselben Filtrum gesammelt und wie gewöhnlich behandelt. Nun aber bemerkt Herapath früher, dass die weingeistigen Lösungen dieser Verbindungen mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber mit einer organischen Substanz gemischt erzeugen, welch letztere nur durch conc. Salpetersäure entfernt werden kann. Diese Reaction ist von heftiger Entwicklung rother Dämpfe begleitet, „but it requires boiling to wholly decompose the compound“.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass dieses Verfahren allzu niedrige Jodbestimmungen liefern muss. Ich habe so in dem goldgrünen Cinchonidinsalz 40,8 Proc. Jod gefunden. Herapath fand 39,78, 39,46, 39,25, 38,49 Proc. Die Verbindung hält aber 46,2 Proc. Jod.

Jedoch habe ich nicht genau wie Herapath gearbeitet. Ich decantirte das Jodsilber mit Wasser bis zur Entfernung allen Weingeistes. Wahrscheinlich aus diesem Grunde erhielt ich keine heftige Entwicklung rother

¹⁾ S. besonders Chem. Soc. Qu. J. 11, 184.

Dämpfe, welche wohl die Auflösung des Jodsilbers in Salpetersäure erleichtert haben können. Ich wandte 25 Cem. Salpetersäure von 1,397 spec. Gew. an, jedoch wurde nicht bis zum Kochen, sondern nur 10 Minuten auf einem siedenden Wasserbade erhitzt. Da sich keine rothen Dämpfe zeigten, konnte ich leicht beobachten, was dies wahrscheinlich Herapath verbargen, dass das Jodsilber schon bei dieser Behandlung Joddämpfe abgibt, dass folglich Silber in Lösung geht. Dass Jodsilber durch Salpetersäurehydrat $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst wird, war schon früher¹⁾ beobachtet, später von Naquet²⁾ bestätigt worden. Eine quantitative Bestimmung zeigte mir, dass 15 Cem. Salpetersäure ($\text{HNO}_3 + 1,9$ Mol. Wasser) beim Digeriren mit dem Jodsilber aus 25 Cem. $\frac{1}{10}$ normalem Silbernitrat etwa 15 Minuten auf einem siedenden Wasserbade 0,0319 oder 5,8 Proc. Jodsilber in Lösung brachte.

Hat Herapath auch nur unter diesen Verhältnissen gearbeitet, so müsste er 5 Proc. der ganzen Jodmenge zu wenig finden. Für die meisten dieser Verbindungen treten aber noch andere störende Verhältnisse hinzu.

Dass Jod mit Silbernitrat Jodsilber und Silberjodat liefert, war schon lange bekannt³⁾. Dass dies auch in weingeistigen Lösungen eintritt, zeigte Weltzien⁴⁾, und ich habe selbst in einer früheren Arbeit nachgewiesen, dass sich auch dasjenige Jod, welches in den normalen Superjodiden nicht als Jodwasserstoff zugegen ist, auf dieselbe Weise verhält. Es schien daher sehr wahrscheinlich, dass auch die hier zu erwähnenden Verbindungen dasselbe Verhalten zeigen würden. Indessen bildet sich hier in einzelnen Fällen kein Silberjodat, häufig geschieht es aber. So eben bei der Chinidin- und bei der Cinchoninverbindung, welche Herapath analysirte. Da nun Silberjodat in heißer, starker Salpetersäure noch weit löslicher als Jodsilber ist, so unterliegt es keinem Zweifel, dass in diesem

¹⁾ S. Gmelin's Handb. 4. Aufl. 3, 613.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 1860, S. 123.

³⁾ Preuss, Ann. Chem. Pharm. 29, 325.

⁴⁾ Das. 91, 53.

Verhältniss der Grund seiner hier eben ungemein stark abweichenden Jodbestimmungen zu suchen ist. Im ersteren Salze findet nämlich Herapath 39,57, 39,74, 39,88 und Muspratt¹⁾ (welcher wahrscheinlich nach Herapath's Methode arbeitete) 39,78 und 39,88 Proc. Jod. Aber die Verbindung, welche in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit Herapath's Angaben übereinstimmt, wie auch die von ihm für die übrigen Bestandtheile gefundenen Zahlen sehr gut mit den meinigen stimmen, hält in der That 50,46 Proc. Jod. In der erwähnten Cinchoninverbindung findet Herapath 50,34, 50,59, 50,30 Proc. Jod, das Salz hält aber 58,7 Proc.

Bei dieser Sachlage scheint es indessen sehr auffallend, dass die Jodbestimmungen, welche Herapath in dem eigentlichen Herapathit ausgeführt hat, obwohl sie etwas stark von einander abweichen, dennoch recht gut sowohl mit seiner ersten Analyse, welche nach einer unzweifelhaft guten Methode ausgeführt worden ist, übereinstimmen, als auch theilweise nicht weit niedriger als die wirkliche Jodmenge des trocknen Herapathits ausfallen sind. Herapath fand nämlich 30,20, 30,08, 30,50, 31,73, 31,69 Proc. Jod, während der trockne Herapathit 32,37 Proc. enthält. Hiermit ist aber der Zusammenhang ein ganz sonderbarer. In seiner ersten Arbeit wendet Herapath zur Darstellung des Herapathits eine Lösung des neutralen schwefelsauren Chinins in Essigsäure an unter Zusatz von Jodtinctur und sehr wenig Schwefelsäure (zwar nennt er das angewandte Chininsalz „disulphate of quinine“; aus dem Context geht es aber hervor, dass er mit dem neutralen Salze arbeitete). Ich habe mich davon vergewissert, dass man nach seiner Angabe den echten Herapathit erhält. In dem neben Vitriolöl getrockneten Salz fand ich 32,54 Proc. Jod, 10,80 Proc. SO₃ (Rechn. 32,47 und 10,20). Dagegen gelang es mir nie, aus einer weingeistigen Lösung, welche nur Chinin, überschüssige Schwefelsäure und Jod enthielt, den Herapathit zu erhalten, und

¹⁾ Bei Herapath.

224 Jorgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

doch ist es die aus solcher Lösung gehildete Verbindung; welche Herapath in seinen späteren Arbeiten als Herapathit analysirte. Unter diesen Verhältnissen habe ich immer andere Sulfatperjodide erhalten, welche zwar dem Herapathit sehr ähnlich seien, jedoch andere Eigenschaften und speciell einen mehrere Procente höheren Jodgehalt zeigen. Selbst aus 1 Mol. neutralen schwefelsauren Chinnis, 2 Mol. Schwefelsäure und 1,5 Atome Jod (was nur der halben Jodmenge des Herapathite entspricht) erhielt ich ein Produkt mit gegen 36 Proc. Jod. Es schien mir daher zweifelhaft, ob der von Herapath in seinen späteren Arbeiten analysirte Körper auch wirklich Herapathit wäre. Ich stellte mir daher den Herapathit genau nach Herapath's späteren Angaben dar, indem ich sogar dieselben absoluten Gewichtsmengen der Bestandtheile gebrauchte, um auch möglichst genau dieselben Erkältungsverhältnisse einzuhalten. Aber es bildet sich so kein Herapathit, sondern ein anderer, jodreicherer Körper. Die Krystallblätter sind gewöhnlich zerriissen, jedoch findet man unschwer die Formen des echten Herapathites, und zweifelsohne hat dies Herapath veranlaßt, auch diesen Körper für Herapathit anzusehen. Da nun auch die Analyse ihm dieselbe Jodmenge ergab, wurde er wahrscheinlich veranlaßt, die neue analytische Methode als genau zu betrachten. Später werde ich indessen nachweisen, dass die Krystallform kein sicheres Merkmal der Identität dieser Verbindungen ist, und bezüglich der Zusammensetzung, so enthält der von Herapath analysirte Körper 88,10 Proc. Jod, 9,12 Proc. SO₃. Seine Analysen dieses Produkts (annähernd von der Zusammensetzung einer später zu beschreibenden Verbindung, jedoch wahrscheinlich nicht ganz rein) bilden folglich keine Ausnahme der allgemeinen Regel, dass seine Jodbestimmungen weit zu niedrig, seine Schwefelsäurebestimmungen etwas zu hoch ausgefallen sind. Im erwähnten Körper findet er nämlich 10,25, 9,35, 9,68, 9,85 Proc. SO₃.

Nachdem ich so, wie ich glaube, hinreichend dargethan habe, dass Herapath's spätere Jodbestimmungen

unbrauchbar sind, schreite ich zur Darlegung der von mir angewandten Methoden.

Bei einigen Analysen habe ich die Verbindung in ähnlicher Weise, wie früher die normalen Superjodide, durch Zink und Ammoniak zersetzt; wässriges Ammoniak führt aber hier nicht zum Zweck, in der Kälte ist die Zersetzung unvollständig, in der Hitze treten andere störende Verhältnisse ein. Dagegen kann man die Verbindung in Weingeist lösen, mit Zink und Ammoniak versetzen, bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung gelinde erwärmen und von ungelöstem Zink filtriren. Nach Zusatz von Wasser verteilt man durch Kochen den Weingeist aus dem Filtrat, filtrirt von dem abgeschiedenen, gewöhnlich theilweise modifizierten Alkaloid, neutralisiert die Flüssigkeit mit schwacher Salpetersäure, versetzt mit Silbernitrat und schwächer Salpetersäure, erwärmt schwach und behandelt das Jodsilber wie gewöhnlich. Jedoch hält letzteres häufig ein wenig organische Substanz. Daher habe ich in allen Fällen, wo diese Methode angewandt worden ist, das geschmolzene Jodsilber mit Zink und verdünnter Essigäure behandelt. Nach 48 Stunden findet sich dann alles Jod als Jodwasserstoff im Filtrate vom Zink und Silber und wird jetzt wieder als Jodsilber bestimmt.

Von der Zersetzung des Jodealbers mit Zink liegen ziemlich unvollständige Angaben vor. H. Rose giebt kurz an¹⁾, dass Jodsilber ähnlich wie Chlorsilber durch Zink oder Eisen zersetzt werden kann, von Chlorsilber aber bemerkt er²⁾, dass man durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure kein ganz genaues Resultat erhält, weil das abgeschiedene Silber, auch wenn das Chlorsilber 5 Tage in Berührung mit dem Silber war, noch etwas Chlorsilber hält, welches zugleich mit dem Zink, welches solches Silber immer hält, mehr als 1 Proc. des angewandten

¹⁾ Dessen: *Traité complet de chimie analytique*. Paris 1862. 2, 829.

²⁾ Das. 804. — Finkener wiederholt es fast mit denselben Worten in der neuen Ausgabe von Rose's Werk, 2, 604.

Chlorsilbers betragen kann. Fresenius¹⁾ giebt nur an, das Jodsilber zersetze sich nicht vollständig mit Zink und Wasser. Aus den angeführten Aeußerungen Rose's geht hervor, dass man ein richtigeres Resultat erhalten muss durch Bestimmung des Chlors im Filtrate, als durch Wägung des abgeschiedenen Silbers. Diese Abänderung aber bespricht Rose nicht. Dass Jodsilber so vollständig durch Zinkspähne und sehr verdünnte Essigsäure zersetzt wird, dass man durch Bestimmung des Jodwasserstoffs im Filtrate absolut die ursprüngliche Jodsilbermenge erhält, wenigstens wenn man die Substanzen 48 Stunden mit einander in Berührung lässt und öfter den aufschwimmenden Silberschwamm ausdrückt, um ihn in stetiger Berührung mit dem Zink zu halten, geht unzweifelhaft aus folgenden Bestimmungen hervor:

Aus 0,5891 reinem, geschmolzenem Jodsilber, durch Erhitzen von Silberjodat, bis das gebildete Jodsilber zu verdampfen anfing, dargestellt, wurden so 0,5891 Jodsilber erhalten.

0,6752 geschmolzenes Jodsilber, aus Jodkalium und Silbernitrat erhalten, ergaben 0,6750 Jodsilber.

Zahlreiche andere Beleganalysen finden sich in der Originalabhandlung bei Anwendung der Methode.

Die Alkaloide, welche sich beim Auskochen des Weinsteines abscheiden, wurden immer nach Auflösen in schwächer Salpetersäure auf Jod geprüft. Die Lösung ist zwar gewöhnlich gelb, hält aber weder freies noch gebundenes Jod.

Obwohl nun diese Methode bei sorgfältiger Ausführung gute Resultate liefert, so ist sie doch sehr zeitraubend, wo viele Analysen vorzunehmen sind, besonders weil das Jodsilber zweimal bestimmt werden muss. Wässriges Silbernitrat zersetzt zwar die fein gepulverten Verbindungen durch Kochen, das abgeschiedene Jodsilber hält aber noch weit mehr organische Substanz, und in den meisten Fällen zugleich Silberjodat, so dass die Jodbestimmung gewöhnlich zu niedrig ausfällt.

¹⁾ Dessen: Anleit. z. quant. Analyse, 1873, S. 209.

Dagegen habe ich gefunden, dass alle diese Verbindungen sehr leicht, schon in der Kälte durch wässrige schweflige Säure zerlegt werden (8 bis 10 Tropfen gesättigte wässrige schweflige Säure auf etwa 80 Ccm. Wasser). Hierdurch geht wenigstens nach einigen Stunden alles Jod als Jodwasserstoff in Lösung. Fällt man jetzt mit Silbernitrat, versetzt mit wenig Salpetersäure und erwärmt schwach, bis der Geruch der schwefligen Säure verschwunden, so erhält man leicht und schnell sehr gute Bestimmungen. Die Gegenwart des Alkaloids beeinträchtigt nicht die Genauigkeit der Methode, wovon ich mich wiederholt überzeugt habe, indem ich in zwei gleichzeitigen Analysen die eine Lösung direct mit Silbernitrat fällte, die andere aber erst, nachdem das Alkaloid grösstentheils durch Ammoniak abgeschieden und abgetrennt worden war. Das abgeschiedene Jodsilber giebt nach Behandlung mit Zink und Essigsäure fast absolut dasselbe Gewicht Jodsilber. Diese Methode ist daher in der bei Weitem grösseren Zahl der Analysen angewandt.

Schon oben wurde erwähnt, dass die Schwefelsäurebestimmungen Herapath's etwas zu hoch ausgefallen sind. Dies hat seinen natürlichen Grund darin, dass er die Schwefelsäure als Bariumsalz in der Flüssigkeit abscheidet, die von seinem Jodsilber abgetrennt ist und aus welcher er das Silber mittelst Salzsäure abschied. Dieses Filtrat hält nämlich reichlich Weingeist. In einigen Analysen wird außerdem die Schwefelsäure mit Bariumnitrat gefällt.

Meine Schwefelsäurebestimmungen sind ausgeführt durch Zersetzen der in Wasser suspendirten, fein gepulverten Verbindungen mit Schwefelwasserstoff, Erwärmen, Filtriren von abgeschiedenem, weissem Schwefel und Füllen mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Chlorbarium. Auch hier beeinträchtigt die Gegenwart des Alkaloids nicht die vollständige Abscheidung des Bariumsulfats. Indessen fiel es mir auf, dass das Waschwasser von Bariumsulfat bei Verbindungen fluorescirender Alkaloide auf einem gewissen Punkt zu fluoresciren anfing, obwohl

228 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

es doch nur jod- oder chlorwasserstoffsaure Salze der Alkalioide enthalten konnte, und die Lösungen dieser Salze nicht fluoresciren. Ich habe mich aber davon überzeugt, dass obwohl z. B. saures salzaures Chinin nicht fluorescirt, ja obwohl man durch Hinzutropfen von Salzsäure zu einer stark fluorescirenden Lösung des sauren schwefelsauren Chinnins die Fluorescenz ganz zum Verschwinden bringen kann, so fangen dagegen reine Lösungen von jod- oder chlorwasserstoffsaurem Chinin an zu fluoresciren bei einer bestimmten, ziemlich bedeutenden Verdünnung.

Seine früheren Wasserbestimmungen führte Herapath aus, indem er die Substanz mit reducirtem Eisen vermischte, auf etwa 200° in trocknem Wasserstoffstrom erhitzte und das Wasser im Chlorcalciumrohre wog. Jedoch findet sich diese Methode nicht in seiner oftmals citirten Hauptabhandlung angewandt. Zwar hat er es versucht, das Wasser in dem goldgrünen Cinchonidinsalz so zu bestimmen, fand es aber unmöglich, indem das Chlorcalciumrohr 32,2 Proc. der Verbindung an Gewicht zunahm in Folge mit Überdestillirten Chinalins. Wahrscheinlich aus demselben Grunde fand er in seiner ersten Herapathitanalyse auf diese Weise etwa 14 Proc. Wasser¹⁾ in dem neben Vitriolöl getrockneten Salz, während dasselbe, wie ich später zeigen werde, wasserfrei ist. Später bestimmt Herapath das Wasser durch den Gewichtsverlust, welchen die Verbindungen bei 100° zeigen. Bei dieser Temperatur geht aber häufig mit dem Wasser auch Jod weg, daher sind die (sehr wenigen) Wasserbestimmungen, welche er so ausführte, etwas zu hoch. Gewöhnlich hat aber Herapath gar keine besondere Wasserbestimmungen ausgeführt. Er schliesst nur aus den Elementaranalysen und den übrigen analytischen Resultaten auf einen Kry stallwassergehalt der Verbindungen. Seine Elementaranalysen sind aber mit Bleichromat ausgeführt, die Wasserstoffbestimmungen daher aller Wahrscheinlichkeit

¹⁾ Nähere analytische Daten fehlen.

nach etwas zu hoch¹⁾). Wird dieser Ueberschuss als Wasserstoff berechnet, so wird der procentische Fehler gering, wird der Ueberschuss aber als Wasser aufgeführt, so wird die Abweichung beträchtlich und würde kaum Herapath entgangen sein, sofern nicht die Jodbestimmungen so beträchtlich zu niedrig ausgefallen waren. Da aber der Sauerstoff als Verlust berechnet wird, und er den Wasserstoff etwas zu hoch findet, so wird er veranlasst, den Verlust an Jod durch ein entsprechendes Quantum Wasser zu decken.

Ich habe meine Wasserbestimmungen ausgeführt durch Abwägen der Substanz in einer kleinen U-förmigen Röhre, welche, in Vitriolöl getaucht, bequem auf 100 bis 125° oder höher erwärmt werden konnte, indem gleichzeitig ein trockner Luftstrom über die Substanz geleitet wurde. Bevor die Wasserdämpfe in die Chlorocalciumröhre gelangten, wurden sie durch ein schwach rothglühendes, mit Silberspänen gefülltes Rohr geleitet, wo etwa abgegebenes Jod absorbirt wurde.

Da indessen der Wassergehalt dieser Verbindungen ziemlich gering ist (1 bis 8 Proc. etwa), während die Molekularzahlen sehr gross sind, so habe ich die Verbrennungen in Sauerstoff ausgeführt, indem ich mich statt Kupfer nach Stein's und Calberla's Vorgang des Silbers bediente. Bei verschiedenen im Grösseren ausgeführten Versuchen (in der Originalabhandlung genauer beschrieben) habe ich in der That die Fähigkeit des Tressenssilbers, Stickstoffoxyd zu zersetzen, bestätigt gefunden. Um schweflige Säure zurückzuhalten, habe ich mich des Bleichromats in Stücken bedient. Um die massenhaften Joddämpfe zu absorbiren, bevor sie das Gemisch von gekörntem und gepulvertem Kupferoxyd erreichten, schob ich zwischen der Substanz und dem Kupferoxyd eine 8 Cm. lange Schicht Silberspäne ein, wodurch der Zweck völlig erreicht wurde.

¹⁾ Vergl. Rentzsch, dies. Journ. 81, 180.

III. Sulfatperjodide.

A. Chininverbindungen.

Schon oben wurde angedeutet, dass Chinin ausser dem Herapathit mehrere ähnliche Verbindungen bildet. Dieselben bilden zwei Reihen. Die eine, zu welcher der eigentliche Herapathit gehört, hält auf 4 Mol. Chinin 3 Mol. Schwefelsäure, die andere auf 2 Mol. Chinin 1 Mol. Schwefelsäure. Die erstere besteht aus ziemlich constanten Verbindungen, die Salze der anderen Reihe zerfallen dagegen leicht, schon beim Umkristallisiren, unter Bildung von Verbindungen, die der ersten Reihe angehören.

1. Herapathit. $4C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3SH_2O_4 \cdot 2HJ \cdot J_4 \cdot xH_2O$.

Die Verbindung wird dargestellt: 1) Beim Auflösen des neutralen schwefelsauren Chinins in Essigsäure, Zusatz von Weingeist, Erwärmen bis zum Sieden und Zusatz der heissen weingeistigen Lösung einer nicht hinreichenden Jodmenge. Bei langsamem Erkalten bilden sich ziemlich grosse, dunkelgrasgrüne, cantharidenglänzende Krystallblätter, deren Farbe mit der der übrigen Verbindungen dieser Gruppe nicht verwechselt werden kann. — 2) Beim Umkristallisiren der Verbindung



aus siedendem Weingeist. So erhalten ist der Herapathit jedoch nicht rein; auch nach mehreren Umkristallisationen hält er einen Ueberschuss von Jod¹⁾. — 3) Am einfachsten und fast in der theoretischen Menge erhält man die Verbindung beim Auflösen des neutralen schwefelsauren Chinins in der berechneten Menge Schwefelsäure, Erwärmen mit reichlichem Weingeist bis zum Sieden, Versetzen mit den berechneten Mengen Jodwasserstoff und Jod, das erstere in wässriger, das letztere in weingeistiger Lösung,

¹⁾ Der nicht umkristallisierte hält, neben Vitriolöl getrocknet, 33,91 Proc. Jod und 9,95 Proc. SO_3 , der zweimal umkristallisierte und ebenso getrocknete hält 33,50 Proc. Jod (Rechn. 32,87 und 10,20).

und langsames Erkaltenlassen des Ganzen. Gewöhnlich habe ich hier, wie bei vielen folgenden Versuchen, normale Schwefelsäure und eine Jodwasserstofflösung, die etwa 0,15 Grm. Jodwasserstoff im Cem. heißt, angewandt. Bei reinen Substanzen ist die Verbindung nach einer Umkristallisation rein. Ofteres Umkristallisiren ist nicht anzurathen, weil das Salz dadurch kleine Jodmengen verliert. Wichtig ist es, mit kaltem Weingeist von etwa 70 Proc. Tr. zu waschen. Wird schwächerer Weingeist angewandt, so fangen die Krystalle an sich ähnlich zu zersetzen, wie durch Wasser (s. unten). Die sich in kaltem Weingeist lösende Menge der Verbindung ist sehr gering. 1 Theil Weingeist von 90,2% Tr. löste bei 16° in 2 Versuchen 0,0012 und 0,0013 Herapathit¹⁾). Die ausgewaschenen Krystalle sind sogleich zwischen Papier zu pressen und neben Vitriolöl zu trocknen; jedoch dauert es sehr lange, bevor die Verbindung constantes Gewicht zeigt. Mit dem Wasser verliert das Salz seine schöne grüne Farbe (nicht ohne den Glanz) und wird dunkelolivenbraun. Neben Wasser gestellt, nimmt es bald wieder Wasser auf und erlangt die grasgrüne Farbe wieder. Beziiglich der Krystallform kann ich im Ganzen die Angaben Herapath's bestätigen. Fast alle Krystalle und rhombische Tafeln, von $P\infty.\infty P\infty$, oft auch von $0P.P\infty.\infty P\infty$, $P\infty:P\infty$ fand ich = 64° (Durchschnitt von 25 Messungen an 7 Krystallen verschiedenen Ursprungs), $P\infty:\infty P\infty = 148,2^\circ$ (5 Messungen an 2 Krystallen). Bei sehr schnellem Erkalten scheidet sich die Verbindung als äusserst dünne, in Masse rothbraune Blätter aus, welche auch $\frac{1}{3}P\infty$ zeigen. $P\infty:\frac{1}{3}P\infty$ fand ich = 160,5 (5 Messungen an 2 Krystallen). Das optische Verhältniss ist: $\pm \infty P\infty$ undurchsichtig, in äusserst dünnen Blättern blutroth; + schwach olivengelb, fast farblos. Schon aus Hérapath's erster Analyse geht hervor,

1) Bei diesen Versuchen wurde überschüssiger Herapathit mit Weingeist in einer geschlossenen Flasche bis auf 40° erwärmt, die Lösung bis 16° erkaltet und gewogene Mengen der klaren Flüssigkeit mit Natrumhyposulfit titriert. S. unten Näheres.

232 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit
dass die Verbindung auf 1 Mol. SO_3 , 2 Atome Jod hält.
Er fand nämlich 10,6 Proc. SO_3 und 92,6 Proc. J und
 $10,6 : 92,6 = 80 : 246,0 \approx 1 \text{ Mol. } \text{SO}_3 : 1,94 \text{ Atome J.}$

Hauers hat später dieses Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Jod bestätigt und bei der Elementaranalyse Zahlen gefunden, die unter der Voraussetzung, dass die Verbindung unverändertes Chinin enthält, zum Atomenverhältniss: 4 At. Chinin : 3 At. Schwefelsäure : 6 At. Jod führen.

Bis soweit kann ich ganz die Resultate beider Forscher bestätigen. Aber nach Hauers hält der neben Vitriolöl getrocknete Herapathit noch 3 Mol. Wasser (gef. 2,48 Proc., Rechn. 2,24), welche erst bei 100° unter bräunlicher Färbung der Verbindung entweichen, während nach meinen Beobachtungen der Herapathit alles Wasser neben Vitriolöl verliert, obwohl sehr langsam. Etwa 10 Grm. der Verbindung zeigten erst nach 27 tägigem Stehen neben oftmals gewchseltem Vitriolöl constantes Gewicht. 0,5 Grm. bedürfen gewöhnlich mehrerer Tage, um constantes Gewicht zu zeigen. Die so getrocknete Verbindung ist fast schwarz und verliert gar nichts bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° im Luftbade. Da aber Hauers den Wassergehalt seiner Verbindung durch Erhitzen auf 100° in einem Luftstrom bestimmt hat, und ein solcher nicht selten anders als einfaches Erhitzen einwirkt, habe auch ich in trocknem Luftstrom, wie oben angegeben, operirt, unter Anwendung von etwa 1 Grm. Herapathit, welcher nach Hauers so über 20 Mgrm. Wasser abgeben sollte, eine Menge, welche leicht in der Chlorcalciumröhre beobachtet werden müsste, aber es zeigten sich hier keine Spuren von Feuchtigkeit, auch nahm die Röhre nicht mehr als 0,4 Mgrm. an Gewicht zu, und der angewandte Herapathit verlor nur 0,9 Mgrm. an Gewicht, obwohl die Temperatur in der letzten Stunde (den Versuch liess ich 2 Stunden dauern) bei 107° gehalten wurde.

Der so getrocknete Herapathit nahm, unter einer Glocke neben Wasser in 4 Stunden 5,7, in 24 Stunden

8,78 Proc. zu. Nach achtätigem Stehen bei 18 bis 20° an der Luft hielt er noch 4,91 Proc. Wasser (Rechn. für 6 Mol. $H_2O = 4,59$). — In einem anderen Versuche wurde frisch dargestellter und ausgewaschener Herapathit zwischen Papier gepresst, dann 24 Stunden neben Vitriolöl, schliesslich mehrere Tage an offener Luft bei etwa 20° getrocknet. So behielt er fast vollständig die grasgrüne Farbe. Diese Krystalle verloren beim Stehen neben Vitriolöl bis zu constantem Gewicht 4,78 Proc. Wasser (Rechn. für 8 Mol. = 4,88). Möglicherweise hält daher der luftgetrocknete Herapathit 8 Mol. Wasser, was ich jedoch mit allem Vorbehalt ausspreche.

Auch meine anderen Analysen der neben Vitriolöl völlig getrockneten Verbindung, welche übrigens ganz die Annahme von Hauers, dieselbe enthalte auf 4 At. Chinin 3 At. Schwefelsäure und 6 At. Jod, bestätigen, entsprechen näher der Formel des wasserfreien, als der des wasserhaltigen Herapathits

Gef. im Mittel.	Rechn. für wasser- freien Herapathit.		Rechn. für Her. + 8 H_2O .
C	40,59	40,78	39,87
H	4,60	4,42	4,57
SO ₃	10,87	10,20	9,97
J	82,59	82,87	81,64

Aber bei einem Körper von so complicirter Formel reicht die Elementaranalysen nicht hin, um die Zusammensetzung festzustellen. Herapath selbst ist ja durch analytische Resultate, welche sich sehr dem von Hauers nähern, zu einer ganz anderen Formel der Verbindung gelangt, und man muss zugeben, dass bei Körpern von so grossen Molekülen, unsere quantitativen Methoden allein nicht hinreichen, um die wirkliche Zusammensetzung festzustellen. Besonders zwei Fragen mussten daher genauer untersucht werden, ob der Herapathit wirklich unverändertes Chinin enthalte, und ob er, wie sowohl Herapath als auch Hauers annehmen, alles Jod als solches, keines als Jodwasserstoff enthalte.

Der Herapathit enthält unverändertes Chinin.

234 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

Aus der in ganz schwacher, kalter, wässriger, schwefliger Säure gelösten Verbindung lässt sich, nach Austreiben des geringen Ueberschusses der schwefligen Säure durch schwaches Erwärmen, durch verdünntes Ammoniak amorphes, in Aether leicht und vollständig lösliches Chinin ausfällen. Dasselbe zeigt nach Auflösen in schwacher Salzsäure und wiederholte Abscheidung (um allen Jodwasserstoff zu beseitigen) die bekannten Reactionen des Chinins und giebt unter anderen wieder Herapathit von den gewöhnlichen Eigenschaften dieser Verbindung. Das daraus dargestellte Platinchloriddoppelsalz ist amorph, cbamois gefärbt, löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und scheidet sich beim Erkalten und Stehen krystallinisch ab. Das bei 125° getrocknete Salz verliert bei 145° 2,39 Proc. H₂O (Rechn. 2,39) und lässt beim Glühen 26,11 Proc. Pt (Rechn. 26,18).

Der Herapathit enthält .. seines Jods im Zustande von Jodwasserstoff. Da die beiden Forscher, welche früher den Herapathit untersucht haben, aus ihren Versuchen gefolgert haben, dass diese Verbindung keinen Jodwasserstoff enthält, so erlaube ich mir hier einige Bemerkungen zu diesen Versuchen, welche in der That nicht so ausgeführt scheinen, dass sie sichere Schlussfolgerungen gestatten. Da die Frage augenscheinlich von ausnahmender Wichtigkeit für die Constitution der ganzen Herapathitgruppe ist, habe ich sie ziemlich eingehend behandelt.

Herapath theilt in seiner ersten Arbeit einen Versuch mit, nach welchem die Lösung des Herapathits in verdünntem Weingeist bei Stärkezusatz alles Jod abscheidet, so dass die filtrirte Flüssigkeit mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt, und dies scheint sein einziger Grund zu sein, die Gegenwart von Jodwasserstoff nicht nur in dieser Verbindung, sondern in der ganzen Gruppe zu längnen. Ich weiss zwar nicht, ob Herapath Stärkepulver angewandt habe, ich vermuthe es aber, weil ja eine Stärkelösung so verdünnt ist, dass man dadurch ganz sicher allen Herapathit abscheiden wird. Es muss dann zugegeben werden, dass man durch Schütteln einer Lösung

in verdünntem Weingeist mit Stärkepulver und mit Luft allmählich alles oder fast alles Jod abscheiden kann, wenn man die Behandlung mit frischer Stärke wiederholt, bis letztere nicht mehr violett geführt wird. Operirt man aber bei Luftabschluss, so gelangt man zu einem ganz anderen Resultate. Ich wandte 0,7113 Grm. wasserfreien Herapathit an, in heissem Weingeist von 89% Tr. gelöst, und versetze die noch fast siedende Flüssigkeit in einem Halbliterkolben mit etwa demselben Volum ausgekochtem und in verschlossenem Gefäß erkaltem Wasser. Dann wurde der Kolben mit einem Stopfen versehen, in welchem zwei gebogene Glasröhren (a und b) und ein geschlossener Scheidetrichter mit ausgekochtem Wasser eingesetzt waren. Bei 15° wurde der Kolben bis zur Marke aufgefüllt, dann wurde (unter stetigem Zuleiten von mit kohlensaurem Kali gewaschener Kohlensäure durch a) die Flüssigkeit durch b in eine damit mittelst Kautschukrohrs verbundene, mit Kohlensäure gefüllte Flasche gegossen, welche etwa 30 Grm. Stärkepulver enthielt. Jetzt wurde letztere Flasche schnell verschlossen und 24 Stunden unter oftmaligem Schütteln stehen gelassen. Die überstehende, klare Flüssigkeit wurde dann durch Kohlensäure in eine dritte, ebenfalls mit Kohlensäure gefüllte Flasche, die etwa 20 Grm. Stärkepulver hielt, gepresst. Letzteres färbte sich zwar, aber so schwach, dass ich nach einigen Stunden alles freie Jod abgeschieden annehmen musste. Die überstehende Flüssigkeit wurde jetzt unter Kohlensäure in einem 250 Cem. Kolben filtrirt. Nachdem dieser bis zur Marke gefüllt war, wurden 25 Cem. entfernt, in welchen es nicht möglich war, freies Jod nachzuweisen, als sie in einer mit Kohlensäure angefüllten, kleinen Flasche mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt wurden. Als aber dieselbe Flüssigkeit mehrmals durch die Luft gegossen war, färbte sich der Schwefelkohlenstoff deutlich und nicht ganz schwach roth. Die rückständigen 225 Cem. wurden mit Silbernitrat gefällt, nach Zusatz von ein wenig Salpetersäure und schwachem Erwärmen setzte der Niederschlag sich zu Boden, die Flüssigkeit, welche saures

236 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

schwefelsaures Chinin enthielt, wurde abgegossen, der Niederschlag mit ein wenig verdünnter Salpetersäure erwärmt und wie gewöhnlich behandelt. So wurden 0,053 Grm. Jodsilber, welche in 0,0826 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden, erhalten. Dies entspricht 9,02 Proc. Jodwasserstoff. Hält der Herapathit 2 Atome Jodwasserstoff, so giebt die Rechnung 10,88 Proc., aber bei einer Analyse dieser Art ist eine solche Uebereinstimmung doch ganz befriedigend, um so mehr, als es unten nachgewiesen werden soll, dass der Herapathit durch Wasser allein in solcher Weise zersetzt wird, dass weit weniger Jodwasserstoff in Lösung geht, und es wohl möglich ist, dass hier eine theilweise Zersetzung in dieser Richtung stattgefunden hat.

Ferner wurde die Gegenwart von Jodwasserstoff in obenerwähnter, durch Stärkemehl entfärbter Flüssigkeit dadurch dargethan, dass bei Zusatz von Stärkelösung zu 50 Ccm. derselben nur eine schwach röthliche Farbe erschien, die bei Zusatz von 1 Tropfen $\frac{2}{100}$ normaler Sodiumhyposulfatlösung völlig verschwand; andere 25 Ccm. aber, mit ein Paar Tropfen schwachem Chlorwasser versetzt, gaben mit Stärkelösung eine tief blaue Färbung. Es geht hieraus hervor, dass Herapath's eigener Versuch, richtig ausgeführt, die Anwesenheit von Jodwasserstoff in dem Herapathit darthut.

Hauers sucht zu beweisen, dass diese Verbindung keinen Jodwasserstoff enthält, daraus, dass sie beim Schütteln mit Quecksilber und Wasser nur Quecksilberjodür liefert, während sie beim Gehalt von Jodwasserstoff aller Wahrscheinlichkeit nach ein Quecksilberjodiddoppelsalz bilden müsste. Indessen beweist er nur — oder richtiger meint zu beweisen — dies daraus, dass die von dem entstehenden grünen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit jodfrei ist. Es leuchtet ein, dass, selbst wenn dies der Fall ist, so beweist es nur, dass ein solches Doppelsalz (seine Bildung vorausgesetzt) unlöslich in Wasser ist. Die jetzt zu beschreibenden Versuche zeigen aber sowohl, dass ein solches, in Wasser unlösliches Doppelsalz gebildet wird,

als auch, dass das Filtrat davon nicht jodfrei ist, und dass der Herapathit Jodwasserstoff enthält.

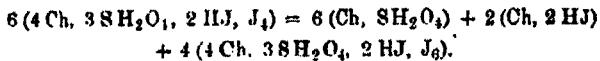
Ich habe zu reinem, neben Vitriolöl getrockneten Herapathit in einer mit Kohlensäure angefüllten Flasche Quecksilber, dann ausgekochtes Wasser gesetzt und das Ganze oftmals und stark geschüttelt. Es bildet sich Quecksilberjodür, jedoch nur wenig. Nach den ersten 24 Stunden scheint sich wohl ziemlich viel Quecksilberjodür gebildet zu haben, auch nach 96 Stunden zeigt sich zwar noch etwas Quecksilberjodür, der weit grössere Theil des Herapathits ist aber in ein fast ganz weisses (schwach grünliches) Doppelsalz (oder vielleicht ein Gemisch von mehreren Doppelsalzen) verwandelt worden, welches unter dem Mikroskop gelblich amorph mit eingemischten ziemlich kurzen, doppeltbrechenden Nadeln erscheint. Vom Quecksilber abgeschlämmt und mit Wasser gewaschen, lässt es sich in heissem Weingeist und wird daraus durch Wasser gefällt. — Das wässrige Filtrat von Quecksilber, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid-doppelsalz ist sauer; es hält Chinin, Schwefelsäure und Jodwasserstoff. Silbernitrat erzeugt zwar zugleich keinen Niederschlag, aber beim Stehen und Schütteln, bei Zusatz einer Säure (verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure) oder bei Erwärmen wird Jodsilber abgeschieden¹⁾. Die Gegenwart von Jodwasserstoff wurde auch dadurch angezeigt, dass Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit der Flüssigkeit für sich nicht, nach Zusatz von wenig Chlor oder Salpetersäure

¹⁾ So verhalten sich Lösungen von saurem schwefelsaurem Chinin, welche etwas Jodwasserstoff halten, wenn sie nur verdünnt sind und keinen Uberschuss von Säure halten. Versetzt man neutrales schwefelsaures Chinin mit viel Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so dass viel neutrales Salz ungelöst bleibt, so hält die Flüssigkeit nur saures Salz ohne überschüssige Säure. Wird zu diesem Filtrat ein Tropfen Jodkaliumlösung gefügt, so erzeugt Silbernitrat keine Fällung, nur erscheint die Flüssigkeit gelblich gefärbt, kann aber kaum schwach opalisirend genannt werden. Erst bei Erwärmen oder Zusatz einer Säure erscheint die Fällung und ist dann eine vollständige.

aber deutlich gefürbt wurde. Dagegen war es mir nicht möglich, in der Flüssigkeit Quecksilber nachzuweisen.

Dass sich gleichzeitig mit dem Quecksilberjodiddoppel-salz Quecksilberjodür, obwohl untergeordnet, bildet, ist sicher. Hieraus folgt aber, dass Quecksilber anders auf Herapathit und Wasser, als auf eine weingeistige Hera-pathitlösung einwirkt (vergl. unten). Ich habe daher die Einwirkung des Wassers auf Herapathit genauer untersucht und gefunden, dass das Verhalten dieser Verbindung gegen Wasser und Quecksilber weit verwickelter sein muss, als Hauers annimmt.

Nach Herapath löst sich der Herapathit in 1000 Th. Wasser. Dies stimmt gar nicht mit meinen Beobachtungen. Der Herapathit wird nämlich durch Wasser zersetzt, ein Verhältniss, das ziemlich häufig bei den Superjodiden eintritt. In der That ist es ziemlich gewöhnlich, dass ein niedrigeres Superjodid durch Zusatz von Wasser zu der weingeistigen Lösung in ein höheres und das jodwasser-stoffsäure Salz zersetzt wird. So wird Atropintriiodid unter Bildung von Pentajodid zersetzt, Aethylbrucintri-jodid ebenfalls, und auch der Herapathit liefert, wenn man die heiße Lösung in Weingeist und verdünnter Schwefel-säure, wobei nur wenig Weingeist zur Lösung gebraucht wird, mit einer reichlichen Menge Wasser versetzt, bei langsamem Erkalten eine andere jodreichere Verbindung:



Übergiesst man den Herapathit mit Wasser, so wird seine grasgrüne Farbe augenblicklich in eine bronzegelb-grüne verändert, die eben für die genannte jodreichere Verbindung charakteristisch ist. Dass hier in der That eine jodreichere Verbindung gebildet wird, geht deutlich daraus hervor, dass der oberflächlich veränderte Herapathit durch Zusatz von ein Paar Tropfen wässriger schwefliger Säure zu der Flüssigkeit wieder grasgrün wird.

Um dies Verhalten genauer untersuchen zu können, habe ich folgende Versuche angestellt.

2,415 Grm. neben Vitriolöl getrockneten Herapathits wurden in einem mit Kohlensäure angefüllten Halbliterkolben mit ausgekochtem Wasser übergossen; nach Schütteln wurde bis zur Marke aufgefüllt, und der Kolben unter häufigem Schütteln, 3 Stunden verstopft hinge stellt.

150 Cem. des Filtrate liefern 0,1257 Grm. Bariumsulfat. Die 500 Cem. hielten folglich 5,04 des angewandten Herapathits an Schwefelsäureanhydrid.

250 Cem. ergaben 0,0748 Grm. Jodsilber. Der angewandte Herapathit hat folglich 3,87 seines Gewichts an Jodwasserstoff an das Wasser abgegeben.

Durch andere Versuche überzeugte ich mich, dass das in der Flüssigkeit enthaltene freie Jod viel zu wenig betrug, als dass es in irgend einer Weise die Jodwasserstoffbestimmung beeinträchtigen könnte.

Eine ähnliche Flüssigkeit wurde erhalten durch Zusammenreiben von 1,8995 Grm. Herapathit mit Wasser, um eine möglichst vollständige Zersetzung zu erreichen; dann wurde das Ganze in den Halbliterkolben gebracht, zur Marke angefüllt und 6 Stunden unter häufigem Schütteln verstopft stehen gelassen. Hierdurch liess sich besonders eine genaue Schwefelsäurebestimmung erwarten, während sich voraussichtlich ein Theil des Jodwasserstoffs oxydiren würde. Letztere fand jedoch wegen der sehr verdünnten Flüssigkeit nur in geringem Grade statt.

200 Cem. der Flüssigkeit liefern 0,1512 Grm. Bariumsulfat oder für alle 500 Cem. 0,1816 Grm. $\text{SO}_3 = 6,98$ Proc. des angewandten Herapathita.

200 Cem. ergaben 0,0425 Grm. Jodsilber oder für alle 500 Cem. 0,0579 Grm. Jodwasserstoff = 3,01 Proc. des angewandten Herapathits.

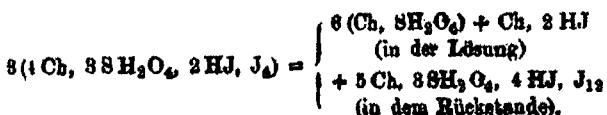
Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass die erstere Jodwasserbestimmung und die letztere Schwefelsäurebestimmung die genaueren sind. Der Herapathit wird folglich durch Wasser so zersetzt, dass $\frac{2}{3}$ seines Schwefelsäureanhydrids (6,8 Proc.; gef. 6,9) und $\frac{1}{3}$ seines Jodwasserstoffs (3,6; gef. 3,4) in Lösung gehen. Dass sie hier im Zustande saurer Chininsalze vorhanden sind, kann aus der Fluorescenz der Flüssigkeit und ihrem reichlichen Chiningehalt geschlossen werden. Um den ganzen Vorgang vollständig übersehen zu können, musste auch der

240 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

ungelöste Rückstand analysirt werden. Derselbe bildet eine bronzebraune, anscheinend krystallinische Masse, welche unter dem Mikroskop als löcherige Pseudomorphosen nach Herapathit erscheint. Einige Mal mit Wasser unter Druck gewaschen und neben Vitriolköl bis zu constantem Gewichte getrocknet; enthielt der Rückstand¹⁾

51,77 Proc. Jod, 6,07 Proc. SO₃, 38,2 Proc. Jöd
in freierem Zustande.

Die ganze Zersetzung lässt sich folglich so ausdrücken:



Rechnung für die Lösung.			Gefunden.
SO ₃	6,79 Proc. des Gewichts des angew. Herapathits		(5,85) 6,83
J	3,62	" " "	3,57 (3,01)
Rechn. für den Rückstand. Gefunden.			
SO ₃	6,01		6,07
J	5,44		51,77
Freieres Jod	88,58		38,20

Auf ein solches Gemisch von löslichen und unlöslichen Bestandtheilen wirkt folglich das Quecksilber in Hauers Process. Die Details dieser Einwirkung lassen sich kaum entwirren. So viel scheint aber sicher, dass man aus dem Versuch dieses Chemikers nicht seine Schlussfolgerungen ziehen kann; es geht im Gegentheil aus dem Versuch hervor, dass der Herapathit Jodwasserstoff enthält.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass Hauers es versucht hat, das Jod des Herapathits durch Zersetzung des Salzes mit Natriumhyposulfit und Zurücktitiren mit Jodlösung zu bestimmen. Er erhielt so wechselnde Resultate, gewöhnlich aber nur $\frac{2}{3}$ der ganzen Jodmenge. Hierdurch geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass im Herapathit $\frac{1}{3}$ des Jods als Jodwasserstoff, $\frac{2}{3}$ aber in einem freieren Zustande, in welchem es durch

1) Nähere Details über diese und viele folgende Analysen finden sich im Original.

Natriumhyposulfit in Jodwasserstoff verändert werden kann, vorhanden sind. Hauers zieht jedoch nicht diese Schlussfolgerung aus seinen Versuchen, vermutet aber, dass hier neben Tetrathionsäure auch Schwefelsäure gebildet wird.

Ich habe diese Versuche wiederholt, welche recht befriedigende Resultate liefern können, jedoch nie ganz genaue, weil sich der Herapathit und die meisten folgenden Verbindungen in einer so verdünnten Natriumhyposulfatlösung, wie einer $\frac{2}{10}$ normalen nur bei schwachem Erwärmen auflösen; da aber diese Perjodide mit Natriumhyposulfit saure Lösungen geben, sind Nebenvorgänge nicht zu vermeiden. Im Herapathit fand ich so in 2 Versuchen 20,5 und 20,6 Proc. loseres Jod.

Auch habe ich die Methode so variiert, dass ich dies und mehrere folgende Perjodide in heissem Weingeist löste, die Lösungen erkalten liess und jetzt mit Natriumhyposulfit entfärbte. Hierbei wird die zersetzende Wirkung der Wärme auf die unterschweifige Säure vermieden, die Methode liefert aber in dieser Form aus einem anderen Grund etwas zu niedrige Resultate, weil das losere Jod der Perjodide schon bei Erwärmen mit Weingeist in geringem Grade zu Jodwasserstoff wird (vergl. Näheres weiter unten).

Sehr gute Resultate werden dagegen erhalten, wenn man 0,5 bis 1 Grm. der Perjodide mit etwa 70 Ccm. kaltem Weingeist von 90% Tr. übergiesst, mit Natriumhyposulfit bis zur Entfärbung versetzt, schüttelt, wobei sich mehr Perjodid löst, wieder entfärbt u. s. w. Das Verschwinden der gelben Farbe ist in weingeistiger Lösung ein sehr guter Indicator. Ein Tropfen $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung färbt die entfärbte Flüssigkeit deutlich gelb. In wässrigen Flüssigkeiten zeigt sich diese Farbenänderung bei Weitem nicht mit derselben Schärfe. Um die fast immer stattfindenden Ungenauigkeiten der Büretten zu vermeiden, habe ich immer Gewichtsttitrurung angewandt.¹⁾

¹⁾ Wie sicher diese Methode arbeitet, zeigen folgende Versuche mit Entfärbung als Indicator:

242 Jürgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

So fand ich im Herapathit in zwei Versuchen 21,4 und 21,5 Proc. Jod loser gebunden.

Gefundenes freieres Jod.	Rechn. für $\frac{2}{3}$ des Jodgehalts im Herapathit.
(20,5), (20,6), 21,4, 21,5	21,58

Aber wegen der ausnehmenden Wichtigkeit, welche die Frage, ob der Herapathit $\frac{1}{3}$ seines Jods als Jodwasserstoff enthalte, für die Theorie der ganzen Herapathitgruppe hat, habe ich geglaubt, dieselbe auch auf anderem Wege beantworten zu müssen, und ich glaube, dass nachfolgende Versuche nicht in dieser Beziehung einen Zweifel übrig lassen.

Erstens habe ich durch Synthese des Herapathits aus den berechneten Mengen neutralen schwefelsauren Chinins, Schwefelsäure, Jodwasserstoff und Jod die Verbindung fast in der theoretischen Menge erhalten.

8,720 Grm. chemisch reines, neutrales schwefelsaures Chinin (das Salz verlor bei 120° 14,44 Proc. Wasser; Rechn. für $2 \text{C}_{20} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}_2, \text{SH}_2\text{O}_4, 7 \text{H}_2\text{O} = 14,45^1$) wurden

0,6700 Grm. Jod wurden in Jodkalium gelöst; nach Zusatz von Weingeist wurde Natriumhyposulfit zur Entfärbung zugefügt. Hierzu wurden verbraucht 54,10 Grm. der Lösung oder 1 Grm. Jod = 80,75 Grm. dieser Natriumhyposulfitlösung.

1,0220 Grm. J verbrauchten 82,61 Natriumhypoeulfatlösung oder 1 Grm. Jod = 80,88 Grm. der Lösung.

Von einer nach Volum entsprechenden Jodlösung gebrauchten:
14,97 Grm. 14,68 Natriumhyposulfitlösung oder 100 Grm. Jodlösung
= 98,06 Grm. Hyposulfitlösung.
14,46 Grm. 14,19 Natriumhyposulfitlösung oder 100 Grm. Jodlösung
= 98,18 Grm. Hyposulfitlösung.

Als Controlle dienten folgende Versuche mit Stärkelösung als Indicator:

0,8957 Grm. Jod gebrauchten 81,97 Grm. Hyposulfitlösung oder 1 Grm. Jod = 89,79 Grm. dieser Lösung.

8,929 Grm. Jodlösung gebrauchten 7,87 Grm. Hyposulfitlösung oder 100 Grm. Jodlösung = 98,18 Grm. Hyposulfitlösung.

28,77 Grm. Jodlösung gebrauchten 28,35 Grm. Hyposulfitlösung oder 100 Grm. Jodlösung = 98,19 Grm. Hyposulfitlösung.

¹⁾ Das Salz war jedoch deutlich verwittert. Vgl. Hesse (Ann. Chem. Pharm. 168, 221).

mit Weingeist von 90% übergossen, mit 10 Ccm. normaler Schwefelsäure versetzt und bis zum Sieden erwärmt. Nach Zusatz von 8,55 Ccm. einer Jodwasserstoffsaurelösung, die in 1 Ccm. 0,1497 Grm. HJ hielt, und 2,54 Grm. reinen (über Jodkalium sublimirten) Jods in weingeistiger Lösung wurde erkaltet, der abgeschiedene Herapathit auf einem neben Vitriolöl getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt, mit kaltem Weingeist von 76% gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet. Hierbei erhielt ich 10,803 Grm. Herapathit. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit, mit schwefliger Säure entfärbt, wurden mit Wasser versetzt, der Weingeist abgedampft, und die Flüssigkeit mit sehr wenig überschüssigem Ammoniak gefällt. Das abgeschiedene Chinin wog, mit kaltem Wasser gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet, 0,8976 Grm. = 0,414 Grm. oben erwähnten Salzes. Folglich haben 8,206 Grm. Sulfat 10,803 Grm. Herapathit geliefert (Rechn. 11,078). Der Verlust erklärt sich leicht. Hielt aber der Herapathit nicht 2 At. Jod als Jodwasserstoff, so könnten nur $\frac{2}{3}$ von 11,078 = 7,384 Grm. der Verbindung gebildet worden sein, während ich 3,419 Grm. mehr gefunden habe, eine Grösse, welche jede Vorstellung von einem Beobachtungsfehler ausschliesst.

Sodann habe ich gefunden, dass beim Schütteln einer weingeistigen Herapathitlösung mit Quecksilber bald ein Quecksilberjodiddoppelsalz ohne Spur von Quecksilberjodür gebildet wird. Gebraucht nun der Herapathit bei dieser Reaction nur 2 At. Quecksilber, so kann es als sicher betrachtet werden, dass der Herapathit $\frac{1}{3}$ seines Jods als Jodwasserstoff enthält. Dies ist in der That das Resultat der Versuche. Beim Wägen des rückständigen Quecksilbers fand sich in 2 Versuchen, dass 1 Mol. Herapathit 2,02 und 2,08 At. Quecksilber verbraucht hatte (Näheres über die Versuche durch das Original).

Das so gebildete Doppelsalz erscheint unter dem Mikroskop als äusserst dünne, farblose (in Masse schwach blassgelbe), gewöhnlich gekrümmte und haarförmig verfetzte Nadeln. Bei langsamem Erkalten der weingeistigen

244 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

Lösung bildet es Rosetten von in der Flüssigkeit silberglänzenden, schön doppelbrechenden, rhombischen Tafeln, von $\overline{P} \infty \cdot \infty P \infty$, wo $P \infty : \overline{P} \infty = 107,5^\circ$ bis 108° , $\overline{P} \infty : \infty P \infty = 126$ bis $125,5^\circ$. Sie sind gewöhnlich parallel $\infty P \infty$, dicht gestreift, in Wasser unlöslich, schwer in kaltem, weit leichter in heissem Weingeist löslich. Beim Sieden mit Wasser schmilzt das Salz; in trocknem Zuge nicht bei 100° . Neben Vitriolöl behalten die Kry-stalle ihren Glanz; so getrocknet verlieren sie äusserst wenig bei 100° . Die Formel ist nicht, was erwartet werden dürfte, $4\text{Ch}, 3\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, 2\text{HgJ}_2$; sie scheint im Gegentheil $3\text{Ch}, 2\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, 2\text{HgJ}_2$ zu sein.

	Gefunden.	Rechn.
SO ₃	6,88	6,58
J	82,68	82,45

Aber da das Salz vor der Analyse umkristallisiert werden muss (weil es sonst eingemengte Quecksilberkugeln hält), war die Möglichkeit da, dass das ursprüngliche Salz dem Herapathit entsprach, bei Umkristallisation aber 1 Mol. saures schwefelsaures Chinin verlor. Dies ist jedoch nicht der Fall. Denn bei Bildung des Salzes aus Herapathit bei einer 45° nicht überschreitenden Temperatur hält die nach Erkalten abfiltrirte Mutterlauge reichlich Chinin, nur Spuren von Quecksilber und 1 Mol. (gef. 1,03) Schwefelsäure auf jedes Mol. angewandten Herapathit.

Die Bildung solcher Quecksilbersalze zur Bestimmung des in freierem Zustande vorhandenen Jods diese Verbindungen zu verwenden, ist indessen ziemlich unbequem, besonders weil ziemlich grosse Mengen in Arbeit genommen werden müssen, um zuverlässige Resultate zu erhalten, und weil die gebildeten Quecksilberdoppelsalze häufig so schwer löslich sind, dass sehr viel Weingeist zu ihrer Lösung verwendet werden muss; gelöst müssen sie aber werden, sonst halten sie fast ohne Ausnahme mechanisch eingemengte Quecksilberkugeln. Bei einigen dieser Verbindungen ist die Methode unbrauchbar, weil sie sowohl Quecksilberjodür als ein einem niedrigeren Perjodid ent-

sprechendes Quecksilberjodiddoppelsalz bilden. Andererseits ist die einfache Analyse solcher Verbindungen nicht vollständig, und die gefundenen Zahlen lassen mehrere Erklärungen zu, wenn nicht das Verhältniss zwischen Jod und Jodwasserstoff bestimmt wird. Ich habe daher einen anderen Körper, der das Quecksilber ersetzen könnte, gesucht, und es ist mir gelungen, einen solchen zu finden.

Ich habe früher gezeigt, dass Thalliumjodür durch Digestion mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff, so wie mit weingeistiger Jodlösung gelöst wird, und dass das so gebildete Trijodid mit verschiedenen alkaloidähnlichen Verbindungen wohl charakterisierte Doppelsalze bildet. Ich versuchte daher, eine gewogene Menge Thalliumjodür zu jenem Zweck, statt Quecksilber, zu verwenden. Da alle hierbei gebildeten Thalliumjodiddoppelsalze ziemlich leicht in Weingeist löslich sind, und diese Lösungen ungemein intensiv gefärbt sind, braucht man nur das unverbrauchte Thalliumjodür mit heissem Weingeist zu waschen, bis die Waschflüssigkeit farblos durchläuft und dasselbe dann auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filtrum zu wägen. Ein Mol. verbrauchtes Thalliumjodür entspricht 2 At. Jod. Die Schwierigkeiten, die mit der Bestimmung des Thalliums oder des Jods als Thalliumjodür in wässrigen Lösungen verbunden sind, finden sich nicht hier wieder, indem das Thalliumjodür in starkem Weingeist ganz unlöslich und unter diesen Umständen nicht geneigt ist, durch das Filter zu laufen. Ich habe daher diese Methode gleichzeitig mit der früher besprochenen mit Natriumhyposulfit häufig verwendet, und besonders bei allen früher von Herapath untersuchten, so auch bei dem Herapathit.

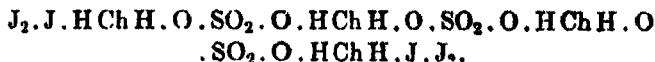
1,2076 Grm. trockner Herapathit wurden bei etwa 50° mit Weingeist von 90% und einem bekannten Gewicht Thalliumjodür digerirt, bis die Flüssigkeit die intensiv orangerothe Farbe der Thalliumjodiddoppelsalze angenommen hatte, dann noch eine halbe Stunde bei 30 bis 40° . Dann wurde wie oben erwähnt behandelt. Der angewen-

246 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

dete Herapathit hatte 0,9341 Grm. Thalliumjodür gelöst oder 1,99 At. auf 1 Mol. Herapathit.

Das Thalliumdoppelsalz krystallisiert beim Erkalten der weingeistigen Lösung in kleinen gelben Blättern von ähnlicher Form wie denen des Quecksilberdoppelsalzes, aber von anderen Winkeln. $\bar{P}_{\infty} : \bar{P}_{\infty} = 137^\circ$, $\bar{P}_{\infty} : \infty P_{\infty} = 111^\circ$ bis $111,5^\circ$.

Nach allen diesen, auf so verschiedenen Wegen angestellten Versuchen, welche alle zu demselben Resultate führen, darf es als völlig sicher festgestellt betrachtet werden, dass der Herapathit $\frac{1}{3}$ seines Jods als Jodwasserstoff, $\frac{2}{3}$, in demselben freieren Zustande wie die normalen Superjodide enthält. Er ist folglich eine gemischte Verbindung von derselben Art, wie sie die Chemie auf so mannigfachen Punkten kennt. Er ist halb Superjodid, halb Sulfat:



Indessen bleibt noch eine Frage zu beantworten, nämlich wie der Jodwasserstoff, welcher in diese Verbindung eingeht, gebildet wird, wenn sie aus schwefelsaurem Chinin, Essigsäure und Jod dargestellt wird, oder wenn ganz ähnliche, ebenfalls Jodwasserstoff enthaltende Verbindungen aus saurem schwefelsaurem Chinin und Jod in weingeistigen Lösungen gebildet werden. In der That scheint es, dass eben diese Schwierigkeit die früheren Beobachter zu der Annahme veranlasst hat, dass alles Jod im Herapathit als solches vorhanden. Es darf jedoch in Erinnerung gebracht werden, dass schon Guibourt erklärte, eine weingeistige Jodlösung enthalte nach kurzer Zeit Jodwasserstoff. Gelegentlich eines Vorschlags von Du Pasquier¹⁾, eine weingeistige Jodlösung zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in den Mineralwässern zu verwenden, bemerkte Berzelius²⁾, dass Jod allmählich den Weingeist unter Bildung von Jodwasserstoff zersetzt. Mehrere spä-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 78, 310.

²⁾ Berzelius' Jahrb. 21, 158.

tere Verfasser wiederholen dasselbe. In der That kann man sich leicht davon überzeugen. 10 Grm. Jod wurden in 200 Ccm. kaltem Weingeist bei Lichtabschluss gelöst. Die Lösung mit völlig neutralem Natriumhyposulfit entfärbt, reagirte noch fast vollständig neutral. 25 Ccm. verbrauchten nach dieser Behandlung nur 1 Tropfen normaler Natronlösung zur Neutralisation. Als aber andere 25 Ccm. Jodlösung einige Minuten zum Sieden erhitzt worden waren, brauchten sie nach Erkalten und Entfärbung 0,7 Ccm. normaler Natronlösung, enthielten folglich 0,0896 Grm. Jodwasserstoff. Dass gleichzeitig ein Oxydationsprodukt entstehen muss, ist selbstverständlich, welches, ist aber schwer zu entscheiden. Nicht unwahrscheinlich ist es Aethylacetat, ganz wenig von dieser Verbindung bei Gegenwart von sehr viel Jod und Weingeist nachzuweisen, scheint aber kaum möglich. So viel leuchtet jedoch ein, dass wenn Jodwasserstoff in nicht unerheblicher Menge schon beim Kochen einer weingeistigen Jodlösung entstehen kann, so muss diese Jodwasserstoffbildung aller Wahrscheinlichkeit nach weit leichter stattfinden, wenn, wie bei der Darstellung dieser Perjodide der gebildete Jodwasserstoff sogleich Verwendung findet. Dass Jodwasserstoff bei der Einwirkung von Weingeist auf Jod entsteht, geht auch aus einer Beobachtung von A. Vogel¹⁾ hervor. Er rieb nämlich Chlorsilber mit Jod zusammen, löste nach einiger Zeit den Ueberschuss von Jod durch heissen Weingeist und fand dann einen Theil des Chlorsilbers in Jodsilber verwandelt. Vogel schliesst zwar aus dieser Beobachtung, dass Jod das Chlor aus Chlorsilber austreiben kann, es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dass gebildete Jodwasserstoffsäure die Ursache des Vorganges war. Auch kann hiermit verglichen werden, was unten von der Bildung des Platindiammoniumjodids angeführt ist, so wie eine Bemerkung, welche ich in Gmelin-Kraut's Handbuch 3, 1223, betreffend die Palladiumreaction mit Jodtinetur, gemacht habe.

¹⁾ Neues Repert. für Pharm. 20, 129; Jahr. Ber. 1871, S. 341.

2tes Chininperjodidsulfat. $8\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, $6\text{SH}_2\text{O}_4$,
 4HJ , J_{10} .

Die Verbindung entsteht 1) beim Umkristallisiren der folgenden, welche dabei 1 At. Jod verliert. Bei wiederholtem Umkristallisiren wird kaum mehr Jod verloren. — 2) Man löst 1 Mol. neutrales schwefelsaures Chinin und 2 Mol. Schwefelsäure in Weingeist, erhitzt bis zum Sieden und fügt 1 At. Jod in heißer, weingeistiger Lösung hinzu. — 3) Man löst 1 Mol. neutrales schwefelsaures Chinin in (viel) heißem Weingeist, lässt die Lösung fast vollständig erkalten und versetzt sie dann mit 2 At. Jod in heißer weingeistiger Lösung. Nach ein paar Stunden finden sich dann rothe Nadeln des 5ten Chininperjodidsulfats abgeschieden. Die abfiltrirte Flüssigkeit scheidet bei weiterem Stehen die hier zu erwähnende Verbindung ab. Auch beim Umkristallisiren der eben erwähnten rothen Nadeln werden metallglänzende, grüne Blätter erhalten, nach ihrem mikroskopischen Verhalten anscheinend dieselbe Verbindung; diese habe ich aber aus Mangel an Substanz nicht analysiren können. — Die Verbindung wird wie Herapathit gereinigt.

Dieses Salz bildet dünne, rhombische Blätter, von $\overline{\text{Poo}}:\overline{\text{Poo}}$ begrenzt. Nicht selten findet sich auch $1/3 \overline{\text{Poo}}$, fast immer aber nur theilweise ausgebildet. $\overline{\text{Poo}}:\overline{\text{Poo}}$ wurde $= 64,25^\circ$ (9 Messungen an 3 Krystallen), $\overline{\text{Poo}}:\frac{1}{2}\overline{\text{Poo}} = 180,5^\circ$ (3 M. an 1 Krystall) gefunden. Optisches Verhalten: $\parallel \overline{\text{Poo}}$ schwarzviolett bis tief indigblau, \perp farblos. In Masse erscheinen die Krystalle metallglänzend und von einer olivengräulichen Zwischenfarbe zwischen der grasgrünen des Herapathits und der bronzegelben der folgenden Verbindung. Das nach (3) dargestellte bildet gewöhnlich rechteckige, häufig unregelmässig gebrochene Blätter von den eben erwähnten optischen Eigenschaften.

Die Verbindung verliert neben Vitriolöl, obwohl langsam, alles Wasser, und wird dabei dunkel olivenbraun. So getrocknet verliert sie bei 100° nichts an Gewicht.

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

	Rechn.	1a. ¹⁾	1a.	1b.	1bb.	2.	3a.	3b.
SO ₃	9,67	9,57	—	9,56	—	9,76	—	9,68
J	35,83	35,99	35,98	35,64	35,19	35,98	35,40	35,89

1 Molekül der Verbindung verbrauchte 4,99 (Rechn. 5) Mol. Thalliumjodür.

Das unter 1 bb untersuchte war dreimal umkristallisiert worden.

Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Weingeist, weit leichter in heissem, jedoch auch hierin schwerer als der Herapathit. Sie färbt kaum Aether, selbst beim Kochen. Chloroform wird selbst beim Kochen kaum sichtbar, Schwefelkohlenstoff aber ziemlich stark roth gefärbt, besonders beim Kochen. — Wird die heisse, weingeistige Lösung mit metallischem Quecksilber geschüttelt, so bildet sich Quecksilberjodür, jedoch nicht viel. Die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten ein Quecksilberjodiddoppelsalz von denselben Winkeln, wie das von dem Herapathit gebildete. $\overline{P}oo : \overline{P}oo$ gef. = 126,6° (Durchschnitt von 4 Messungen an 3 Krystallen).

Diese Verbindung ist sicher als 2 Mol. Herapathit, durch 1 Mol. Jod verbunden, aufzufassen.

Stes Chininperjodidsulfat. $4C_{20}H_{24}N_2O_2$, $8SH_2O_4$, $2HJ$, J_6 , $2H_2O$.

Herapath²⁾ hat versucht, durch Behandlung mit Jod den Herapathit in die nach ihm gleich zusammengesetzte, nur 2 At. Jod mehr enthaltende, goldgrüne Cinchonidinverbindung zu verwandeln. Dies gelang ihm selbstverständlich nicht; das Chininsalz krystallisierte in seiner ur-

¹⁾ Hier und in dem Folgenden bezeichnet 1, 2, 3 u. s. w. die verschiedenen Darstellungsweisen, a, b, c u. s. w. verschiedene Präparate derselben Darstellungsweise.

²⁾ Chem. Gaz. 1858, 70 (No. 868). — Dies Journ. 74, 413.

250 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

sprünglichen Form. Ich habe jedoch gefunden, dass hier in der That eine jodreichere Verbindung entsteht, welche zwar dem Herapathit ziemlich ähnlich sieht, jedoch davon ganz verschieden ist. Sie wird gebildet 1) durch Zusatz von Jodtinotur zu heißer, weingeistiger Herapathitlösung, am besten etwa 1 Th. Jod auf 3,5 Th. Herapathit. — 2) Auch aus Chinin, Schwefelsäure und Jod in heißer weingeistiger Lösung wird sie häufig erhalten, so aus 4 Mol. Chinin, 3 Mol. Schwefelsäure und 8 At. Jod. — 3) Aus Chinin, Schwefelsäure, Jodwasserstoff und Jod in den berechneten Verhältnissen oder in solchen, die jenen nahe liegen (z. B. 5 Mol. Chinin, 4 Mol. Schwefelsäure, 2 Mol. Jodwasserstoff und 8 At. Jod. — 4) Ferner kann sie dargestellt werden durch Auflösen des Herapathits in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Weingeist, wo sich der Herapathit weit leichter als sonst auflöst, Verdünnen mit Wasser und langsames Erkalten.

Das Salz krystallisiert bald in langen, flachen Nadeln, bald in Tafeln von derselben Form, wie Herapathit, nur ist $\frac{1}{2}\text{Poo}$ hier weit häufiger. $\frac{1}{3}\text{Poo} : \frac{1}{2}\text{Poo}$ gef. = 102,5° (8 Messungen an 3 Krystallen). $\text{Poo} : \text{Poo} = 64,3^\circ$ (3 Messungen an 2 Krystallen). $\frac{1}{2}\text{Poo} : \text{Poo} = 128,75^\circ$ (4 Messungen an 2 Krystallen). $\text{Poo} : \frac{1}{3}\text{Poo} = 160,5^\circ$ (5 Messungen an 2 Krystallen). Das optische Verhalten ist: $\parallel \text{Poo}$ undurchsichtig, + hellgelb bis hellolivengelb. In Masse ist die Verbindung metallglänzend bronzegelb, dem Herapathit ganz unähnlich. Neben Vitriolöl verliert sie Wasser und wird dunkel olivenbraun. Bei 100° verliert das so getrocknete wieder Wasser nebst Jod. Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

Rechn.	1a.	1b.	1b.	1c.	2.	3.	4.
SO ₃	9,08	9,06	9,14	9,23	8,94	—	9,31
J	38,43	38,76	38,45	38,43	39,33	39,31	38,74
H ₂ O	1,88	—	1,87	1,55	1,41	—	—

1 Mol. verbrauchte im Mittel von 2 Versuchen 3,05 Mol. Thalliumjodür (Rechn. 3).

Wie viel Wasser die bronzegelbe Verbindung hält, lässt sich nur schwierig feststellen. Das zwischen Papier gepresste, dann 24 Stunden neben Vitriolöl, schliesslich an der Luft bei 18 bis 20° getrocknete, noch völlig bronzegelbe Salz verliert neben Vitriolöl 3,12 Proc. Hält die Verbindung 6 Mol. Wasser, wovon 4 neben Vitriolöl weggehen, berechnen sich 2,65; hält sie 7 Mol. Wasser und verliert neben Vitriolöl 5, so berechnen sich 3,29 Proc.

Das Salz löst sich in heissem Weingeist, jedoch schwieriger als Herapathit. Beim Umkristallisieren zerfällt es in Jod und die vorhergehende Verbindung. Gegen Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff verhält sie sich wie die vorhergehende. Beim Schütteln der weingeistigen Lösung mit Quecksilber bildet sich zwar Quecksilberjodur, das heisse Filtrat setzt aber ein Quecksilberjodiddoppelsalz ab, wahrscheinlich mit dem vom Herapathit gebildeten identisch ($\overline{\text{Poo}} : \text{oo}\overline{\text{Poo}} = 125,5^\circ$ bis 126°). Dagegen scheint das Thalliumjodiddoppelsalz von dem des Herapathits ganz verschieden. Es tritt in dicken, ziemlich grossen, aber unregelmässig ausgebildeten Krystallen von der Farbe des Kaliumdichromats auf.

4tes Chininperjodidsulfat. $8\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, $6\text{SH}_2\text{O}_4$,
 4HJ , J_{14} , $4\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn 7tes Chininperjodidsulfat (s. unten) aus den berechneten Mengen schwefelsaures Chinin, Jodwasserstoff und Jod darzustellen versucht. Die siedende gemischte weingeistige Lösung setzt bei langsamem Erkalten glänzend bronzegelbbraunliche platte Nadeln ab, dem vorhergehenden Salz sehr ähnlich, aber von noch ausgezeichneterem Metallglanz. Obwohl die Verbindung mit den vorhergehenden isomorph, scheint hier nur die Combination $\frac{1}{2}\overline{\text{Poo}}.\text{oPoo}$ vorzukommen. $\frac{1}{2}\overline{\text{Poo}} : \text{oo}\overline{\text{Poo}}$ gef. $= 128,5^\circ$ bis 129° . Das optische Verhalten ist: $\parallel \text{oo}\overline{\text{Poo}}$ undurchsichtig, + röthlich gelb. Beim Trocknen neben Vitriolöl wird das Salz zuerst dunkelgrün,

252 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

dann dunkelolivenbraungrau, fast schwarz, bleibt aber glänzend. Das so getrocknete verliert bei 100 bis 110° Wasser und etwas Jod.

Die Analyse des neben Vitriolöl getrockneten Salzes ergab:

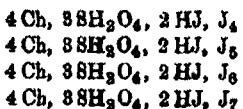
	Rechn.	a.	b.	b.
SO ₃	8,66	8,79	8,71	—
J	41,85	41,65	—	—
Freies J 32,05		32,50	32,00	—
H ₂ O	1,20	—	1,41	1,46

Die Verbindung verhält sich auch darin der vorhergehenden ähnlich, dass sie nicht unverändert aus Weingeist umkrystallisiert werden kann. Man erhält so gräuliche oliven-grüne Blätter von allen physikalischen Eigenschaften des 2ten Chininperjodidsulfats.

Es könnte daher wahrscheinlich erscheinen, dass 4tes Chininperjodidsulfat kein bestimmt charakterisiertes chemisches Individuum wäre, sondern nur 3tes Chininperjodidsulfat, durch etwas freies Jod verunreinigt. Dem ist aber nicht so, denn beim Schütteln mit Aether färbt die hier erwähnte Verbindung den Aether nur äusserst schwach bräunlich, Chloroform wird nur schwach röthlich, Schwefelkohlenstoff wird schon in der Kälte recht deutlich rot gefärbt; es ist aber ganz unmöglich, dass über 4,5 Proc. eingemischtes Jod nicht die ersteren Flüssigkeiten intensiver, als der Fall ist, färben sollten. Auch das Erhitzen der Verbindung zeigt dasselbe. Oben citirte Wasserbestimmungen sind nach der im Anfang dieser Abhandlung beschriebenen Weise ausgeführt, was hier um so nothwendiger ist, als die Verbindung bei 100° Jod verliert. Bei der ersten Wasserbestimmung ergab sich, dass die Verbindung, 3 Stunden in trocknem Luftstrom auf 100 bis 105° erhitzt, nur 0,97 Proc. Jod verlor. Das eine Jodatom, welches die Verbindung mehr als die vorhergehende Verbindung hält, repräsentirt aber 4,58 Proc. Selbst bei 5 stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° in trocknem Luftstrom (2. Wasserbestimmung) verlor die Verbindung bei Weitem nicht die Hälfte dieser Jodmenge.

Ich glaube daher auch diese Verbindung, die letzte der eigentlichen Herapathitreibe, als eine bestimmte chemische Verbindung bezeichnen zu dürfen. Ein höheres Glied, welches die Reihe abschliessen würde, war es mir aber nicht möglich zu isoliren. Wahrscheinlich fallen seine Bildungsbedingungen sehr nahe mit denen des 7ten Chininperjodidsulfats zusammen.

Was frappirt und was ganz sicher veranlasste, dass Herapath die Existenz dieser und der zwei vorhergehenden Verbindungen übersah, ist, dass 4 Verbindungen



isomorph sind. Dies ist aber nicht ohne Analogie; ähnliche Verhältnisse kommen häufig bei Jodiden und Superjodiden und bei Superjodiden unter einander vor. Ich habe dies schon früher¹⁾ angedeutet und werde in einer Note beim Schluss dieser Abhandlung mehrere solcher Fälle zusammenstellen.

5tes Chininperjodidsulfat. $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{HJ}, J_2$.

Versetzt man die fast erkaltete Lösung von 1 Mol. neutralem schwefelsaurem Chinin in Weingeist von 93°T. mit 2 At. Jod in heißer, weingeistiger Lösung, so finden sich nach etwa zweistündigem, ruhigem Stehen lange, rothe, diamantglänzende Nadeln abgeschieden, welche, nach Waschen mit Weingeist von 60°T. , an der Luft ihren Glanz verlieren und sich nach einigen Tagen in einem verschlossenen Glas schwärzen. Diese Verbindung bildet sich aber nur in geringer Menge. Aus einer Menge schwefelsauren Chinins, welche 7,48 Grm. wasserfreiem Salz entsprach, erhielt ich nur 1,5 Grm. dieses Perjodids, und die Flüssigkeit musste alsdann decantirt werden,

¹⁾ Dies Journ. [2] 2, 869.

254 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

weil sich schon grüne glänzende Blätter des 2ten Chininperjodidsulfats abzuscheiden anfangen. Die decantirte Flüssigkeit lieferte nur diese.

Das neue Perjodid erschien unter dem Mikroskop als 4seitige, stark zugespitzte Prismen von äusserst schwachem Absorptionsvermögen gegen polarisiertes Licht. Nach Auflösen in heissem Weingeist schieden sich beim Stehen glänzende, olivengrüne, äusserst dünne, aber kräftig absorbirende Blätter ab, wahrscheinlich vom 2ten Chininperjodidsulfat.

Die geringe Ausbeute des hier zu erwähnenden Perjodids liess mir anfangs annehmen, es enthielte ein anderes Alkaloid als Chinin, und zwar ein von den gewöhnlichen Chinabasen verschiedene. Indessen scheint die Verbindung Chinin zu halten. Das aus dem Filtrat von unten angeführter Schwefelsäurebestimmung, nach Abscheidung des überschüssigen Baryts, gewonnene Alkaloid zeigte in der That alle Chininreactionen mit der grössten Sicherheit. Ausserdem gehört das Umkristallisierungsprodukt des Perjodids deutlich genug in Folge Krystallform und optischer Eigenschaften der vorhergehenden Reihe der Acidperjodide an.

Bei Analyse der lufttrocknen Verbindung wurden gefunden:

	Rechn.	Gefunden.
S ₀ ₃	6,87	6,48
J	40,44	40,08

6tes Chininperjodidsulfat. $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{SH}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HJ}, \text{J}_4$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man am zweckmässigsten die berechneten Mengen neutrales schwefelsaures Chinin, Jodwasserstoff und Jed in siedendem Weingeist und versetzt die Lösung mit so viel Jodwasserstsäure, dass selbst beim Erkalten nichts auskrystallisiert. Bei vorsichtigem Wasserzusatz werden dann olivengrüne Blätter abgeschieden, welche mit Weingeist von 50° T. zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen sind. Auch beim

Auflösen des Herapathits in siedendem, reichlich Jodwasserstoff haltendem Weingeist krystallisiert letztes Chininperjodidsulfat beim Erkalten aus, wird aber so nicht rein erhalten; selbst nach Umkrystallisation aus stark Jodwasserstoff haltendem Weingeist hält es, obwohl nur wenig, Herapathit.¹⁾

Die Krystalle sind in reflectirtem Licht dunkelolivengrün, in durchfallendem braun. Oft bilden sie rechteckige Tafeln, häufiger kommt die Combination $\text{OP} \cdot \text{Poo} : \text{oopoo}$ vor, nicht selten zugleich $\frac{1}{2}\text{Poo}$, äusserst selten diese Form allein. Die Verbindung ist mit dem Herapathit isomorph. $\text{Poo} : \text{OP}$ gef. = $123,25^\circ$ (11 Messungen an 4 Krystallen), $\text{Poo} : \text{Poo}$ gef. = $65,5^\circ$ bis 66° (4 Messungen an 3 Krystallen), $\text{Poo} : \frac{1}{2}\text{Poo} = 160$ bis $160,5^\circ$ (6 Messungen an 3 Krystallen). Optisches Verhalten: $\parallel \text{oopoo}$ purpurbraun, in dünneren Blättern hellrothbraun, + grünlich hellgelb bis fast farblos. Die neben Vitriolöl getrocknete Verbindung verliert kein Wasser bei 100° . Die Analyse ergab:

	Rechn.	Gefunden.		
C	81,79	82,00	—	—
H	3,44	3,51	—	—
SO_3	5,30	5,48	5,41	—
J	50,46	50,11	50,02	50,80
Freieres J	38,66	32,70	—	—

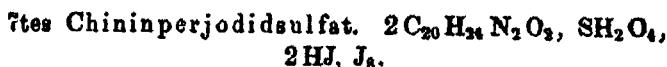
1 Mol. verbrauchte 2,02 Mol. Thalliumjodür (Rechn. 2). Das aus dem Filtrat von den Schwefelsäurebestimmungen abgeschiedene Alkaloid zeigte alle Eigenschaften des Chinnins. Die rationelle Formel ist daher:



Die Verbindung ist in kaltem Weingeist schwer, in heissem weit leichter löslich; jedoch lässt sie sich nicht daraus umkrystallisiren. Beim Erkalten scheidet sich Herapathit aus, obwohl letzterer so kaum rein erhalten werden kann (vergl. Darst. des Herapathits). In kaltem und

¹⁾ Gef. im Umkrystallisirten: 48,01 Proc. Jod, 5,82 SO_3 (Rechn. 50,46; 5,30).

siedendem Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst sich die Verbindung nicht, auch siedender Aether färbt sich kaum merklich. Beim Schütteln mit Quecksilber bildet die heiße weingeistige Lösung keine Spur Quecksilberjodür, sondern giebt ein Filtrat, das beim Erkalten grosse, fast farblose Rosetten von rhombischen Blättern abscheidet, nicht von dem Quecksilberjodiddoppelsalze des Herapathits zu unterscheiden ($P_{\text{O}_2} : \infty P_{\text{O}_2}$ gef. = 126°), ob damit identisch oder isomorph, lässt sich nur durch Analyse entscheiden, denn da die Acidperjodide trotz ihrer verschiedenen Zusammensetzung isomorph sind, wäre dasselbe wohl auch für ihre Quecksilberdoppelsalze denkbar. — Das Thalliumjodiddoppelsalz krystallisiert bei spontanem Verdunsten der weingeistigen Lösung in mehrere Cm. langen, zinnoberrothen Nadeln, die beim Liegen matt werden.



Diese Verbindung wird gebildet: 1) wenn man eine heiße, weingeistige Herapathitlösung mit reichlich Jodtinctur versetzt, etwas mit Wasser verdünnt und das Gemisch längere Zeit hinstellt. Sie entsteht daher fast immer, wenn man die Mutterlauge vom 3ten Chininperjodidsulfat (1. Bildungsweise) mit Jodtinctur versetzt und die Flüssigkeit stehen lässt. — 2) Auch aus den berechneten Mengen neutralem schwefelsaurem Chinin und Jodwasserstoff oder aus der heißen weingeistigen Lösung der vorhergehenden Verbindung erhält man bei reichlichem Zusatz von Jodtinctur dieselbe Verbindung. — 3) Endlich wird sie aus heißer, weingeistiger Lösung des neutralen schwefelsauren Chinins durch überschüssige Jodtinctur und Stehen gebildet.

Immer muss die Krystallbildung bei niedriger Temperatur stattfinden, folglich in so wenig concentrirten Lösungen, dass die Verbindung nicht schon in der heißen Flüssigkeit abgeschieden wird; sonst bilden sich leicht

schwarze, theerähnliche Produkte. Die Krystalle sind mit möglichst schwachem Weingeist zu waschen, sonst werden sie matt.

Diese Verbindung bildet diamantglänzende, schwarze Nadeln und Blätter mit grünlichem Reflex. Mit etwas zu starkem Weingeist gewaschen, zeigen sie öfters röthlichen Bronzeglanz, etwa wie übermangansaures Kali. Häufig bilden sie über 5 Cm. lange, sprüde Nadeln. Sowohl Nadeln wie Blätter sind oftmals rectangulär, fast eben so häufig kommt jedoch die rhombische Combination $\text{Poo} \cdot \infty \text{Poo}$ vor. $\text{Poo} : \infty \text{Poo}$ gef. = $109,5^\circ$ (9 Messungen an 2 dünneren Blättern, mit brauner bis braungelber Farbe durchscheinend) und 109° (8 Messungen an 8 ganz undurchsichtigen, langen Nadeln). Optisches Verhalten: $\pm \infty \text{Poo}$ dunkler braun bis undurchsichtig, + heller braun.

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

	Rechn.	1.	2.	3.
C	28,79	28,85	—	—
H	2,57	2,74	—	—
SO_3	8,97	4,08	4,14	—
J	62,92	62,71	62,49	63,00
Freieres Jod	50,85	—	50,10	—

Die rationelle Formel ist daher:



Das Salz lässt sich nicht umkristalliren. Es löst sich zwar in siedendem Weingeist, jedoch sehr schwer vollständig. Beim Erkalten scheidet sich aber eine andere, nicht genauer untersuchte Verbindung als schwarzes kry stallinisches Pulver ab, das unter dem Mikroskop als Rosetten sehr kleiner, rhombischer, das polarisierte Licht stark absorbirender Blätter, der unten unter No. 2 beschriebenen Verbindung sehr ähnlich, erscheint, aber bei längerem Stehen unter der Mutterlauge sich wieder in die ursprüngliche Verbindung zu verwandeln scheint. Dieses Chininperjodidsulfat färbt kaum kalten Aether oder Chloroform, selbst beim Kochen erscheint der Aether nur ganz schwach

258 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

braungelb, das Chloroform schwach rosa. Gegen Schwefelkohlenstoff verhält es sich wie gegen Chloroform, jedoch ist die Färbung eine wenig intensive. Beim Schütteln mit Quecksilber und Weingeist unter schwachem Erwärmen bildet sich reichlich Quecksilberjodür. Das Filtrat setzt beim Stehen weissgelbe Warzen eines höchst undeutlich krystallisirenden Quecksilberjodiddoppelsalzes ab.

Ausser den jetzt beschriebenen zwei Reihen von Chiniperjodidsulfaten

4 Ch, 8 SH₂O₄, 2 HJ, J_n
und 2 Ch, SH₂O₄, 2 HJ, J_n

scheint eine dritte zu existiren, nämlich:

3 Ch, 2 SH₂O₄, 2 HJ, J_n.

Die hierzu gehörenden Verbindungen habe ich aber nicht so genau untersuchen können wie erwünscht, weil es trotz zahlloser Versuche mir nicht gelang Bedingungen aufzufinden, welche diese übrigens wohl charakterisierten Verbindungen in völlig ungemischtem Zustande liefern, so dass die Analysen weder unter sich, noch mit den Formeln, die mir wahrscheinlich scheinen, so gut übereinstimmen, dass ich letztere als zuverlässig betrachten darf. Jedoch will ich hier meine Beobachtungen, so unvollkommen sie auch sind, mittheilen, weil sie möglicher Weise späteren Beobachtern nützlich sein können.

No. 1. 3 C₂₀H₂₁N₂O₂, 2 H₂SO₄, 2 HJ, J₃? — Bei Umkrystallisation der folgenden Verbindung entsteht ein fast schwarzes Perjodidsulfat. Da sowohl dieses wie die folgende Verbindung in Weingeist sehr schwer löslich ist, ist hierzu eine sehr grosse Menge Weingeist nötig. Unter dem Mikroskop erscheint diese Verbindung (No. 1) als Rosetten äusserst feiner Nadeln; diese sind durchscheinend blau, was sich jedoch nur in sehr dünnen Schichten beobachten lässt. Die schwarzen Rosetten scheinen daher mit einem blauen Rande umgeben. Auch durch mechanische

Zertheilung der Krystalle, z. B. beim Reiben mit einem Glasstabe, zeigen die Gefässwände blaue Streifen. Die Verbindung löst sich weder in Aether, noch in Chloroform, auch Schwefelkohlenstoff wird davon kaum sichtbar gefärbt.

Die neben Vitriolöl getrocknete Verbindung hielt:

	Rechn.	a.	b.	c.	d.
SO ₃	8,86	8,95	8,50	—	9,05
J	84,63	84,67	86,28	86,45	—
Freies Jod	21,11	21,80	22,20	—	22,10

No. 2. 8 C₂₀H₂₄N₂O₂, 2 SH₂O₄, 2 HJ, J₃, H₂O? —

Aus saurem schwefelsaurem Chinin in heißer weingeistiger Lösung scheiden sich bei Zusatz von sehr verschiedenen Mengen Jodtinctur bei langsamem Erkalten höchst undeutliche, olivengraue, in Masse und neben Vitriolöl getrocknet fast schwarze Rosetten von nur an der äussersten Spitze durchsichtigen Blättchen ab. Sie polarisiren sehr kräftig: \wedge \parallel m n braungelb, + undurchsichtig. Kalter

Aether wird durch Schütteln mit diesen Krystallen ganz schwach, Schwefelkohlenstoff ziemlich stark, Chloroform fast nicht sichtbar gefärbt. Beim Umkristallisiren aus siedendem Weinsteint wird die vorhergehende Verbindung gebildet. Mit Quecksilber entsteht Quecksilberjodür, das Filtrat setzt beim Erkalten ein amorphes Quecksilberjodiddoppelsalz ab. Zur Analyse diente das neben Vitriolöl getrocknete Perjodidsulfat.

	Rechn.	1.	1.	2.	3.	4.
C	84,67	84,85	—	—	—	—
H	8,85	8,89	—	—	—	—
SO ₃	7,70	7,91	7,91	—	—	8,84
J	42,80	42,10	—	43,42	48,86	42,41
H ₂ O	0,87	0,97	—	—	—	—
Freies Jod	30,57	29,00	—	—	—	30,80

(1) war aus 2 Mol. neutralem schwefelsaurem Chinin, 8 Mol. Schwefelsäure und 8 At. Jod, (2) aus 1 Mol. neutralem schwefelsaurem Chinin, 4 Mol. Schwefelsäure und 6 At. Jod, (3) aus saurem schwefelsaurem Chinin mit ziem-

260 Jürgensen: Ueber den sogenannten Herapathit
lich reichlichem Jodüberschuss, (4) aus 1 Mol. neutralem
schwefelsaurem Chinin, 3 Mol. Schwefelsäure und 6 At. Jod
dargestellt.

No. 3. $3C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2SH_2O_4$, $2HJ$, J_6 ? — Diese Verbindung erhielt ich nur einmal in völlig reinem Zustande, nämlich aus 1 Mol. neutralem schwefelsaurem Chinin (= 8,7 Grm.), 2 Mol. normaler Schwefelsäure und 200 Ccm. alter Jodtinctur, die 16,8 Grm. freies Jod enthielt. Wie viel Jodwasserstoff (vergl. oben) sie hielt, ist mir leider unbekannt geblieben, da ich erst, nachdem die ganze Jodlösung verbraucht war, von der Wichtigkeit dieser Bestimmung überzeugt wurde. Alle Versuche, die Verbindung mittelst frisch bereiteter Jodtinctur darzustellen, sind fehlgeschlagen. Bei jenem Versuche wurde das Chininsalz und die Schwefelsäure mit 400 Ccm. Weingeist von 92° T., jedoch nicht bis zum Sieden erwärmt und dann zu der ebenfalls erwärmten Jodlösung gesetzt. Beim Erkalten erhielt ich eine reichliche Menge olivengrüne, metallglänzende spitze Nadeln, dadurch leicht erkennbar, dass sie das Licht entgegengesetzt vom Herapathit polarisieren (Poo hell braungelb, + undurchsichtig). In unreinem Zustande, mit 8tem und 4tem Chininperjodidsulfat gemischt, werden sie sehr leicht erhalten. Die Verunreinigungen erkennt man sogleich unter dem Mikroskop, und schon ohne solches sieht man gewöhnlich, dass die Verbindung nicht homogen ist. Die Nadeln zeigen die Combination Poo . $\text{oo}\overline{\text{Poo}}$ und sehr häufig eine Form, die $5\overline{\text{Poo}}$ zu sein scheint. $\text{Poo} : \text{oo}\overline{\text{Poo}}$ gef. = 121° bis 121,5°, $5\overline{\text{Poo}} : \text{oo}\overline{\text{Poo}}$ gef. = 161 bis 162°, $5\overline{\text{Poo}} : 5\overline{\text{Poo}}$ gef. = 36 bis 37°. Werden daher die Krystalle so gestellt, dass ihr optisches Verhalten mit dem des Herapathits und des 7ten Chininperjodidsulfats analog wird, so scheinen sie mit beiden Verbindungen isomorph.

Diese Verbind.
hat nämlich $\text{Poo} : \overline{\text{Poo}} = 117,5^{\circ}$ und $5\overline{\text{Poo}} : 5\overline{\text{Poo}} = 36,5^{\circ}$
Herapathit u. 7. Chininper.
hat $\text{Poo} : \text{Poo} = 64,0^{\circ}$ jodidsulfat hat $\overline{\text{Poo}} : \overline{\text{Poo}} = 142,0^{\circ}$
 $181,5^{\circ}$ $178,5^{\circ}$

Die Nadeln hielten, neben Vitriolöl getrocknet:

	Rechn.	Gefunden.	
SO ₃	6,56	6,55	6,64
J	52,05	52,88	—
Freies Jod	41,72	42,92	—

Sie färben Aether schwach bräunlich. Schwefelkohlenstoff ziemlich stark, Chloroform schwach, jedoch unverkennbar roth. Sie lösen sich schwer in kaltem, weit leichter in heissem Weingeist, lässt sich aber daraus nicht unverändert umkristallisiren. Man erhält nämlich so Kristalle vom 3ten Chininperjodidsulfat mit den bekannten Winkeln, optischem Verhalten und einem Gehalt an freiem Jod von 29,0 Proc. (Rechn. 28,82). Ausserdem gab das so erhaltene 3te Chininperjodid beim Umkristallisiren aus heissem Weingeist das 2te, olivengraue, mit allen Eigenschaften dieser Verbindung. — Die Nadeln liefern beim Schütteln mit heissem Weingeist und Quecksilber Quecksilberjodür und ein weisses, doppelbrechendes Quecksilberjodiddoppel-salz in flachen Nadeln von derselben Form, wie das aus Herapathit gebildete ($\overline{\text{Poo}} : \overline{\text{Poo}}$ gef. = 109%).

B. Methylchininverbindungen.

1tes Methylchininperjodidsulfat.



Diese Verbindung wird aus Jodmethylchinin und Schwefelsäure in theoretischer Menge und nicht ganz hinreichendem Jod (etwa $\frac{4}{5}$ der berechneten Menge, sonst entsteht leicht die folgende Verbindung) in weingeistiger Lösung bei einer Temperatur von etwa 60° gebildet. Bei langsamem Erkalten scheiden sich Gruppen von oft mehreren Cm. langen, rothbraunen Nadeln ab. Das optische Verhalten ist: || der Längsaxe dunkelbraun bis undurchsichtig, + gelb bis hellbraungelb, je nach der Dicke der Nadeln. Die neben Vitriolöl getrocknete Verbindung hält:

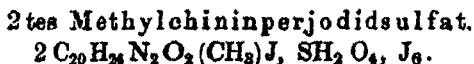
	Rechn.	Gefunden.
SO ₃	5,20	5,34
J	49,55	49,38
Freies Jod	33,03	33,10

Die rationelle Formel ist daher:



Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Weingeist, nicht in kaltem oder siedendem Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Beim Erkalten der heissen weingeistigen Lösung krystallisiert sie grossentheils unverändert. Jedoch finden sich fast immer einige Blätter der folgenden Verbindung gleichzeitig abgeschieden.

Beim Schütteln der weingeistigen Lösung mit Quecksilber entsteht keine Spur Quecksilberjodür. Das farblose Filtrat giebt bei langsamem Erkalten blassgelbe, dicke, rectanguläre, schön doppelbrechende Prismen eines Quecksilberjodiddoppelsalzes, das bei nicht zur Lösung hinreichendem Weingeist unter der siedenden Flüssigkeit schmilzt. Dieses Doppelsalz bildet leicht übersättigte Lösungen. Die weingeistige Lösung, die 24 Stunden ohne Krystallbildung gestanden hat, scheidet beim Uebergießen von einem Gefüss in ein anderes reichlich Krystalle ab. — Das Thalliumjodiddoppelsalz, wie gewöhnlich erhalten, krystallisiert beim Erkalten in schönen, orangegelben, diamantglänzenden, rectangulären oder quadratischen Tafeln, deren Ecken selten durch eine Form abgestumpft sind, welche unter Voraussetzung des quadratischen Systems, $\infty\text{P}\infty$ ist ($\infty\text{P} : \infty\text{P}\infty$ gef. = 133 bis 134°). Die Krystalle sind doppelbrechend und absorbiren, merkwürdig genug, das polarisierte Licht: || ∞P orange, + hellgelb.



Dieses Salz entsteht 1) in geringer Menge beim Umkrystallisiren des vorhergehenden, 2) leicht beim Umkrystallisiren der zwei folgenden. 3) Am einfachsten wird es aus

der berechneten Menge Jodmethylchinin, Schwefelsäure und Jod bei langsamem Erkalten der siedenden weingeistigen Lösung erhalten. Am besten wendet man einen kleinen Jodüberschuss (etwa $\frac{1}{5}$ der berechneten) an, um ganz die Bildung der vorhergehenden Verbindung zu verhindern. So wird das Salz in sehr schönen, mehrere Cm. langen, braunen, diamantglänzenden Blättern erhalten. 4) Bei mehrmonatlichem Stehen der vorhergehenden Verbindung unter der sauren Mutterlauge bei begrenztem Luftzutritt bilden sich ungemein schöne, schwarze, glänzende, recht wohl ausgebildete Prismen von derselben Zusammensetzung wie obige Blätter. Dieselben hat Herr Dr. Topsoë freundlichst krystallographisch untersuchen wollen¹⁾. 5) Auch beim Stehen der folgenden Verbindung unter der Mutterlauge bildet sich sehr bald die hier erwähnte. — Neben Vitriolöl getrocknet, hält das Salz:

	Rechn.	2.	3.	4.
SO ₃	4,48	—	4,59	4,67
J	56,70	56,58	56,80	56,66

1 Mol. der Verbindung löste 2,98 Mol. Thalliumjodür (Rechn. B). Die rationelle Formel ist daher:



Das Salz löst sich ziemlich schwer, selbst im kochendem Weingeist. Die Lösung giebt mit Quecksilber nicht wenig Quecksilberjodür. Das Filtrat setzt ein Quecksilberjodiddoppelsalz ab, anscheinend in jeder Beziehung mit dem, welches die vorhergehende Verbindung bildet, identisch. Auch die Thalliumjodiddoppelsalze scheinen identisch. Das Perjodidsulfat färbt nicht kalten oder siedenden Aether oder Chloroform, selbst kochender Schwefelkohlenstoff wird kaum sichtbar gefärbt.

3tes Methylchininperjodidsulfat.



1) Erwärmst man eine weingeistige Lösung des 1. Methylchininperjodidsulfats auf 60° und versetzt sie mit einer

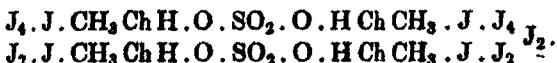
¹⁾ Wien. Akad. Ber. 78, 2. Abth. S. 88.

weingeistigen Lösung von 4 At. Jod von derselben Temperatur, so scheiden sich nach kurzem Stehen reichlich glänzende, fast schwarze Blätter ab, welche noch vor dem Erkalten der Lösung abzufiltriren und mit lauwarmem Weingeist von etwa 60° T. zu waschen sind. Beim Stehen unter der Mutterlauge gehen sie theilweise in die vorhergehende Verbindung über, nach ein paar Tagen ist die Umwandlung fast vollständig, und hat man bei der Darstellung bis zum Sieden oder fast bis zum Sieden erwärmt, so wird auch nicht 3tes, sondern nur oder doch hauptsächlich 2tes Methylchininperjodidsulfat erhalten. Nach Auswaschen und Pressen zwischen Papier aber lassen sich die Krystalle neben Vitriolöl ohne wesentliche Veränderung trocknen, nur werden sie anscheinend auf mannichfache Weise gesprengt und zerklüftet. — 2) Auch aus den berechneten Mengen Jodmethylchinin, Schwefelsäure und Jod in weingeistiger Lösung lässt sich die Verbindung bei etwa 60° darstellen.

Frisch dargestellt bildet dieses Salz oblonge, 6seitige, aller Wahrscheinlichkeit nach rhombische Tafeln, von 0P:Poo begrenzt. Häufig sind sie aber gebrochen, gespalten und höchst unregelmässig ausgebildet. 0P:Poo gef. = 108,5° (8 Messungen an 4 Krystallen), Poo:Poo gef. = 35,5° (5 Messungen an 8 Krystallen). Optisches Verhalten: || 0P klar und schön braun, + undurchsichtig. Analysen des neben Vitriolöl getrockneten Salzes ergaben:

	Rechn.	1.	2.
SO ₃	4,17	4,27	4,24
J	59,56	59,88	59,68
Freieres Jod	46,93	—	46,00

Rationelle Formel:



Die Verbindung löst sich schwer selbst in siedendem Weingeist und kaum ohne Zersetzung, wenigstens kry stallisiert aus der Lösung das vorhergehende Perjodidsulfat. Quecksilber bildet Quecksilberjodür und ein Quecksilber-

jodiddoppelsalz, das eben so wie das Thalliumjodidsalz mit den entsprechenden Verbindungen der zwei vorhergehenden Salze identisch zu sein scheint. Das Perjodidsulfat färbt Aether bräunlich, jedoch auch beim Sieden nur schwach, Chloroform wird schwach röthlich, erheblich dunkler beim Kochen, Schwefelkohlenstoff wird schon in der Kälte stark geröthet.

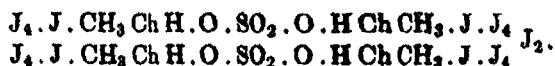
4 tes Methylchininperjodidsulfat.



1) Versetzt man die heisse, weingeistige Lösung des ersten Gliedes dieser Reihe mit sehr überschüssiger kalter Jodtinctur, so scheidet sich beim Stehen der lauwarmen Auflösung eine reichliche Menge langer, dünner, fast schwarzer Nadeln von grünlich metallischem Glanz aus. Sie werden mit Weingeist von 55 bis 60° T. gewaschen, bis dieser fast farblos durchläuft. — 2) Auch aus 2 Mol. Jodmethylchinin, 1 Mol. Schwefelsäure und wenigstens 12 At. Jod in nicht zu heisser weingeistiger Lösung erhält man dieselbe Verbindung. Wird nicht der genannte Jodüberschuss verwendet, so hält das Salz wechselnde Mengen der nächstvorhergehenden Verbindung beigemischt, was leicht unter dem Mikroskop erkannt wird. — Die Nadeln sind gewöhnlich rechtwinklig, seltener schief, abgeschnitten, in letzterem Falle sind jedoch die Winkel wegen der geringen Dicke der Nadeln kaum mit einiger Genauigkeit zu messen. Optisches Verhalten der dünnen Nadeln: [der Längsaxe undurchsichtig, + braun; die dickeren sind ganz undurchsichtig. Neben Vitriolöl getrocknet hält das Salz:

	Rechn.	1a.	1b.	2.
SO ₃	8,68	8,64	—	8,64
J	64,29	64,29	64,40	64,08
Freieres Jod	52,60	—	52,20	—

Rationelle Formel:



Auch in siedendem Weingeist löst sich die Verbindung nur schwer: Beim Erkalten scheidet sich das 2te Perjodid dieser Reihe ab. 4tes Methylchininperjodidsulfat färbt Aether bräunlich, Chloroform wird in der Kälte sehr schwach, beim Sieden stärker geröthet. Schwefelkohlenstoff wird schon in der Kälte stark, beim Erwärmen noch dunkler geröthet. Bei sehr häufig wiederholtem Behandeln mit kaltem Schwefelkohlenstoff, so lange dieser sich färbte (schliesslich standen die Krystalle unter Schwefelkohlenstoff einen ganzen Monat) bildete sich, sonderbar genug, nicht das sonst so constante 2te Methylchininperjodidsulfat, sondern das erste Glied der Reihe, und die gebildeten rothbraunen Nadeln erschienen blank und glänzend (gef. 49,68 Proc. Jod, 38,1 freieres Jod; Rechn. 49,55 und 38,03).

Es gelang mir nicht, Verbindungen von 4 Mol. Methylchinin auf 3 Mol. Schwefelsäure, wie sie in der Chininreihe so häufig auftreten, darzustellen. Dies hat ohne Zweifel darin seinen Grund, dass die Methylchiningeruppe unsymmetrisch, die Chiningeruppe dagegen symmetrisch gebaut ist.

Ich habe mit Methylchinin gearbeitet, weil dies etwas leichter zugänglich als Aethylchinin ist. Jedoch scheint es mir keinem Zweifel zu unterliegen, dass die analogen Verbindungen in der Aethylreihe sich wiederfinden werden. Es scheint wahrscheinlich, dass die von Herapath in der Aethylreihe beobachteten metallisch grünen, fast undurchsichtigen Nadeln meiner 4ter Methylchininverbindung, dass sein optisches Salz meinem 8ten Methylchininperjodidsulfat, und dass die dunkelbraunen bis orangerothen Blätter, welche Herapath durch Umkristallisation des optischen Salzes erhielt, meinem 2ten Methylchininsalz, das ganz ähnlich dargestellt werden kann, entsprechen.

C. Chininmethylchininverbindung.

In der Hoffnung, einen Herapathit darstellen zu können, in welchem der Jodwasserstoff durch Methylchinin

substituiert wäre, habe ich die berechneten Mengen Jod-methylechinin, schwefelsaures Chinin, Schwefelsäure und Jod in heißer, weingeistiger Lösung vermischt. Es bildete sich indessen so kein Herapathit, sondern eine andere Verbindung derselben Gruppe, und welche in der That sowohl Chinin als Methylchinin hält, nämlich eine Verbindung von Herapathit und 1ten Methylchiniperjodidsulfat zu gleichen Molekülen mit $2\text{ H}_2\text{O}$.¹⁾

Diese Verbindung krystallisiert in undeutlichen, dunkel-chokoladenbraunen Warzen, welche unter dem Mikroskop aus äußerst feinen, in Masse carmoisinrothen, verfilzten Haaren bestehend erscheinen. Gepresst und neben Vitriolöl getrocknet ist die Verbindung olivengrün, gepulvert dunkel-olivengrau und hält:

	Rechn.	a.	b.
C	87,29	87,10	—
H	4,17	4,14	—
SO ₃	8,14	8,15	8,24
J	88,80	88,63	88,65
Freieres Jod	25,86	25,86	—
H ₂ O	0,92	0,90	0,91

Das Wasser entweicht bei 100°. Bei spontanem Verdunsten der längere Zeit getrockneten weingeistigen Lösung krystallisiert ein Gemenge von metallisch grünen Blättchen und rothbraunen Nadeln, deutlich genug Herapathit und 1tes Methylchiniperjodidsulfat.

Die Verbindung ist schwer in kaltem, leichter in heißem Weingeist löslich. Sie färbt nicht Aether, Schwefel-

¹⁾ Aus der heißen Lösung des 1ten Methylchiniperjodidsulfats und 2 Mol. sauren schwefelsauren Chinins ($\text{CH SH}_2\text{O}_4$) setzt sich zwar ein Theil herapathitähnlicher Krystalle ab, beim Erkalten aber zugleich obiges Salz. Werden dagegen 6 Mol. sauren schwefelsauren Chinins angewendet, nebst einem kleinen Ueberschusse von Schwefelsäure, so erhält man nur metallisch grüne Blätter von der Farbnuance, Form und Zusammensetzung des Herapathits; es ist mir aber nicht gelungen, in diesen Krystallen Methylchinin neben Chinin nachzuweisen — die Sache ist nicht ohne Schwierigkeit — und der quantitative Unterschied des Herapathits und eines solchen Methylherapathits ist zu gering, um zuverlässige Schlussfolgerungen zuzulassen.

kohlenstoff oder Chloroform. Quecksilber liefert mit der weingeistigen Lösung geschüttelt kein Quecksilberjodür, sondern ein fast weisses Quecksilberjodiddoppelsalz, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist löslich, bei langsamem Erkalten in Warzen oder stilbitähnlichen Gruppen feiner Nadeln krystallisirend. Das Thalliumjodiddoppelsalz krystallisiert in höchst unregelmässig ausgebildeten, häufig mannigfach gebrochenen und zusammengewachsenen Blättern.

Kopenhagen, Polytechnische Lehranstalt,

August 1876.

(Wird fortgesetzt.)

Zeichen der Zeit;

von

H. Kolbe.

I.

Schon öfter habe ich auf die Thatssache hingewiesen und es beklagt, dass die chemische Naturforschung in Deutschland im Rückgange begriffen ist, dass an Stelle exakter Forschung mehr und mehr vage naturphilosophische Speculation und inhaltsloser Schematismus tritt, und dass in betrübender Weise Klarheit der Gedanken und zugleich des Ausdrucks in den chemischen Abhandlungen immer mehr vermisst wird.

Ich stehe nicht an, uns das schlimme Prognostikon zu stellen, dass, wenn wir auf der abschüssigen Bahn, auf welche die Chemie in Deutschland seit einigen Jahren gerathen ist, nicht inne halten, und nicht bald umkehren, sich am Ende des Jahrhunderts wiederholen wird, was wir zu Anfang desselben erlebten, dass nämlich die, welche sich zu Chemikern ausbilden wollen, wie einst Rose, Runge, Mitscherlich, Liebig u. A., nach Paris gehen

müssen, weil in Deutschland, statt Chemie, chemische Naturphilosophie gelehrt wird.

Wem diese Besorgniß übertrieben scheint, der möge die deutschen und französischen chemischen Zeitschriften der letzten Jahre aufmerksam durchgehen. Man findet in letzteren neuerdings nicht nur wieder manche interessante chemische Leistung, sondern neben den schon bekannten französischen Chemikern manche neue Namen junger Autoren, ein Beweis, dass das Studium der Chemie in Frankreich trotz der ärmlichen wissenschaftlichen Hülfsmittel nach längerem Stagniren anfängt wieder cultivirt zu werden.

Was hier aber am schwersten wiegt, ist die Wahrnehmung, dass die französischen Chemiker, die älteren wie die jüngeren, mit wenigen Ausnahmen, sich ein offenes Auge und unbefangenen Sinn für die Aufgaben der exacten chemischen Forschung bewahren, und den modernen naturphilosophischen Speculationen über Lagerung und Verketzung der Atome, über die chemischen Valenzen derselben u. a. m., womit in Deutschland die grosse Mehrzahl der Chemiker jetzt Zeit und Kraft unnütz vergeudet, sich eben so fern halten, ihnen eben so wenig Geschmack abgewinnen, wie vor 60 Jahren die französischen Naturforscher von der deutschen Metaphysik und Naturphilosophie keine Notiz nahmen.

Wenn es den Franzosen gelingt, sich der Fesseln der den Naturwissenschaften feindlichen päpstlichen Hierarchie und des Jesuitismus zu erwöhnen, welche dort unter einer schwächlichen Regierung jetzt Staat und Wissenschaft bedrohen, und wenn wir fortfahren, statt exacter chemischer Forschung Naturphilosophie zu cultiviren, so werden wir auf dem Gebiete der Chemie von jenen bald wieder überflügelt sein.

Man darf mich darum nicht französischer Sympathien noch der Herabsetzung deutscher Wissenschaft beschuldigen, auch dann nicht, wenn ich weiter die Besorgniß ausspreche, die ich wirklich habe, dass unsere Leistungen auf dem Gebiete der Naturforschung dieselbe Signatur

erhalten, wie manche unserer industriellen Leistungen: „billig und schlecht“. — Denn billig und fadscheinig genug sind schon jetzt die Erzeugnisse unserer modernen chemischen Metaphysik.

Als eine der Ursachen jenes Niedergangs der Chemie bei uns habe ich schon in früheren Auslassungen über diesen Gegenstand den Mangel an allgemeiner Bildung bei einer grossen Zahl der jüngeren Chemiker, wozu sich meist noch einseitige, blos auf die organische Chemie beschränkte Ausbildung gesellt, und die ungentigende Qualification einer nicht geringen Zahl unserer chemischen Docenten bezeichnet.

Nachdem ich für die Richtigkeit dieser letzten Behauptung in meinem Bd. 12,* S. 426 ff. dieses Journals veröffentlichten Aufsatz „zur Verständigung“ einen eclatanten Beweis beigebracht habe, ist mir von mehreren Seiten eingewendet worden, man dürfe aus einem vereinzelten Falle, so schlimmer Art derselbe auch sei, keinen allgemeinen Schluss ziehen. Ich werde zeigen, dass die Elaborate Hübner's nicht isolirt dastehen.

In einer kürzlich in den Annalen der Chemie Bd. 181, S. 265 ff. über aromatische Phosphorverbindungen veröffentlichten Abhandlung, deren rein experimenteller Theil ganz schätzenswerthe Thatsachen bringt, wird die chemische Welt belehrt, dass das System der organischen Chemie (welches System der Autor im Sitne hat, ist nicht gesagt) ein nahezu vollendetes ist, dass es einem reich gegliederten Bau gleicht, welcher beinahe vollendet dasteht, und bei welchem man in den nicht ausgebaute[n] Theilen doch den Styl sofort erkennt, in welchem diese ausgeführt werden müssen, dass dagegen das System der anorganischen Chemie ein in den primitivsten Anfangszuständen befindliches ist, dass wir in der anorganischen Chemie erst die Rudimente eines einheitlichen Systems sehen.

Der Verfasser leitet jene unbegreiflichen Sätze mit

den Worten ein: „Wenn wir einen Blick auf das System der anorganischen und der organischen Chemie werfen, so bemerken wir, dass ff.“

Ich habe der Aufforderung des Verfassers gemäss auf die anorganische und organische Chemie, auch auf die Classificationssysteme derselben einen Blick geworfen, ich habe noch mehr gethan, ich habe das ganze chemische Lehrgebäude, in welchem ich schon einiger Maassen orientirt zu sein vermeine, im Geiste aufmerksam durchschritten, aber absolut Nichts von dem bemerkt, was der Autor wahrgenommen haben will.

Es giebt gegenwärtig nicht Wenige, deren chemische Kenntnisse und Erfahrungen sich fast ausschliesslich auf die organische Chemie und hier wiederum hauptsächlich auf die aromatischen Verbindungen beschränken, und welche in Folge ihrer einseitigen chemischen Bildung von Kekulé's Hypothese der Lagerung und Verkettung der Kohlenstoffatome im Benzol und dessen Derivaten in dem Grade befriedigt sind, dass sie diesen Theil des chemischen Lehrgebäudes für beinahe vollendet halten, und da sie allenfalls noch von den Verbindungen der sog. fetten Reihe Kenntniss haben, damit die organische Chemie überhaupt für beinahe vollkommen ausgebaut erachten.

Dass Zucker, Stärke, Dextrin, Cellulose und die Glucoside, dass die Pflanzenalkalioide, Indigo, Terpentinöl und andere ähnliche Stoffe, dass Albumin, Casein, Fibrin, die Gallensäuren, die Harnsäure und viele andere, auch zu den organischen Verbindungen gehören, dass wir uns über die chemische Constitution dieser wichtigsten Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers fast durchweg in völliger Unkenntniss befinden, das kümmert jene wenig; oder sollte der Schreiber jenes Satzes an diesen noch wenig oder gar nicht ausgebauten Theilen der organischen Chemie wirklich schon den Baustyl erkannt haben?

Wir sehen, sagt derselbe, in der anorganischen Chemie erst die Rudimente eines einheitlichen Systems, und dass das System der anorganischen Chemie sich in den primi-

tivsten Anfangszuständen befindet. — Es ist durchaus unverständlich und mir unfasslich, was der Verfasser hiermit sagen will. — Ich weiss, Berzelius' Principien sind den modernen Chemikern ein längst überwundener Standpunkt, aber ich will denselben doch einen Satz in's Gedächtniss bringen, und hier citiren, was Berzelius vor 30 Jahren ausgesprochen hat, den Grundsatz, welchem er bei allen seinen Untersuchungen unveränderlich treu geblieben ist. Derselbe findet sich im vierten Bande seines grossen Lehrbuchs (1847) fünfte Auflage, S. 33, und lautet:

„Ich wiederhole, dass die Anwendung dessen, „was über die Verbindungsweise der Grundstoffe in „der unorganischen Natur bekannt ist und noch be- „kannt werden wird, zur Beurtheilung ihrer Verbin- „dungen in der organischen Natur der Leitfaden ist, „durch welchen wir hoffen können, zu richtigen und „mit einander übereinstimmenden Vorstellungen von „der Zusammensetzungswise derjenigen Körper zu „gelangen, welche unter dem Einflusse der Lebens- „processe hervorgebracht werden, so wie auch der- „jenigen, welche durch die Verwandlungen dieser „Körper auf chemischem Wege entstehen.“

Dieser Satz hat heute noch vollste Gültigkeit, und wird sie immer behalten. Er enthält ein vernichtendes Urtheil über den wissenschaftlichen Standpunkt desjenigen, welchem das System der anorganischen Chemie in den primitivsten Anfangszuständen befindlich, demungeachtet aber das System der organischen Chemie als ein beinahe vollendetes Bau erscheint,

Dazu will es fast scheinen, als bestehe für den Verfasser die Hauptaufgabe der Chemie darin, ihr Material, ähnlich wie früher die descriptiven Naturwissenschaften, nach gewissen Merkmalen zu classificiren und zu rubri- ciren.

Einen ferneren Beweis von seinem wissenschaftlichen Standpunkt gibt derselbe durch die Aeusserung der An-

sicht, „dass die organische Chemie im Grunde genommen nur ein einziges Element und die Verkettung der Atome desselben behandelt, dass alle übrigen Elemente für die Systematik (wieder Systematik!) in den Hintergrund treten, wenigstens so weit die Systematik in der organischen Chemie eine vollendete ist“.

So schwer es ist, diese Worte zu verstehen, die doch gewiss einen Sinn haben sollen, so geht wenigstens das Eine deutlich daraus hervor, dass der Autor das Arsen in den Kakodylverbindungen, den Stickstoff im Anilin und den Pflanzenalkaloiden, den Stickstoff und Schwefel im Taurin, den Phosphor im Triäthylphosphin und in den von ihm selbst untersuchten aromatischen Phosphorverbindungen u. s. f. für nebенständliche Elemente hält. — Welche Verwirrung und Verirrung der Vorstellungen!

In der Abhandlung steht weiter: „Es ist bei der Systematik der anorganischen Chemie zweierlei zu leisten: erstens ein System der Elemente und zweitens ein System der Verbindungen der einzelnen Elemente. Die Schwäche aller Systeme der anorganischen Chemie liegt eigentlich nur in dem ersten Theile, während der zweite verhältnismässig viel vollkommner ist. Die organische Chemie hat es leicht, bei ihr giebt es eben nur den zweiten Theil.“ — Also: Bei der Systematik ist ein System zu leisten u. s. f. — Welch' schülerhaft ungebildete Sprache!

Wir lernen ferner, „dass es wohl eine der grössten Aufgaben der Chemie ist, die chemischen Eigenschaften der Elemente festzustellen und aus diesen die möglichen Verbindungen und die Eigenschaften der letzteren voraus zu bestimmen“ (metaphysische Idee!). „Vorläufig ist aber nur der umgekehrte Weg möglich, d. h. wir können die chemischen Eigenschaften der Elemente nur aus dem Studium der Verbindungen dieser Elemente erfahren“ (exacte naturwissenschaftliche Methode).

Der Verfasser scheint zu meinen, dass, wie der Harnbeschauer aus dem Aussehen des Harns die Natur und den Verlauf der Krankheiten diagnosticirt, so der Chemiker dahin gelangen müsse, durch Beschauen der Elemente die möglichen Verbindungen und deren Eigenschaften voraus zu bestimmen! —

„Aus der chemischen Formel der Verbindungen, heisst es weiter, geht zunächst die Valenz der Elemente hervor und diese ergiebt sich dann (?) ziemlich sicher für Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon (Vanadin, Tantal, Niob) zu 3 und 5, für Wismuth zu 3 und wahrscheinlich auch zu 5.“

Also um die Valenz der Elemente zu finden, schreibt man die Formeln ihrer Verbindungen; hat man das gethan, dann ergiebt sich die Valenz, z. B. des Stickstoffs zu 3 und 5. — Wie kommt man aber zu den Formeln?¹⁾ —

Ich bin überzeugt, dass der Verfasser etwas ganz Anderes hat sagen wollen, als jener Satz ausspricht. Er vermag aber seine unklaren Vorstellungen eben nicht klar auszudrücken, wofür auch folgender Satz einen weiteren Beleg liefert: „Das Vanadin spielt in der Stickstoffreihe eine ähnliche Rolle, wie das Molybdän in der Sauerstoffreihe.“

Auch in sachlicher Hinsicht documentirt der Verfasser auffallende Unbekanntschaft mit bekannten Dingen. Seite 316 und 318 der Abhandlung erörtert er die längst abgeschlossene Frage über die Constitution der phosphorigen Säure wie folgt: „Mit wo möglich noch grösserer Bestimmtheit lässt sich nun anderseits nachweisen, dass auch in der phosphorigen Säure nicht aller Wasserstoff mit Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden ist“ ff. — „..... Dadurch ist definitiv entschieden, so weit eine solche Entscheidung

¹⁾ Wie erhält man eine Kanone? Man nimmt ein Loch und giesst Metall herum. — Wie kommt man aber zu dem Loch? —

überhaupt durch chemischen Umsatz (?) geführt werden kann, dass die phosphorige Säure kein Trihydroxyderivat $P(OH)_3$ des Phosphors¹⁾ ist, (dass) vielmehr ein Sauerstoffatom derselben ein anderes Verhalten zeigt, als die beiden anderen, die Constitution der Säure daher besser durch die Formel $OPH(OH)_2$ dargestellt wird."

Seit 30 Jahren, wo Wurtz seine gediegene Arbeit über die unterphosphorige und phosphorige Säure²⁾ veröffentlichte, gilt die letztere allgemein als zweibasische Säure, und, wie damals schon Wurtz ausgesprochen hat, als Phosphorsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff (= 8) durch 1 Atom Wasserstoff, oder, wie wir heute sagen würden, in welcher 1 Atom Hydroxyl durch 1 Atom Wasserstoff ersetzt ist. Dass unter Anderen auch ich die phosphorige Säure seitdem als zweibasische Säure in jenem Sinne betrachtet habe, ist aus dem 1854 erschienenen Theile meines Lehrbuchs der organischen Chemie S. 150, so wie aus verschiedenen in den Annalen der Chemie, z. B. Bd. 101, S. 261 (1857) und Bd. 113, S. 801 (1860) veröffentlichten Abhandlungen ersichtlich.

Man darf, meine ich, von einem Professor der Chemie wohl erwarten, dass ihm eine so wichtige und so allgemein bekannte Sache, wie die chemische Constitution der phosphorigen Säure, nicht unbekannt sei.

Um aber den Lesern, welchen vielleicht die Originalabhandlung nicht gleich zugängig ist, Gelegenheit zu geben, über die kritisierten Sätze selbst zu urtheilen, lasse ich hier einen wörtlichen Abdruck derselben im Zusammenhange folgen:

„Wenn wir einen Blick auf das System der anorganischen und der organischen Chemie werfen, so bemerken wir, dass dasselbe bei der letzteren ein nahezu vollendeter, bei der ersten dagegen nur ein in den primitivsten Anfangszuständen befindliches ist. Während das System

1) Phosphorige Säure, ein Derivat des Phosphors?

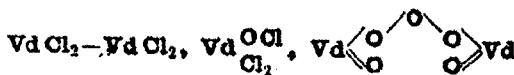
2) Ann. Chem. Pharm. 58, 62 ff.

der organischen Chemie einem reich gegliederten architektonischen Bau gleicht, welcher beinahe vollendet da steht und bei welchem man in den nicht ausgebauten Theilen doch den Styl sofort erkennt, in welchem diese ausgeführt werden müssen, sehen wir in der anorganischen Chemie erst die Rudimente eines einheitlichen Systems. Beides ist jedoch aus dem Inhalt der betreffenden Disciplinen sehr leicht erklärbar: die organische Chemie verhält sich zur anorganischen wie der specielle Fall zum allgemeinen. Die organische Chemie behandelt eben im Grunde genommen nur ein einziges Element, den Kohlenstoff und die Verkettung der Atome desselben. Alle übrigen Elemente treten für die Systematik in den Hintergrund, wenigstens soweit letztere in der organischen Chemie eine vollendete ist. Die anorganische Chemie behandelt dagegen alle übrigen Elemente. Es ist daher bei der Systematik derselben zweierlei zu leisten: erstens ein System der Elemente und zweitens ein System der Verbindungen der einzelnen Elemente. Die Schwäche aller Systeme der anorganischen Chemie liegt eigentlich nur in dem ersten Theil, während der zweite verhältnismässig viel vollkommener ist. Die organische Chemie hat es leicht, bei ihr giebt es eben nur den zweiten Theil. Eigentlich müsste die Chemie in die Gruppen zerfallen: allgemeine Chemie und Chemie der einzelnen Elemente. Die allgemeine Chemie hätte dann das System der Elemente festzustellen, die Chemie der einzelnen Elemente diese selbst und ihre Verbindungen zu beschreiben. Das System der Elemente war bis vor Kurzem nur nach Utilitätsprincipien geordnet, nicht auf eine wissenschaftliche Basis begründet. Charakteristisch für die übliche Eintheilung in Metalle und Metalloide ist schon, dass der Name Metallloid eigentlich das entgegengesetzte von dem bedeutet, was man unter einem Metallloid versteht. Die einzige konsequente und wie bis jetzt schint, die einzige mögliche Eintheilung ist das auf der Atomgrösse beruhende periodische System der Elemente von Mendeleeff und von Lothar Meyer. Dieses System vereinigt

zugleich Consequenz und Zusammenfassung aller vorher bekannten Aehnlichkeiten, so dass die als natürliche Glieder einer Familie erkannten Elemente zu einer Gruppe zusammengefasst werden.

Es ist wohl eine der grössten Aufgaben der Chemie, die chemischen Eigenschaften der Elemente festzustellen und aus diesen die möglichen Verbindungen und die Eigenschaften der letzteren voraus zu bestimmen. Vorläufig ist aber nur der umgekehrte Weg möglich, d. h. wir können die chemischen Eigenschaften der Elemente nur aus einem Studium der Verbindungen dieser Elemente erfahren. Ich habe es mir zur Aufgabe gemacht, die Elemente der Stickstoffgruppe (Stickstoff), Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth einerseits und Vanadin, Tantal, Niob anderseits, in die aromatische Reihe einzuführen, um aus den so erhaltenen zahlreichen und meistens sehr stabilen Verbindungen Rückschlüsse auf die Natur dieser Elemente machen zu können. Bevor ich jedoch zu diesem speciellen Thema übergehe, sei es mir gestattet, noch einiges Allgemeine über die genannte Reihe zu bemerken.

Aus der chemischen Formel der Verbindungen geht zunächst die Valenz der Elemente hervor und diese ergibt sich dann ziemlich sicher für Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon (Vanadin, Tantal, Niob) zu 3 und 5, für Wismuth zu 3 und wahrscheinlich auch zu 5. Ohne hier auf die oft besprochene Frage, ob die Valenz eine constante oder veränderliche sei, näher einzugehen, bemerke ich nur, dass in der anorganischen Chemie jedenfalls allein mit einer veränderlichen oder was wahrscheinlicher mit einer constanten Maximalenz, der gegenüber alle niedrigeren Verbindungsstufen als ungesättigte oder in einigen Fällen durch doppelte Bindung zusammengehaltene Verbindungen erscheinen, aussukommen ist. Dies geht z. B. sehr deutlich aus der Nebengruppe der Stickstoffreihe Vanadin, Tantal, Niob hervor. Das Vanadin bildet die Chloride $VdCl_2$, $VdCl_3$, $VdCl_4$, ein Oxychlorid $VdOCl_3$, und eine Säure Vd_2O_5 . Man kann nun sagen, das Vanadin ist dreiblättrig und den Verbindungen kämen die Formeln:



zu. Dem widerspricht aber das Chlorid Vd Cl_4 ; hier ist weder molekulare Addition möglich, noch Verdoppelung der Molekulargrösse zu $\text{Vd Cl}_4 - \text{Vd Cl}_4$, da Roscoe die Dampfdichte dieses Chlorids der Formel Vd Cl_4 entsprechend gefunden hat.

Es bleibt daher für Vanadin nur die Maximalenz 5 übrig und Vd Cl_2 , Vd Cl_3 , Vd Cl_4 sind ungesättigte, Vd O Cl_3 und Vd_2O_5 gesättigte Verbindungen. Dies geht noch weiter daraus hervor, dass die beiden zugehörigen Elemente Niob und Tantal Chloride von der Zusammensetzung Nb Cl_5 und Ta Cl_5 bilden, welche beide die der Formel entsprechende Dampfdichte zeigen. Das Vanadin spielt in der Stickstoffreihe eine ähnliche Rolle wie das Molybdän in der Sauerstoffreihe. Hier haben wir als höchstes Chlorid Mo Cl_5 , Oxychloride $\text{Mo O}_2\text{Cl}_2$ und Mo O Cl_4 , eine Säure Mo O_3 , während Wolfram außer dem Chlorid Wo Cl_5 auch das den Oxychloriden und der Säure Wo O_3 entsprechende Hexachlorid Wo Cl_6 bildet. Die Pentavalenz des Phosphors ist übrigens durch die Dampfdichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids durch Würtz und durch die Darstellung und Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentafluorids von Thorpe aufs Bestimmteste festgestellt etc."

Aus Obigem, wie aus dem sich anschliessenden weiteren Theile der Originalabhandlung geht zur Genüge hervor, dass die chemische wie die allgemeine Bildung des Verfassers nicht den billigsten Anforderungen entspricht, welche wir an einen Docenten der Chemie wohl zu machen berechtigt sind. — Ein Zeichen der Zeit!

Leipzig, im September 1876.

Entgegnung;

von

Dr. W. Zorn.

Durch längere Krankheit verhindert, bin ich erst jetzt in der Lage, auf einige Bemerkungen von O. Hesse¹⁾ bezüglich meiner Abhandlung: Ueber Cinchonin und verwandte Verbindungen²⁾ antworten zu können.

Was zunächst Hesse's Ansicht betrifft, dass die von mir durch Einwirkung hoch concentrirter Salzsäure auf die Chinaalkaloide erhaltenen Verbindungen, welche ich als dem Chlorcodid analog und durch Ersetzung von Hydroxyl durch Chlor entstanden betrachte, nicht Substitutionsprodukte, sondern Hydrochlorverbindungen und Additionsprodukte seien, so glaube ich, da Hesse diese Ansicht zu motiviren unterlassen hat, nicht näher darauf eingehen zu müssen und bemerke nur, dass es mir ganz unbegreiflich ist, wie man eine chlorhaltige starke Base, wie das Chlорcinchonid, welche ihr Chlor weder an salpetersarres Silber, noch an alkoholisches Ammoniak bei 130°, noch an alkoholische Kalilauge bei beständigem Kochen abgiebt, für eine Hydrochlorverbindung und ein Additionsproduct halten mag.

Herr Hesse wendet sich ferner gegen einen Versuch, den ich mit einer geringen Menge Chinidin angestellt habe, um zu erfahren, ob sich dasselbe dem Chinin, Cinchonin und Cinchonidin analog verhalte, und wie diese durch Salzsäure Hydroxyl gegen Chlor vertauscht. Wegen Mangels an Material blos auf qualitative Untersuchung beschränkt, konute ich damals nur constatiren, dass die auf genanntem Wege erhaltene Basis stark chlorhaltig ist, und sprach darauf hin die Vermuthung aus, dass sich das Chinidin in der That den genannten Alkaloiden analog zu verhalten scheine.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 340.

²⁾ Diss. Journ. [2] 8, 278.

Herr Hesse, aus ungenannten Gründen dies bezweifelnd, hat nun durch einen Gegenversuch meine Vermuthung zu widerlegen versucht. Derselbe hat schwefelsaures Conchinin, wie er angiebt, nach meiner Vorschrift mit Salzsäure behandelt und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dass sich hierbei nur das saure salzaure Salz des Conchinins, nicht aber dasjenige einer chlorhaltigen Base bilde.

Herr Hesse sagt hierbei: „Zorn bezeichnet übrigens das angewandte Alkaloid mit Chinidin. Da man aber unter Chinidin verschiedene Alkaloide versteht¹⁾, so würde ich nicht gewagt haben, dafür Conchinin zu setzen, wäre mir nicht bekannt geworden, dass er zu seinen beziiglichen Versuchen Conchininsulfat anwendete.“

Hesse nennt die mit dem Cinchonin isomere, von Pasteur (Ann. Chem. Pharm. 88, 210) Cinchonidin genannte Base bis 1873 Chinidin, jetzt aber ebenfalls Cinchonidin, dagegen die dem Chinin isomere 1851 von van Heijningen (Ann. Chem. Pharm. 72, 302) β -Chinin genannte, 1853 von Pasteur (Compt. rend. 86, 26) Chinidin genannte und besonders von Ersterem gut charakterisierte Base seit 1865 (Ann. Chem. Pharm. 185, 333) Conchinin; letzteres, weil die chemischen Eigenschaften dafür sprächen, dass ein Zusammenhang zwischen ihm und dem Cinchonin stattfinden möchte (Ann. Chem. Pharm. 166, 234) und weil das künstliche Chinidin wechselnde Zusammensetzung zeige. Was den ersten Grund betrifft, so bin ich der Ansicht, dass das Chinidin dem Chinin entschieden noch näher steht als dem Cinchonin, und dass Howard's Beweis für die entgegengesetzte Ansicht (Ann. Chem. Pharm. 166, 234), den auch Hesse adoptirt, dass nämlich die Cinchonin erzeugende Cinchona micrantha von Peru in Indien eine hohe Procentzahl Conchinin (Chinidin) liefere, kein chemischer ist, und dass ferner der Name Conchinin viel eher eine Beziehung desselben zum Chinin als zum Cinchonin vermuten lässt. Der zweite Grund ist sicher noch ungenügender als der erste, da ja sonst die meisten Handelsartikel ihre Namen ändern müssten.

Ich glaube, dass Herr Hesse durch solches Umtaufen die durch die wenig glückliche Nomenclatur in der Benennung der einzelnen Chinaaalkoide hervorgerufene Verwirrung kaum gemildert hat, und halte überdies es für durchaus ungerechtfertigt, Körper, die schon vor längerer Zeit von Anderen als chemische Individua erkannt, beschrieben und benannt wurden, ohne die triftigsten Gründe mit einem neuen Namen zu belegen.

Woher weiss dies denn Herr Hesse? Derselbe kann wohl in Erfahrung gebracht haben, dass ich der Güte des Herrn Julius Jobst ein Quantum „Conchininsulfat“ verdankte, allein berechtigt ihn dies zu der Behauptung, dass ich gerade dieses Material zu dem Versuche gebraucht habe?

Es ist dies durchaus nicht der Fall gewesen, sondern das von mir verwendete Material war, wie ich es auch nannte, Chinidin und nicht Conchininsulfat und aus käuflichem Chinidin purum, welches zum grossen Theil aus Cinchonidin bestand, durch umständliche und wiederholte Reinigung gewonnen.

Es ist dies jedoch nicht der einzige Irrthum, den Herr Hesse begangen hat, sondern es ist auch seine Angabe, dass bei genannter Behandlung aus dem Chinidin (Conchinin) eine chlorhaltige Basis nicht entstehe, durchaus unrichtig.

Ich habe mit eben jenem, von Herrn Julius Jobst erhaltenen Präparat, welches Herr Hesse selbst ausdrücklich als Conchininsulfat bezeichnet, den Versuch wiederholt und meine frühere Angabe vollständig bestätigt gefunden.

Erhitzt man schwefelsaures Conchinin (Chinidin) mit bei -17° mit trocknem Salzsäuregas gesättigter Salzsäure einige Stunden auf $140-150^{\circ}$, so erhält man durchersetzen des Röhreninhalts mit Wasser eine krystallinische Fällung, wie bei der gleichen Behandlung des Chinins und Cinchonins. Die so erhaltenen Krystalle, welche dem rhombischen System angehören, sind in Wasser sehr schwer, in verdünnten Säuren so gut wie unlöslich, vollkommen unlöslich sind sie aber in Alkohol, selbst beim Kochen, und unterscheiden sich hierin von der von Hesse bei diesem Verfahren erhaltenen Verbindung, welche nach ihm in Alkohol leicht löslich ist. Diese Eigenschaft gestattet eine eben so leichte, wie vollständige Trennung der von mir und der von Hesse erhaltenen Verbindung, und ich erhielt so aus $2\frac{1}{2}$ Grm. schwefelsaurem Conchinin (Chinidin) ohne Berücksichtigung der Mutterlaugen sofort

über $1\frac{1}{2}$ Grm. der vollkommen reinen neuen Verbindung.

Dieselbe ist wassersfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

1) Salzsäurebestimmung durch Fällen der Lösung mit Silbernitrat:

0,2077 Substanz gaben 0,1436 Ag Cl, entsprechend 17,10% Cl.

2) Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk:

0,2095 Substanz gaben 0,2144 Ag Cl, entsprechend 25,35% Cl.

Diese Zahlen beweisen, dass nur $\frac{2}{3}$ des in der Verbindung enthaltenen Chlors durch Silbernitrat fällbar sind.

Wird ferner die Lösung der Verbindung unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses mit Ammoniak versetzt, so erhält man die Basis als weissen flockigen Niederschlag, der stark chlorhaltig ist. Derselbe unterscheidet sich ausserdem vom Chinidin durch seine Löslichkeit in Ammoniak aufs deutlichste, denn während dieses in Ammoniak so gut wie unlöslich ist, geht jener auch durch verdünntes Ammoniak in Lösung, aus welcher er durch entsprechend viel Säure, wie es scheint, unverändert wieder gefällt wird. Die Lösung der Basis in wässrigem Alkohol giebt mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, die Lösung derselben in Säure giebt, wie schon früher erwähnt, mit Chlorwasser und Ammoniak die bekannte grüne Färbung. Die alkoholische Lösung der Basis, in der Wärme mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt, färbt sich rasch gelb und scheidet beim Erkalten die Basis offenbar schon etwas zersetzt, als gelbe, nur undeutlich krystallinische Masse ab, welche sich nicht mehr zur Analyse eignet. Dagegen ist der aus der Lösung des Salzes durch sehr geringen Ueberschuss von Ammoniak erhaltene Niederschlag vollkommen rein. Wird derselbe feucht bei 100° getrocknet, so sintert er leicht unter Gelbfärbung theilweise zusammen, es ist daher nöthig, denselben vorher über Schwefelsäure und dann erst bei 105° zu trocknen, bei welcher Behandlung er sich unzerstetzt erhält.

Bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1935 Grm. Substanz gaben 0,0778 AgCl, entsprechend 9,94% Cl.

Diese Zahlen, denen ich wegen Mangels an Material leider nicht noch die einer Verbrennung und Stickstoffbestimmung beifügen kann, beweisen zur Genüge, dass sich aus dem Chinidin (Conchinin) eben so wie bei den übrigen genannten Chinaalkaloiden durch Einwirkung von Salzsäure das Salz einer chlorhaltigen Basis bildet, welche am ungezwungensten als durch Ersatz von Hydroxyl durch Chlor entstanden gedacht und als Chlorchinidid bezeichnet werden kann.

Die Formel für das saure salzaure Chlorchinidid $C_{20}H_{23}ClN_2O + 2HCl$ verlangt:

17,09% als Salzsäure enthaltenes Chlor und
25,68% Gesamtchlorgehalt;

ich fand:

17,10% (früher schon 17,02) als Salzsäure enthaltenes Chlor und
25,35% Gesamtchlorgehalt.

Die Formel für das Chlorchinidid $C_{20}H_{23}ClN_2O + H_2O$ verlangt:

9,89% Chlor,
gefunden wurden
9,94% Chlor.

Es ist also ersichtlich, dass Hesse's Behauptung, dass sich bei der angegebenen Behandlung aus dem Chinidin (Conchinin) keine chlorhaltige Basis bilde, irrig ist. Wie Herrn Hesse diese Verbindung entgehen konnte, ist mir um so unbegreiflicher, als sich das Salz derselben vermöge seiner Eigenschaften noch viel leichter als die entsprechenden Verbindungen der übrigen Chinaalkaloide in reinem Zustande gewinnen lässt.

Ich kann schliesslich mein Bedauern nicht unterdrücken, dass die erwähnten Ansichten und Behauptungen Hesse's in wenig objectiver Weise nebst einer Anzahl

284 Vogt: Apparat zur Bestimmung des Druckes
von Druck- und anderen Fehlern in die von ihm verfassten
Artikel des „neuen Handwörterbuchs der Chemie“ über-
gegangen sind.

Apparat zur Bestimmung des Druckes der
Gase in den Bleikammern;
von
C. Vogt.

Zur Bestimmung des Druckes der Gase in den Bleikammern eignet sich sehr gut der unten beschriebene Apparat, welcher, wenn ich nicht sehr irre, ursprünglich von Herrn List zur Bestimmung sehr geringer Druckdifferenzen angewandt worden ist und zu vorliegendem Zwecke am besten die hierunter beschriebene Einrichtung hat.

Die Woulff'sche Flasche A (s. Tafel I) ist einerseits durch Gummischlauch B mit einem in das Innere der Bleikammer führenden Bleirohre verbunden, andererseits durch eine etwa 5 Millimeter weite Glasröhre mit Flasche C, jedoch so, dass diese Verbindung durch den Quetschhahn E aufgehoben werden kann. In den Verschluss der Flasche C ist noch eine zweite Glasröhre F luftdicht eingesetzt, welche durch den Quetschhahn G geöffnet und geschlossen werden kann. Flasche C hat am Boden einen Tubulus, in diesem sitzt eine Glasröhre, welche durch einen Gummischlauch mit der nur etwa 6 bis 8 Centimeter langen Glasröhre H verbunden ist. Glasrohr H ist auf der anderen Seite durch einen Gummischlauch mit der genau calibrirten, ganz geraden, in Centimeter eingetheilten und genau horizontal liegenden Glasröhre JK verbunden, welche bei K wieder mit der Flasche L durch aufgesetzten Gummischlauch communicirt.

Die durch die Tubulus communicirenden Flaschen C und L sind bis zu einer beliebigen Höhe mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt, die natürlich in beiden Flaschen ein gleich hohes Niveau annehmen wird.

Will man den Gasdruck in der Bleikammer messen, so schliesst man zunächst den Quetschhahn E und öffnet Quetschhahn G; dann ist in C und L gleicher Druck und gleiches Niveau der Flüssigkeit vorhanden. Sodann schliesst man die Quetschhähne P und R, nimmt den Gummischlauch auf der Seite nach R hin von der kurzen Glasröhre H ab und lässt an dieser Stelle etwas Luft in die Röhre treten. Man setzt nun den Gummischlauch auf H wieder auf und öffnet auch wieder die Quetschhähne P und R. Die eingetretene Luftblase wird nun in die etwas erhöht auf zwei festgenagelten Korken liegende Glasröhre JK treten und an der 0 Marke stehen bleiben.

Durch Schliessung des Quetschhahns G und Oeffnung des Quetschhahns E gelangt nun der Gasdruck der Bleikammer in die Flasche C, worauf nun sofort die bei 0 stehende Luftblase entsprechend diesem Drucke vorangetrieben wird.

Die Empfindlichkeit des Apparates ist von dem Unterschiede im Durchmesser der Flaschen C und L und der Glasröhre JK abhängig. Flasche C ist bei meinen Apparaten etwa 15 bis 16 Centimeter, Flasche L etwa 6 bis 8 Centimeter und Glasrohr JK etwa 4 bis 5 Millimeter weit.

Der Apparat ist sehr empfindlich; geringfügige Einflüsse ändern sofort den Standpunkt der Luftblase. Um den Druck der Kammergegase ganz genau zu haben, ist es nothwendig, recht oft eine Luftblase neu eintreten zu lassen.

Den Druck der Gase lasse ich nur dann nach C gelangen, wenn ich denselben sehen will; außerdem ist Quetschhahn E immer geschlossen, Quetschhahn G dagegen offen.

Ich wende diesen Apparat seit Kurzem zur Messung des Gasdruckes der Bleikammern an und habe je einen Apparat an der ersten und einen an der letzten Bleikammer angebracht. Der Druck ist in der ersten Kammer meist grösser, als in den folgenden Kammern.

Chemische Fabrik Brackwede in Westfalen,
27. August 1876.

Ueber die Löslichkeit der Salicylsäure in
wässrigen Flüssigkeiten;
von
B. Kohlmann.

Ein grosses Hinderniss für eine umfangreiche Verwendung der Salicylsäure zu technischen und medicinischen Zwecken lag bisher in der Schwierigkeit, wässrige, concentrirte Auflösungen derselben herzustellen. Der allgemeinen Annahme nach löst sich 1 Theil Salicylsäure erst in 800 Th. Wasser, in Wirklichkeit aber gehört dazu viel mehr Wasser, denn in Lösungen von 1:800 scheidet sich — selbst bei gewöhnlicher Sommertemperatur — die Säure sehr bald zum Theil wieder aus. Der von vielen Praktikern angewandte, selbst von Aerzten nicht selten empfohlene Zusatz von Natronphosphat oder anderen, ähnlich wirkenden, alkalisch reagirenden Zusätzen ist aber nach Kolbe ganz unstatthaft, da durch die Neutralisirung der Salicylsäure deren specifische, d. h. antiseptische Wirkung geradezu aufgehoben wird; auch das von Vielen zur Erhöhung der Löslichkeit angepriesene Glycerin bewährt sich nur dann, wenn es quantitativ vorherrscht; nicht viel besser verhält es sich mit dem Alkohol.

Je öfter man nun die Salicylsäure in der Medicin anwendete, desto lebhafter empfand man den Uebelstand ihrer Schwerlöslichkeit, und deshalb hatte ich öfter Veranlassung, neue Versuche hierüber anzustellen; es gelang mir, durch das Ammonacetat die Salicylsäure bis zu 20% in Lösung zu bringen.

Sättigt man die officinelle Ammoniaklösung (24 Theile) mit der officinellen verdünnten Essigsäure (circa 16 Theile) in der Weise, dass eine minimale saure Reaction vorwaltet, so lassen sich in dieser Flüssigkeit 25% (10 Theile) Salicylsäure auflösen, zumal wenn man etwas Wärme dabei anwendet.

Am einfachsten bewirkt man die Auflösung durch folgendes kurze Verfahren: 10 Theile Salicylsäure werden mit 24 Theilen Ammoniak übergossen, durch öfteres Schütt-

teln in Lösung gebracht und nun 16 Theile oder so viel officinelle verdünnte Essigsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction angenommen hat.

Der Geschmack dieser Auflösung ist salzig, aber durchaus nicht unangenehm.

Analyse des Weissenburger Wassers;

von

Dr. Stierlin.

Das Wasser ist klar, farblos, enthält einzelne sehr kleine braune Flöckchen, hat keinen Geruch und einen kaum wahrnehmbaren Geschmack, der, wie Professor Brunner fand, etwa mit Fleischbrühe entfernt zu vergleichen ist.

Das Wasser zeigte an der Quelle, welche nach meinen Messungen mit dem Aneroid-Barometer 52,9 Meter über der Schwelle des neuen Hotels sich befindet, an den Tagen vom 22.—24. September 1875 eine Temperatur von $25,50^{\circ}$ — $26,00^{\circ}$, bei einer Lufttemperatur von $15,50^{\circ}$ bis $17,55^{\circ}$. Bei dem Uebergießen von einem Glasgefäß in's andere perlte dasselbe etwas.

Das specifische Gewicht zeigte sich im Mittel von den drei Tagen = 1,00143 bei 15° .

Die Reaction des Wassers ist sehr schwach alkalisch.

Aus dem Quellschachte steigen selten kleine Luftpäischen auf; eine grössere Gasentwicklung fand während unserer täglichen Besuche nur am 22. September 11 Uhr 20 Minuten Vormittags statt.

Das Gesamtgewicht der festen Bestandtheile, bei 180° getrocknet, beträgt für zehn Liter 19,915 Gramm.

Diese vertheilen sich also:

Kalksulphat	9,5262	
Magnesiasulphat	2,9954	
Natronensulphat	0,2991	
Kalisulphat	0,2192	
Strontiansulphat	0,0208	
Kalkphosphat	0,0041	
Kalkcarbonat	0,8927	im Wasser als
Magnesiacarbonat	0,3083	Bicarbonate
Eisenoxyd	0,0045	gelöst
Manganoxydul oxyd	0,0017	enthalten.
Magnesianitrat	0,0803	
Chlornatrium	0,0507	
Chlorolithium	0,0262	
Jodolithium	0,0001	

288 Stierlin: Analyse des Weissenburger Wassers.

Kieselerde							0,0318
Organische Substanzen							0,0396
Caesium und Rubidium							Spuren 13,9206

Die in einem Liter Wasser gelösten Gase betragen
(Mittel aus 5 Bestimmungen) 37,40 Ce. bei 0° und 760 Mm.
Barometerstand; nämlich:

Kohlensäure	20,26	Co. (freie und halbgebundene).
Sauerstoff	5,12	"
Stickstoff	12,02	"

Die oben angegebenen Carbonate erfordern, um in Bicarbonate übergeführt zu werden, 18,68 Ce. Kohlensäure; also haben wir:

Die aus der Quelle am 22. September 11 Uhr 20 Minuten aufgestiegenen Gase, von welchen 60 Cc. aufgefangen werden konnten, bestanden in Procenten aus:

Kohlensäure . . .	0,20	Co.	
Sauerstoff . . .	12,10	"	atmosphärische Luft 57,62
Stickstoff . . .	87,70	"	Stickstoff . . . 42,15

Der sich im Quellschachte und in den Röhren ab-setzende braune Schlamm besteht lufttrocken in 100 Theilen aus den folgenden:

Hygroskopische Feuchtigkeit	4,7210	bei 180° getrocknet.
In Alkohol lösliche harzartige Substanz	0,0605	
In Wasser lösliche organische Substanz	0,1082	
Unlösliche und organisirte Gebilde	8,4580	worunter einzelne Holzzellen und Faden- fragmente von Algen.
Chlornatrium	0,0180	
Kalkphosphat	0,1686	
Kalksulphat	0,2594	
Kalkcarbonat	44,9163	
Magnesiacarbonat	1,8577	
Eisenoxyd	8,7325	
Manganoxyduloxyd	0,0190	
Magnesia	1,8876	
Thonerde	0,0475	
Eisenoxyd	0,1810	
Kieselerde	38,9710	an Kieselerde gebunden.
Strontium und Lithium	Spuren	
	99,9103	

Luzern, Ende 1875

¹⁾ Nach Brombeeren riechend.

Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium der
Kgl. Industrieschule zu Nürnberg.

I.

Ueber die Reinigung des Wasserstoffgases zu analytischen Zwecken;

von

Eugen Schobig.

Trotz der seit Rose's Vorgang allgemein gewordenen Anwendung des Wasserstoffgases bei quantitativen Analysen fehlt es noch an geeigneten Mitteln, demselben die den Materialien seiner Darstellung entstammenden, für die Analyse meist schädlichen Verunreinigungen zu entziehen. Diese bestehen, wie bekannt, vorzugsweise aus den Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Phosphors, Arsens, Kohlenstoffs, wohl auch zuweilen des Antimons. In der Absicht, ein passendes Reinigungsmittel des Wasserstoffgases zu ermitteln, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Kämmerer das Verhalten der genannten Verbindungen zu gesättigter Kaliumpermanganatlösung untersucht, die ihrer kräftig oxydirenden Eigenschaften wegen zur Zerstörung dieser Gase besonders geeignet schien. Die Intensität der Wirkung könnte indessen wesentlich verschieden sein, je nachdem die Permanganatlösung neutral, sauer oder alkalisch in Reaction trat. Ich stellte deshalb mit Wasserstoffgas, das ich mit einem der genannten Gase absichtlich sehr stark verunreinigte, je drei Versuche an, indem ich dieses die neutrale, die saure und die alkalische Permanganatlösung passiren liess. Jeder Versuch wurde zur Controle mehrfach variiert. Zur Entwicklung des Gases dienten Zinkgranalien (die aus den dünnsten Zinkblechen des Handels dargestellt waren) und reine Salzsäure, als Entwicklungsapparate entweder die von Prof. Kaem-

merer¹⁾, beschriebenen oder nach Döber einiger'schem Prinzip constituirten Apparate. Als Waschgefäß benutzte ich Bunsen'sche Waschlöschen, und es enthielten dieselben ausser gesättigter Permanganatlösung stets passende Mengen von Bimsteinsteinstücken zur Zertheilung der Gasblasen. Jeder Versuch währt eine Stunde; diese Zeitdauer erschien vollkommen genügend, da bei analytischen Operationen die Wasserstoffentwicklung selten eine längere Zeitdauer beansprucht. Zu jedem Versuche wurde frische Permanganatlösung bereitet und stets die Produkte der Einwirkung derselben auf das betreffende Gas ermittelt. Es sei gleich hier die Bemerkung vorausgeschickt, dass in alkalischer Lösung durchweg minder befriedigende Resultate als in neutraler und saurer Lösung erzielt wurden, weshalb derselben keine weitere Erwähnung geschieht, außer bei dem Versuche mit Schwefelwasserstoff, der in dieser Hinsicht eine Ausnahme bildet.

Arsenwasserstoff.

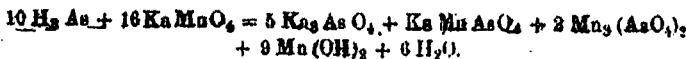
Eine Verunreinigung des Wasserstoffs durch Arsenwasserstoff macht besonders bei Auwendung von Platindeckeln zu Reductionsversuchen auf diese seine schädliche Wirkung geltend²⁾; außerdem kann von manchen, der durch Reduction erhaltenen Metallen, wie Eisen, Cobalt, Nickel, Silber, beim Glühn Arsen daraus aufgenommen und nicht oder nicht mehr vollständig entfernt werden, und dadurch eine das Resultat der Analyse empfindlich alterirende Gewichtsvermehrung entstehen. Bis her scheint man bei analytischen Operationen fast allgemein die Verunreinigungen des Wasserstoffs, auch die durch seine Verbindung mit Arsen vernachlässigt zu haben, oder man bediente sich in seltenen Fällen zur Absorption derselben der Lösungen von Kupfersulfat, oder Silbernitrat, deren Wirkung jedoch viel zu wünschen übrig lässt, da man nach von mir ausgeführten Versuchen Arsenwasserstoff

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7. 1724.

²⁾ Vergl. Clässer, quant. Analyse, S. 7.

führenden Wasserstoff durch drei Waschflaschen mit Silberlösung leiten muss, um sicher allen Arsenwasserstoff daraus zu entfernen. Meine Versuche, mit übermangan-saurem Kalium diesen Zweck zu erreichen, gaben mit neutralen und schwefelsauren Lösungen sehr befriedigende Resultate. Die Verunreinigung wurde durch reines arsen-saures Natrium bewirkt, zur Prüfung des gereinigten Wasserstoffs auf Arsen dieser zuerst in Silbernitratlösung und dann durch ein glühendes Glasrohr geleitet. Eine einzige Waschflasche genügte, um bei mässig starker Entwicklung ein völlig arsensfreies Wasserstoffgas zu erhalten, so dass nach mehr als einstündigem Passiren desselben durch Silbernitratlösung in dieser durch Ammoniak kein Niederschlag von arsenigsaurem Silber und in der glühenden Röhre keine Spur eines Arsenspiegels entstand.

In einer absichtlich durch Arsenwasserstoff völlig reducirten Permanganatlösung wurde durch Zusatz von Kaliumhydroxyd das Mangan gefüllt, filtrirt und im Filtrat durch ammoniakalische Magnesiumlösung und Behandeln des erhaltenen Niederschlages mit Silberlösung die Gegenwart von Arsensäure constatirt. Arsensäure konnte nicht nachgewiesen und auch nicht vorausgesetzt werden, eben so wenig Ausscheidung von metallischem Arsen. Es ist daher Arsensäure das einzige arsenhaltige Produkt der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Arsenwasserstoff, und wird die Reaction durch nachstehende Formelgleichung versinnlicht:

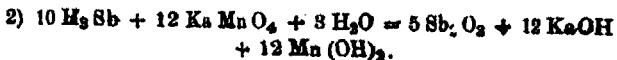
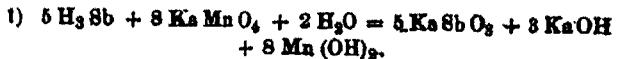


Ob sich diese Reaction in der Folge auch zur Nachweisung des Arsen, insbesondere in Vergiftungsfällen, wird verwerthen lassen, muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Antimonwasserstoff.

Oftwohl Antimonwasserstoff nur selten als wesentliche Verunreinigung des aus Zink und Salzsäure oder Schwefel-

säure entwickelten Wasserstoffgases vorkommen dürfte, so habe ich doch auch stark mit diesem Gase verunreinigten Wasserstoff in den Kreis meiner Versuche gezogen. Die Resultate erwiesen sich nicht minder günstig als bei Arsenwasserstoff; die Verunreinigung war durch Eintragen von Antimonchlorür in den Entwicklungsapparat hervorgebracht, die Prüfung des gereinigten Gases durch Einleiten in Silberlösung, Zersetzen des Silberniederschlages durch Weinsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die von Silber befreite Lösung nach Zusatz von Salzsäure, sowie durch Glühen des Gases in einer Glasröhre ausgeführt worden. Das Antimon fand sich in der Flüssigkeit als Oxyd und Säure. Ersteres wies ich durch Erwärmen mit Silbernitrat und Kaliumhydroxydlösung und Behandeln des Niederschlages mit Ammoniak, die Säure durch Jodkali und Salzsäure nach, und stellte stets auch den charakteristischen Niederschlag von Antimonsulfid her. Metallisches Antimon konnte sich bei dieser Reaction nicht abgeschieden haben, da sich der manganhaltige Rückstand stets vollkommen in Weinsäure löste. Die alkalisch reagirende Lösung enthielt ebenfalls beide Antimatformen, ein Beweis, dass die Sauerstoffverbindungen des Antimons sowohl an Mangan als an Kalium gebunden waren. Die Hauptreactionen zwischen Antimoniwasserstoff und Kaliumpermanganat lassen sich durch folgende Formelgleichungen interpretieren:

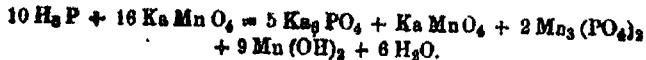


Phosphorwasserstoff

Die Verunreinigung des Wasserstoffs wurde durch Phosphorzink oder Phosphor bewirkt und ein sehr stark nach Phosphorwasserstoff riechendes Gas erhalten. Die Prüfung des durch übermangansaures Kalium gegangenen Gases geschah durch den Geruch, durch Einleiten in

Silbernitratlösung und nachheriges Neutralisiren derselben mit Ammoniak, wodurch sich der gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Silber hätte bilden müssen, durch Kochen des in der Silberlösung entstandenen Niederschlags mit Salzsäure, wobei eventuell das Auftreten von Phosphorwasserstoff zu erwarten gewesen wäre und endlich durch Einleiten des Gases in rauchende Salpetersäure und Prüfen nach Verjagen der überschüssigen Säure auf dem Dampfbade mit Molybdänsäure und Magnesiumlösung. Alle Versuche gaben ein höchst befriedigendes Resultat; die Zerstörung des Phosphorwasserstoffs war bei mässig starker Entwicklung in einer einzigen Waschflasche eine vollständige. Bei der leichten Oxydierbarkeit der phosphorigen Säure stand dieselbe als Zersetzungprodukt des Phosphorwasserstoffs nicht zu erwarten; dagegen gaben durch Phosphorwasserstoff völlig zersetzte Permanganatlösungen nach Entfernen des Mangans durch Kaliumhydroxyd und Ansäuern mit Salzsäure mit Magnesiumlösung und Ammoniak Niederschläge, die Beutupfen mit Silberlösung als phosphorsaures Ammoniummagnesium charakterisierte. Auch in diesen Fällen reagirten die zersetzen, farblosen Lösungen des Kaliumpermanganats alkalisch.

Nachstehende Formelgleichung dürfte die Zersetzung von Phosphorwasserstoff durch übermangansaures Kalium versinnlichen:



Kohlenwasserstoffe.

Auch Kohlenwasserstoffe können durch die Zersetzung, welche die meisten derselben bei starker Glühhitze unter Ausscheidung von Kohle erleiden, als Beimengungen des Wasserstoffs Veranlassung zu Fehlern bei quantitativen Analysen werden. Stenhouse¹⁾ empfahl zur Reinigung des Wasserstoffs und der Kohlensäure von beigemengten

Kohlenwasserstoffen Holzkohlenstücke, die nach seiner Angabe die riechenden Kohlenwasserstoffe vollständig absorbiren. Ein anderes zu diesem Zwecke dienendes Mittel ist mir nicht bekannt geworden. Den zu meinen Versuchen benutzten Wasserstoff stellte ich theils aus kohlenstoffhaltigem Eisen- und verdünnter Schwefelsäure, theils auch aus einem Gemenge von Zinkgranalien, solchem Eisen und Salzsäure dar.

Zunächst überzeugte ich mich, dass auf diese Art dargestellte Kohlenwasserstoffe beim Glühen in der That unter Abscheidung von Kohle Zersetzung erleiden, indem ich damit verunreinigten Wasserstoff durch glühende, mit Porcellanstückchen gefüllte Glasröhren leitete. Die Porcellanstücke hatte ich zu diesen Versuchen vorher mit rauchender Salpetersäure ausgökocht und längere Zeit stark geglättet. Bei Versuchen, die nicht länger als eine Stunde dauerten, fand bei sehr langsamem Gange eine ungemein starke Kohlenstoffausscheidung statt. Controlversuche ergaben, dass Wasserstoff derselben Gasometerfüllung nach dem Waschen durch neutrale Kaliumpermanganatlösung den Geruch vollkommen verloren hatte, und in demselben Zeitraume in einer gleich langen (0,5 M.), mit Porcellanstückchen gefüllten, glühenden Röhre keine Spur von Kohle ausschied. Bei müssegem Gange genügte eine Waschflasche mit 10 Cm. hoher Schicht Kaliumpermanganatlösung vollständig, der Geruch der beigemengten Kohlenwasserstoffe zum Verschwinden zu bringen; erst bei heftiger Entwicklung trat dieser, auch nachdem das Gas mehrere Flaschen mit übermangansaurem Kalium passirt hatte, auf. Bei nicht zu raschem Gange scheidet auch Leuchtgas nach dem Waschen durch Kaliumpermanganatlösung in einer glühenden Röhre keinen Kohlenstoff mehr ab. Den Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe, sowohl des Leuchtgases wie des aus Eisen entwickelten Wasserstoffes, oxydiert Kaliumpermanganat zu Kohlensäure. Den Nachweis dafür lieferte ich auf folgende Art. Wasserstoffgas und Leuchtgas leitete ich zuerst durch Natriumhydroxyd und dann durch Kalkwasser, das vollständig klar blieb. Als hierauf

die absolut kohlensäurefreien Gase in eine mit schwefelsaurer Permanaganatlösung gefüllte Flasche und aus dieser in eine zweite Flasche mit Kalkwasser traten, erzeugten sie sofort starke Fällungen von Calciumcarbonat. Die letzte Flasche stand wieder mit einer mit Natriumhydroxyd gefüllten Flasche in Verbindung, um den Zutritt der Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft in dieselbe während der Versuchsdauer zu verhindern. Ubrigens beobachtete bereits Berthelot die Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Kohlensäure und Wasser und benutzte dieselbe zu anderen Zwecken.¹⁾

Schwefelwasserstoff.

In die Wasserstoffentwicklungsapparate brachte ich neben Zink etwas Schwefeleisen zum Zwecke einer sehr starken Verunreinigung des Wasserstoffgases durch Schwefelwasserstoff. Das Gas roch während der ganzen Entwicklungsdauer stark nach Schwefelwasserstoff und bräunte Bleipapier sehr intensiv. Nachdem es langsam durch nur eine Waschflasche mit neutraler oder saurer Lösung gegangen war, roch es nicht und reagirte nicht auf Bleipapier oder alkalische Bleilösung. Bei rascher Entwicklung gelang es selbst durch Vorlage von mehreren Waschflaschen nicht, den Schwefelwasserstoff völlig zu zersetzen; das Gas blieb riechend und bräunte Bleipapier. Besonders ungünstig zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs, wenn derselbe in grösseren Massen wirkte, erwies sich eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat, während durch Natriumhydroxyd stark alkalische Lösungen auch bei raschem Gasströmre den Schwefelwasserstoff vollständig zurückhielten. Dieses Resultat erzielte aber vorzugsweise das Natriumhydroxyd und nur zum geringen Theile das Kaliumpermanganat, wie aus dem oben Mittheilten folgt. Bei nur geringem Gehalte an Schwefelwasserstoff erhält man den Wasserstoff auch durch neu-

¹⁾ Compt. rend. 52, 24. — Centralblatt 1875, S. 68 u. 186.

296

296 Mitth. d. chem. Laborat. d. Industrieisch. zu Nürnberg.

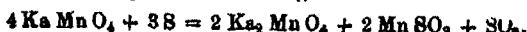
trale Lösungen vollkommen rein. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in mit Schwefelsäure versetzte Lösungen von Kaliumpermanganat bildet sich, so lange der Schwefelwasserstoff nicht vorwaltet, schweflige Säure. Um dieselbe nachzuweisen, verband ich die Kaliumpermanganat haltende Waschflasche mit einer zweiten, in der sich alkalische Zinklösung befand. Bei mässigem Schwefelwasserstoffstrom wurde aller Schwefelwasserstoff zersetzt, während bei rascherem Gange sich Schwefelzink bildete. Im Filtrate des Schwefelzinks erhielt ich mit Salzsäure allein keine Schwefelwasserstoffentwicklung, auf Zusatz von Zinkgranalien trat diese dagegen sehr stark auf, ein Beweis für die Anwesenheit von schwefliger Säure. Durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Kaliumpermanganat färbt sich die Lösung nach einiger Zeit grün, indem Kaliummanganat entsteht, was durch Prüfung der grünen Lösung mit Alkohol einerseits und Essigsäure anderseits constatirt wurde. Durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff bildet sich Schwefelmangan, zugleich scheidet sich durch Einwirkung der schwefligen Säure auf den Schwefelwasserstoff Schwefel aus, der sich jedoch grössten Theils in dem gebildeten Schwefelkalium auflöst. Mangansaures Kalium entsteht immer, wenn man in Schwefelkalium übermangansaures Kalium einträgt. Bei einem grossen Ueberschusse von Schwefelkalium bildet sich zunächst Schwefelmangan; bei Zusatz von mehr übermangansaurem Kalium, wie erwähnt, grünes Kaliummanganat.

Die verschiedenen Phasen der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und übermangansaurem Kalium lassen sich in folgender Weise interpretiren.

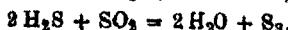
1) Bildung der Mangansäure:



2) Entstehung der schwefligen Säure:



3) Schwefelausscheidung (auch bei 1):



4) Bildung von Mangansulfür:

- a. $\text{MnSO}_3 + 8\text{H}_2\text{S} = \text{MnS} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$
- b. $\text{H}_2\text{MnO}_4 + 8\text{H}_2\text{S} = \text{MnS} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$
- c. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} = \text{MnS} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} + 2\text{K}_2\text{SH}$.

Wasserstoff mit Arsen-, Antimon-, Phosphor-
wasserstoff und Kohlenwasserstoffen.

Eine weitere Reihe von Versuchen führte ich mit einem durch alle genannten Gase zugleich stark verunreinigten Wasserstoff aus. Zur Herstellung desselben dienten die gleichen Materialien wie zu den bereits beschriebenen Einzelversuchen. Eine einzige Flasche mit Kaliumpermanganat, in der die Höhe der Flüssigkeitssäule 10 Cm. betrug, genügte vollständig, um bei mässigem Gange alle Verunreinigungen zu entfernen; eine damit verbundene Flasche mit Kaliumhydroxyd hielt die aus den Kohlenwasserstoffen gebildete Kohlensäure zurück. Das so gereinigte Wasserstoffgas wurde in Silberlösung und von da durch eine Chlorcalciumröhre in ein glühendes Glasrohr geleitet. Weder in der Silberlösung konnten Zersetzungprodukte einer der oben erwähnten Verbindungen des Wasserstoffs nachgewiesen, noch im Rohre Spiegel von Arsen oder Antimon erhalten werden. Dasselbe Resultat ergaben ganz analog ausgeführte Versuche mit

Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasser-
stoffen und Phosphorwasserstoff,

und eine letzte Versuchreihe mit ganz unreinem Zink des Handels, welche zeigten, dass zur Reinigung des Wasserstoffs überhaupt, besonders aber behufs Verwendung desselben zu analytischen Zwecken, eine Lösung von übermangansaurem Kalium sich vortrefflich eignet und die gleichzeitige Anwendung verschiedener Reinigungsmittel, die man zur Entfernung dieser Verunreinigungen bisher gebrauchte, nicht nur entbehrlich macht, sondern auch an präziser Wirkung weit übertrifft. Zur Aufnahme des

Schwefelwasserstoff dagegen bleibt die Reinigung durch Kalii- oder Natronlauge notwendig und es empfiehlt sich, um ganz reinen Wasserstoff zu erhalten, diesen zuerst durch eine Flasche mit Permanganatlösung und dann durch eine solche mit Natronlauge zu leiten. Nicht zweckentsprechend erscheint es, statt zweier Flaschen eine mit Natron versetzte Lösung von Permanganat in einer Flasche anzuwenden, da eine solche auf alle Verunreinigungen, mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs, minder intensiv wirkt, als eine neutrale oder schwach schwefelsaure Lösung. Selbstverständlich bildet das Trocknen des Gases durch Schwefelsäure den Schluss der Reinigung.

Im Anschlusse an diese Versuche sei eine Beobachtung erwähnt, die ich zufälliger Weise, und dann wiederholt gemacht habe. In den mit Wasserstoff gesättigten und absolut dicht verschlossenen Waschflaschen zeigte sich nach mehrätigem Stehen (an einem hellen Orte) die unmittelbar nach Beendigung des Versuchs noch intensiv violettblau gefärbte Lösung von Kaliumpermanganat intensiv grün gefärbt; es kann dieselbe nur durch den Wasserstoff selbst, vielleicht unter dem Einflusse des Lichts zu mangansaurerem Kalium reducirt worden sein.

Zur Entscheidung der Frage, ob wirklich reiner Wasserstoff durch Kaliumpermanganat oxydiert werden kann, und ob die Wirkung gleich oder ungleich intensiv bei Anwendung neutraler, angesäufter oder alkalischer Lösung sei, brachte ich in drei calibrirte, mit den betreffenden Lösungen gefüllte, gleich weite Röhren bestimmte Volumen des Gases und beobachtete dieselben täglich. Dabei ergab sich eine fortwährende Verminderung der Volumen in den drei Röhren bis zum völligen Verschwinden des Wasserstoffs; die Oxydation durch neutrale Lösung schritt ungleich rascher vor, als die beiden anderen; nachstehende Zahlen drücken beispielweise diese Verschiedenheit während der drei ersten Beobachtungstage aus.

	Anzahl der pro Stunde oxydierten Cubikcentimeter Wasserstoff.		
	I. Tag.	II. Tag.	III. Tag.
Saure Lösung. . . .	0,07	0,16	0,06
Alkalische Lösung . .	0,10	0,08	0,17
Neutrale Lösung. . . .	0,87	0,30	0,22

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass durch Reinigung mit übermangansaurem Kalium ein Wasserstoff erhalten werden kann, in dem sich mit den gewöhnlichen Reagentien keinerlei Verunreinigungen mehr nachweisen lassen, suchte ich die viel bestrittene Frage zu entscheiden, ob reiner Wasserstoff reducirend auf Silbernitratlösung einwirke oder nicht. Zu dem Zwecke wurde ganz reine Silberlösung in ein Kölbechen mit doppelt durchbohrtem Korke gebracht und das Einleitungsrohr sowohl, wie das zweite Rohr, aus dem der Wasserstoff austrat, mit sorgfältig gereinigten Baumwollkorken verschlossen, um eine etwaige Verunreinigung der Silberlösung durch Staub zu verhüten. Die Versuche wurden unter Vermeidung des Tageslichts im Dunkeln angestellt. Es fand sich, dass Wasserstoff das Silbernitrat reducirt. Waren die Silberlösungen verdünnt, so schied sich das Silber als sehr feines Pulver ab, in concentrirten Lösungen dagegen bildete sich ein schöner Silberspiegel.

II.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilbersulfid:

von

Friedrich Gramp.

Bis vor nicht sehr langer Zeit glaubte man allgemein, Salpetersäure sei ohne jede Einwirkung auf die beiden

Varietäten des Quecksilbersulfids. Wir verdanken Barfoëd¹⁾ die Beobachtung, dass schwarzes Quecksilbersulfid durch 24 Stunden lang fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. in ein weisses Sulfidnitrat von der Formel $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgS$ verwandelt wird, und Heumann²⁾ erhielt neuerdings dieselbe Verbindung durch Erhitzen von quecksilberhaltigem Zinnober mit verdünnter Salpetersäure, er erklärt ihre Entstehung durch Einwirkung zuerst gebildeten Nitrates auf das Sulfid.

In einer Notiz über die Analyse des Zinnobers (dies Journ. [2] 11, 78) zeigte ich, dass Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in geschlossenen Röhren bei 120° den Zinnober vollständig und sehr rasch zu Mercurisulfat oxydiere, und erwähnte, dass Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 bei 120° diese Oxydation nur unvollständig bewirke. Ich beobachtete damals die Entstehung einer weissen krystallinischen Verbindung, die mit der von Barfoëd und Heumann erhaltenen Verbindung grosse Aehnlichkeit besitzt. Inzwischen habe ich dieselbe wiederholt dargestellt und durch meine Untersuchungen als von jener verschieden gefunden, wie aus nachstehenden Mittheilungen hervorgeht.

Erhitzt man 1 Grm. Zinnober in einer etwa 30 Co. fassenden, schwer schmelzbaren Glasröhre mit 10 Cc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. während 3 Stunden auf 120°, so findet man an Stelle des Zinnobers einen weissen pulvriegen Körper, welcher unter dem Mikroskope aus gleichartigen, gut ausgebildeten, rhombischen Prismen bestehend erscheint. Die vor dem Aufblasen des Rohres durch niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs schwach blau gefärbte Flüssigkeit enthält neben unzersetzer Salpetersäure Quecksilber als Oxydsalz und Schwefelsäure. Bei dieser Darstellungsart der weissen Verbindung explodiren trotz aller Vorsicht die meisten Röhren, und es gelingt deshalb nicht gut, genügendes Material zur Untersuchung zu beschaffen. Man erhält dieses dagegen sehr leicht durch

¹⁾ Gmelin-Kraut, 3, 760.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 1488.

Anwendung von schwarzem Quecksilbersulfid und kann auf denselben Cubikraum der Röhren davon die doppelte Menge und entsprechend Salpetersäure nehmen, ohne eine Explosion befürchten zu müssen.

Die Substanz erwies sich in Wasser und Salpetersäure von 1,2 sp. G. vollkommen unlöslich. Im lufttrocknen Zustande erhitzt, fürbt sie sich zunächst gelb, schmilzt und giebt dann einen starken Wasserbeschlag. Bei weiterem Erhitzen treten rothbraune (salpetrige) Dämpfe auf und schliesslich verflüchtigt sie sich vollständig unter Bildung eines aus Quecksilberkugelchen und schwefelsaurem Quecksilberoxydul bestehenden Sublimates. Bei vorsichtiger Behandlung mit Kaliumhydroxydlösung fürbt sich die Verbindung zuerst gelb, dann gelbbraun, und zuletzt schwarz, in die kalisch. Lösung gehen beträchtliche Mengen Salpetersäure, aber keine salpetrige Säure und keine Schwefelsäure über. Dem schwarzen Rückstand entzieht heisse Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Quecksilber, und es bleibt reines schwarzes Schwefelquecksilber zurück. Aus diesem Verhalten konnte geschlossen werden, dass Quecksilbersulfid, Quecksilbernitrat und Krystallwasser Bestandtheile der Verbindung bilden. Die quantitative Analyse zeigte, dass darin auch Quecksilberoxyd enthalten sei. Diese ergab für die Präparate verschiedener Darstellungen aus rothem und schwarzem Quecksilbersulfid dieselben Prozentsätzen.

Das Quecksilber wurde nach völliger Oxydation der Verbindung durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohre auf 120° und Verjagen der Salpetersäure auf dem Dampfbade entweder mit Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelquecksilber gefällt und gewogen oder durch phosphorige Säure und Salzsäure in Quecksilberchlorür übergeführt und in dieser Form bestimmt.

Die Oxydation zum Zwecke der Schwefelbestimmungen geschah in gleicher Weise wie zu den Quecksilberbestimmungen und der Analyse des Zinnachers.

Zur Bestimmung der Salpetersäure bediente ich mich

des von mir beschriebenen Verfahrens (dies Journ. [2] 11, 73), indem ich zunächst die Verbindung durch Erhitzen mit Kaliumhydroxydlösung zersetzte, in der erhaltenen quecksilbersfreien Lösung die Salpetersäure durch Natriumamalgam in Ammoniak überführte und dessen Menge durch Titrirung mit Schwefelsäure ermittelte.

Versuche im Thermoataten ergaben, dass der Wasserverlust bei 150° zwar constant, aber nicht vollständig ist, und bei weiterem Erhitzen Zersetzung eintritt. Es musste deshalb die Wasserbestimmung durch Erhitzen der mit Kupferoxyd gemengten Substanz in einem, wie zur Elementaranalyse hergerichteten Glasrohre mit vorgelegtem Kupferdrahtnetz und Auffangen des Wassers in einer Chlorcalciumröhre ausgeführt werden.

Die Präparate zur Analyse entstammten 3 verschiedenen Darstellungen und sind in den nachfolgenden Angaben mit I, II und III unterschieden.

Das erste Präparat war aus rothem Quecksilbersulfid erhalten und bestand aus dem gemengten Inhalte von 5 Röhren. Das zweite und dritte Präparat war aus schwarzem Quecksilbersulfid dargestellt und durch Vermischen des Inhalts von 10 und von 3 Röhren gewonnen.

Quecksilberbestimmungen:

Grm. Substanz.	Grm. HgS	Proc. Hg
I. 1. 0,4413	0,3117	72,81
II. 2. 0,3173	0,2764	72,54
III. 3. 0,3712	0,3184	72,79
	Grm. Hg ₂ Cl ₂	
III. 4. 0,3272	0,2806	72,69

Schwefelbestimmungen:

Grm. Substanz.	Grm. BaSO ₄	Proc. S
I. 1. 0,3272	0,2211	7,84
II. 2. 0,3773	0,2149	7,82
III. 3. 0,2426	0,1888	7,65

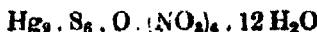
Salpetersäurebestimmungen:

Grm. Substanz.	Grm. NH ₃	Proc. NO ₃
III. 1. 0,4408	0,01294	0,38
III. 2. 0,5694	0,01476	0,45

Wasserbestimmungen:

Grm. Substanz.	Verlust bei 150°	Proc. H ₂ O
II. 1. 0,9100	0,0492	5,49
III. 2. 1,0855	0,0578	5,27
	Grm. H ₂ O durch Verbrennen	
III. 3. 0,7146	0,0558	9,21

Diese Zahlen entsprechen der Bruttoformel



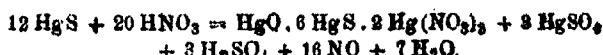
oder



wie folgende Zusammenstellung ergiebt.

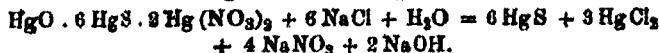
	Berechnet für			Gefunden.			Im Mittel.
	Hg ₉ · S ₆ · O · 4 NO ₃ · 12 H ₂ O	1.	2.	3.	4.		
Hg ₉	1300	72,81	72,61	72,64	72,78	72,69	72,65
S ₆	192	7,77	7,84	7,82	7,85	—	7,84
O	16	0,65	—	—	—	—	—
4 NO ₃	348	10,63	9,88	9,45	—	—	9,71
12 H ₂ O	218	8,74	9,21	—	—	—	8,21
	2474	100,00					99,41
H ₂ O bei 150° entsprechend							
7 H ₂ O	128	5,09	5,49	5,27	—	—	5,38

Das von mir erhaltenes Oxsulfidnitrat unterscheidet sich demnach sehr wesentlich von dem Sulfidnitrat Barfoëd's. Seine Entstehung lässt sich durch folgende Formelgleichung erklären:



Die Entscheidung der Frage, ob nicht ein oder mehrere Quecksilberatome der Verbindung in der Oxydulform darin enthalten seien, verlangte noch weitere Versuche. Es erschien mir dies anfangs unzweifelhaft, weil der durch Zersetzung mit Kaliumhydroxyd erhaltene Rückstand sich in verdünnter Salpetersäure nicht ohne Stickoxydentwicklung auflöste. Da alle Quecksilberoxydverbindungen sich in Berührung mit Alkalihalogenuren zu Quecksilberhalogenuren umsetzen, erzielte ich abgewogene Mengen meiner

Substanz mit concentrirter Chlornatriumlösung im zugeschmolzenen Rohre kurze Zeit auf 100°. Es trat dadurch eine totale Umsetzung in schwarzes Quecksilbersulfid und gelöstes Quecksilberchlorid ein. Dem Quecksilbersulfid entzog verdünnte Salpetersäure kein Quecksilber, während, wenn die Verbindung Quecksilber in Oxydulform enthielte, unlösliches Quecksilberchlorür diesem hätte beigemengt sein und von der Salpetersäure aufgenommen werden müssen. Das Verhalten der Chlornatriumlösung zu Ammoniak bewies, dass diese Quecksilber nur in Oxydform enthielt. Dieselbe reagierte schwach alkalisch und es lässt sich die Zersetzung der neuen Verbindung durch Chlornatrium mittelst folgender Formelgleichung versinnlichen:



Quecksilberoxyd blieb trotz des frei werdenden Natriumhydroxyds nicht ungelöst, da die Gegenwart von viel überschüssigem Chlornatrium die Zersetzung des Quecksilberchlorids durch Natriumhydroxyd verhindert.

Die quantitativen Versuche ergaben nachstehende Zahlenwerthe:

1. Von 0,3558 Grm. Substanz erhielt ich bei der Behandlung mit NaCl direct als unlöslichen Rückstand 0,2008 Grm. entsprechend 56,43 Proc. HgS, aus dem Filtrate desselben wurden durch Schwefelwasserstoff 0,0996 Grm. HgS gefällt, entsprechend 24,02 Proc. Hg.

2. 0,4980 Grm. Substanz gaben direct 0,2450 Grm. oder 55,94 Proc. HgS, aus dem Filtrate wurden weitere 0,1221 Grm. HgS, entsprechend 24,11 Proc. Hg, erhalten.

Diese Zahlen stehen in gutem Einklange mit der oben gegebenen Zersetzungsgleichung:

Diese verlangt	Gefunden wurden	
	1.	2.
Hg S als solches	56,24	56,43
Hg in Lösung	24,28	24,02

Das Auftreten von Stickoxyd bei der Behandlung des unlöslichen Zersetzungspproduktes mit Kaliumhydroxyd lässt sich durch die Annahme erklären, dass das Quecksilberoxydatom mit Quecksilbersulfid zu einem durch Salpetersäure zersetzbaren Oxsulfid verbunden sei.

III.

Ueber Beimengungen des Molybdünglanzes; von Hans Thürach.

Allgemein bekannt ist das Vorkommen von Molybdänocker als durch Oxydation entstandener Ueberzug des Molybdünglanzes. Eine im hiesigen Laboratorium von Herrn A. Hahn ausgeführte Untersuchung des Molybdünglanzes führte zur Annahme, dass Molybdänsäure oder Molybdate nie fehlende Beimengungen des Molybdünglanzes sein müssen. Da Herr Hahn die Untersuchung nicht vollenden konnte; dieses Vorkommen aber für die genetischen Beziehungen der Molybdänmineralien unter einander von Interesse zu sein schien und in den Lehrbüchern der analytischen Chemie und Mineralogie desselben keine Erwähnung geschieht, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Kaemmerer eine Reihe von Molybdünglanzproben verschiedener Abstammung einer eingehenderen Prüfung in dieser Beziehung unterworfen.

Da die Molybdänsäure in etwa 500 Theilen kalten und 960 Theilen kochenden Wassers löslich ist (diese Angaben beziehen sich wohl auf das Anhydrid), so liess sich die Frage nach dem Gehalte des Molybdünglanzes an freier Säure leicht durch Digeriren desselben mit kaltem Wasser lösen. Zunächst wurde eine Probe von etwa 10 Grm. des fein zerriebenen Minerals mit kaltem Wasser angerührt, öfters umgeschüttelt und nach 24 Stunden die grün gefärbte Lösung abfiltrirt. Beim Einengen derselben entstand eine geringe weisse pulverige Ausscheidung, welche sich bei der Analyse als schwefelsaures Calcium mit Spuren von durch die Flamme leicht erkennlichem schwefelsaurem Strontium erwies. Beim vollständigen Eintrocknen eines Theiles dieser Lösung auf dem Dampf-ble blieb ein durch Molybdäntoxyd, Mo_2O_5 , blau gefärbter Rückstand, den man stets bei allmäßlicher Verdunstung von Lösungen freier Molybdänsäure auf dem

Dampf- oder Wasserbade erhält¹⁾). In einem anderen Theile dieser Lösung wies ich die Molybdänsäure durch Zusatz von Schwefelsäure und Verdampfen bis zur beginnenden Verflüchtigung derselben durch die nach dem Erkalten entstehende intensiv blaue Färbung nach. Doch liessen diese Versuche immerhin noch Zweifeln Raum, ob die Molybdänsäure im freien Zustande oder als Salz in Lösung gegangen war. Weitere Beweise für die erste Annahme fand ich in der Eigenschaft der Lösung: blaues Lackmuspapier zu röthen, welche der wässrigen Lösung der Molybdänsäure zukommt, in der Bräunung von Curcumapapier durch dieselbe (nach dem Trocknen desselben besonders deutlich hervortretend), endlich in der Fällung von braunem Molybdänsulfid, die Schwefelwasserstoff in der Lösung verursachte, während nach dem Abfiltriren des Molybdänsulfids darin durch Salzsäure kein üblicher Niederschlag mehr entstand, der von einem gelösten Molybdate hätte herrühren können.

In dem kalten wässrigen Auszuge liessen sich außer dem Calcium, Strontium nur durch die Flamme, Magnesium, Eisenoxydul und Schwefelsäure nachweisen.

Der von der Digestion mit kaltem Wasser gebliebene Rückstand wurde nun mit Wasser wiederholt ausgekocht. Der heiße Auszug röthete Lackmus nicht und brachte auf Curcumapapier keine Bräunung hervor. Schwefelwasserstoff erzeugte darin keine Fällung, färbte denselben aber gelbroth und erst nach Zusatz von Salzsäure fiel braunes Molybdänsulfid aus. Die Lösung enthielt außerdem noch Spuren von Calcium, Eisen und Schwefelsäure. Da das Calciummolybdat schwerer löslich ist als das Eisensalz, sich aber doch in Wasser merklich löst²⁾, so kann man mit Sicherheit annehmen, die Molybdänsäure sei an Calcium gebunden in der Lösung enthalten gewesen.

Bei darauf folgender Behandlung des mit Wasser

¹⁾ Eine bezügliche Beobachtung findet sich in G. Bischof, Geologie I. Auflage II. S. 1880.

²⁾ Bischof, Geologie III. S. 775

ausgezogenen Rückstandes mit verdünnter, kalter Salzsäure ging wieder eine kleine Menge Molybdänsäure neben viel Eisen (als Oxydul und Oxyd), dann Aluminium, Calcium, Strontium, das auch durch schwefelsaures Calcium nachgewiesen werden konnte, Magnesium und Schwefelsäure in Lösung. Als ich den gebliebenen Rückstand wiederholt mit concentrirter Salzsäure (1 Volum Säure zu 1 Volum Wasser) längere Zeit auf dem Dampfbade erwärme, bis nichts mehr in Lösung ging, erhielt ich durch Verdampfen der gelbgrünen salzsauren Lösung zur Trockne einen gelbbraunen Rückstand, der mit Schwefelsäure die Molybdänreaction nicht gab. In der salzsauren Lösung des Abdampfrückstandes erzeugte Schwefelwasserstoff einen geringen braunrothen Niederschlag, der sich in Schwefelammonium zum grossen Theile löste und nach der üblichen Weise abgeschieden und wieder gelöst mit Rhodankalium keine Molybdänreaction gab. Die Prüfungen der Lösung auf Zinn mittelst Quecksilberchlorid und Wismuthnitrat blieben auch bei dreimaliger Wiederholung des Versuches mit grösseren Mengen zweifelhaft. Der in Schwefelammonium unlösliche Theil des Schwefelwasserstoffniederschlages enthielt kleine Mengen von Kupfer und Wismuth.

Im Filtrate des Schwefelwasserstoffniederschlages endlich fand ich noch Eisen als Eisenoxyd, Aluminium, Calcium, Strontium, geringe Mengen Magnesium und Schwefelsäure. Das gänzliche Fehlen des Molybdäns im heissen Salzsäureauszug beweist, dass das in den wässrigen und mit verdünnter Salzsäure hergestellten Auszügen gefundene Molybdän nicht von einer Zersetzung des Molybdänglances durch Wasser oder Salzsäure herführen konnte.

Den Rückstand von der letzten Behandlung mit Salzsäure oxydierte ich mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., verdampfte zur Trockne und laugte mit Wasser aus. Dieses nahm nichts mehr als geringe Mengen von Molybdänsäure auf; durch die Salzsäure waren dem Molybdänglanze alle löslichen Beimengungen entzogen worden.

Beim Aufkiesen der rückständigen Molybdänsäure in Ammoniak blieb ein geringer weisser Rückstand, welcher aus frisch gefällter Kieselsäure und Quarzsand bestand.

Ausser dieser ersten Molybdänglanzprobe untersuchte ich noch 4 weitere von verschiedenen Bezugsquellen stammende Stücke. In den wässrigen Auszügen dreier derselben fand ich in der angegebenen Weise freie, in einem mit sehr viel Eisenocker überkleideten Stücke nur gebundene Molybdänsäure. Alle Proben enthielten Schwefelsäure als schwefelsaures Calcium, Strontium konnte ich nur noch in einer Probe in Spuren nachweisen.

Als bemerkenswerthes Resultat dieser Untersuchung dürfte zu bezeichnen sein das stete Vorkommen von Molybdänsäure oder molybdänsaurem Calcium im Molybdänglanz, wodurch die Erklärung der Entstehung der natürlich vorkommenden Molybdäne aus dem Molybdänglanz eine weitere Stütze erhält. Die Entstehung der freien Molybdänsäure neben schwefelsaurem Calcium, Strontium und Magnesium erklärt sich einfach aus der Oxydation des Molybdänglanzes zu Molybdänsäure und Schwefelsäure, welche letztere mit den beigemengten Carbonaten des Dolomits (der häufig Strontium bis zu 4 Prozent enthält) sich zu Sulfaten umsetzte, von denen das leichter lösliche Magnesiumsulfat fast vollständig ausgewaschen wurde, während die schwer löslichen Sulfate von Calcium und Strontium in grösserer Menge zurückblieben.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen ferner, dass sich durch Behandeln mit Salzsäure dem Molybdänglauze alle fremden Bestandtheile mit Ausnahme der Kieselsäure entziehen lassen, was bei der Analyse, wie bei der Verarbeitung dieses Minerals vortheilhaft benutzt werden kann. Zur Aufschliessung des Molybdänglanzes im rohen und gereinigten Zustande bedient man sich sehr vortheilhaft der Salpetersäure von 1,3 — 1,4 spec. Gew., welche beim Erwärmen das Molybdän rasch in Molybdänsäure überführt. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. wirkt in der Kälte kaum merklich, beim Erwärmen überaus heftig auf den Molybdänglanz ein. Brom, in Wasser oder in Salz-

säure gelöst, wirkt gar nicht auf das Molybdänsulfid, nur die oben aufgezählten Beimengungen werden davon aufgenommen. Die Aufschliessung des Molybdänglanzes durch Rösten ist sehr zeitraubend; man kann dieselbe aber durch Aufstreuen von salpetersaurem Ammonium auf die erhitzte Masse ungemein beschleunigen. Der Rückstand pflegt dann schwefelfrei zu sein, da aller Schwefel theils als schweflige Säure, theils als schwefelsaures Ammonium entweicht.

IV.

Ueber die Reindarstellung von Wismuth und Wismuthverbindungen:

von

Hans Thürach.

Die Darstellung des metallischen Wismuths und der Wismuthverbindungen im Zustande völliger Reinheit bietet aussergewöhnliche Schwierigkeiten, da hauptsächlich zwei das Wismuth stets begleitende Metalle, Eisen und Silber, demselben hartnäckig anhaften. Die grosse Zahl der zur Reinigung des Wismuths gegebenen Vorschriften und der im Vergleich zu unreinem Wismuth ausserordentlich hohe Preis des gereinigten (aber meist noch unreinen!) Metalles bekunden genügend das Bedürfniss einer einfachen und zweckentsprechenden Reinigungsmethode. Auf Veranlassung und unter Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Kaemmerer, führte ich eine Reihe Versuche aus, um dem fühlbaren Mangel einer besonders für das Arbeiten in Laboratorien in kleinerem Maasstabe tauglichen Methode zu begegnen.

Die meisten bisher zu diesem Zwecke empfohlenen Methoden beruhen darauf, dass sich die dem Wismuth beigemengten fremden Metalle beim Schmelzen in alkalischen Medien leichter und eher mit Sauerstoff und

Schwefel verbinden, als das Wismuth selbst. Die älteste Angabe darüber führt wohl von Quesneville her (Journ. d. Pharm. 16, 554; Berz. Jahresber. 11, 183), der empfahl, das rohe Wismuth so lange mit Salpeter zu schmelzen, als eine genommene Probe sich noch roth, violett oder indigblau färbt. Sobald die Probe grün oder gold-gelb von der Farbe des reinen Wismuthoxyds erscheint und diese Färbung auch nach dem Erkalten beibehält, sei das Wismuth rein. In der That sind die Anlauffarben höchst charakteristisch für den Grad der Reinheit des metallischen Wismuths, und es lässt sich meinen Versuchen zufolge nach dem Quesneville'schen Verfahren leicht reines Wismuth gewinnen, jedoch nicht ohne beträchtlichen Verlust an Wismuth, das gleichfalls oxydiert wird und in die Schlacke eingeht. Bei Verarbeitung grosser Mengen kann dieser Verlust möglicherweise bedeutend herabgedrückt werden, beim Arbeiten mit nur wenigen Pfunden macht die Grösse desselben die Methode unbrauchbar oder vielmehr außerordentlich kostspielig. An demselben Gebrechen leiden die Methoden von Muspratt (in dessen Handbuch von Stohmann und Keri), welcher Schmelzen des Metalles mit $\frac{1}{18}$ seines Gewichts Kalisalpeter und Boraxglas im Graphittiigel oder auch Schmelzen mit Kalisalpeter und Kochsalz empfiehlt. Das von Werther (dies Journ. 55, 227) empfohlene Verfahren, Zusammenschmelzen des Wismuths mit $\frac{1}{8}$ Gewichttheil kohlensauren Natriums und $\frac{1}{44}$ Gewichtstheil Schwefel setzt eine stets gleiche Verunreinigung des Metalles voraus; außerdem müsste entweder ein Theil der beigemengten Metalle unangegriffen bleiben oder Wismuth mit in die Schlacke gehen. — Nach R. Schneider (Pogg. Ann. 96, 494) bestehen die aus erstarrendem unreinem Wismuth hervorbrechenden Kugeln aus fast reinem Wismuth, und empfiehlt er dieselben zur Gewinnung reinen Wismuths aus käuflichem unreinen. Es mag dies mitunter, besonders wenn etwas grössere Mengen zu Gebote stehen, sehr vortheilhaft sein, man vermag aber auf diesem Wege nicht sämmtliches Wismuth in den Zustand vollkommener

Reinheit überzuführen. — Von den mir bekannt gewordenen Methoden sei noch die von Herapath (Muspratt's Handbuch von Stohmann und Kerl) erwähnt, wonach man vollkommen reines Wismuth erhalten soll, wenn man das unreine Metall in Salpetersäure löst, mit Wasser füllt, den Niederschlag mit Natronlauge auskocht, um Arsen und Thallium zu entfernen, das ausgewaschene Oxyd neuerdings in Salpetersäure löst, wieder mit Wasser füllt und nun den Niederschlag mit Kohle im Kohlentiegel reducirt. Nach meinen Versuchen ist es unmöglich, auf diese Art eisenfreies Wismuth zu gewinnen, das Eisenoxyd füllt stets mit dem Wismuth nieder und zwar auch dann, wenn man statt der Salpetersäure Königswasser zur Lösung benutzt und das Wismuth, statt als Nitrat, als Oxychlorid füllt, und auch bei öftmaliger Wiederholung dieser Operationen. Von den erwähnten, zum Arbeiten im Laboratorium geeigneten Methoden¹⁾ erfüllt somit keine alle Ansprüche vollkommen. Ich versuchte zunächst, das ursprüngliche Verfahren von Quesneville zu verfeinern, indem ich das unreine, eisenhaltige Wismuth mit nur sehr wenig Salpeter, dem grösseren Mengen kohlensauren Natriums beigemengt waren, zusammenschmolz. Nach sehr kurzer Zeit fand ich in der That auch das Wismuth eisenfrei, aber stets waren trotz aller Vorsicht beträchtliche Mengen Wismuths in die Schlämme gegangen. Es liess sich die Oxydation in offenen und bedeckten Tiegeln niemals auf das Eisen allein beschränken, und schien besonders die alkalische Beschaffenheit der Schmelze die Oxydation des Wismuths zu bedingen. Als ich das eisenhaltige Wismuth mit chlorsaurem Kalium zusammenschmolz, fand ich nach halbstündiger Einwirkung fast keine Spur Eisen und gar kein Wismuth oxydiert, sobald aber dem chlorsauren Kalium nur sehr geringe Mengen

1) Von den in Joachimsthal gebräuchlichen Darstellungswaisen des Wismuths (Wagner, Jahresbericht 1858, S. 909, und R. Vogel, Dingl. pol. Journ. 187, 187) und anderen in der Grossindustrie eingebürgerten Methoden sehe ich hier selbstverständlich ab.

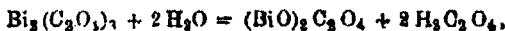
Natriumcarbonats zugesetzt würden, erfolgte die Oxydation des Eisens vollständig, während gleichzeitig nur Spuren von Wismuthoxyd entstanden, weil sich die Alkalinität der Schmelze durch die Zersetzung des Kaliumchlorates nicht wie bei der des Nitrates steigern konnte. Ich habe bei oft wiederholten Versuchen das Schmelzen des unreinen Wismuths während einer Viertelstunde unter einer Decke von chloräurem Kalium, dem sehr wenig Natriumcarbonat (etwa 2--5 Proc., je nach dem Grade der Reinheit des Wismuths) zugesetzt ist, als die weitaus beste Methode bewährt gefunden, um reines, absolut eisenfreies Wismuth ohne Verlust aus unreinem Metalle zu gewinnen, und kann ich dieselbe als sehr zweckentsprechend empfehlen.

Weit schwieriger erschien es, die Trennung des Wismuths vom Eisen auf nassem Wege zu bewirken. Wie schon Heinrich Rose (Pogg. Ann. 110, 411) angegeben und auch oben bereits theilweise erwähnt wurde, enthalten alle aus eisenhaltigen salzsäuren, bromwasserstoff- oder salpetersäuren Lösungen durch Verdünnen mit Wasser gefüllten basischen Wismuthverbindungen schon unmittelbar nach ihrer Füllung Eisen und um so mehr davon, je länger dieselben in der Fällungsflüssigkeit suspendirt bleiben. Nach meinen Erfahrungen scheint, wenn man durch wiederholte derartige Fällungen den Eisengehalt bis zu einem sehr unbedeutenden, aber dennoch merklichen herunterdrückte, überhaupt gar keine Trennung mehr durch wiederholtes Lösen und Fällen bewirkt zu werden. Auffallender Weise liessen sich kleine Mengen Eisen von Wismuth auch nicht durch Schwefelwasserstoff trennen; möchte die Lösung stark oder schwach sauer, heiss oder kalt, salzsauer, schwefelsauer oder salpetersauer sein, niemals konnte ich durch Schwefelwasserstoff eisenfreies Wismuthsulfid erhalten. Selbstverständlich benutzte ich nur durch Blinsteink- und Baumwollthürme von mitgerissenem Schwefeleisen und Eisenchlorid sorgfältig gereinigtes Schwefelwasserstoffgas oder reines Schwefelwasserstoffwasser zu meinen Versuchen. — Bekanntlich wird das

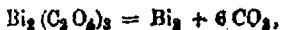
Wismuthoxyd durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Cyankalium sehr leicht und vollständig zu metallischem Wismuth reducirt, und diese Reduction sogar bei quantitativen Analysen häufig als Controversuch ausgeführt. Ich fand, dass sich auch durch die Reduction mit Cyankalium aus eisenhaltigem Wismuthoxyd kein eisenfreies Wismuth erhalten lässt. — Ein Versuch durch Erhitzen des eisenhaltigen Wismuthoxyds, das Eisen in das in Säuren unlösliche Oxyd zu verwandeln, und das Wismuthoxyd davon durch eine verdünnte Säure zu trennen, scheiterte gleichfalls, weil sich alles Eisen mit dem Wismuth wieder auflöste. — Da Kaliumbichromat saure Ferrinitratlösungen nicht fällt, dagegen vollständige Fällungen in salpetersauren Wismuthnitratlösungen bewirkt, glaubte ich die Trennung beider Metalle durch dieses Reagens vortheilhaft bewirken zu können. Die beiden Salze, das gelbe, $\text{Bi}_6\text{Cr}_4\text{O}_{21}$, und das rothe, $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{O}_{15}$, erhält man auch sogleich vollkommen eisenfrei, allein da beide sich mit Ammoniak, Natriumhydroxyd, kohlensaurem Natrium und kohlensaurem Ammonium nur sehr unvollständig zersetzen, das Wismuth sich somit durchaus nicht in eleganter Weise wieder abscheiden lässt, konnte von dieser Trennung kein erspriesslicher Gebrauch gemacht werden. — Bessere Resultate versprach die Fällung des Wismuths durch Zink als Metallschwamm. Verwendet man salzaure Lösungen dazu, so scheidet sich anfangs nur reines metallisches Wismuth ab, sobald aber die freie Säure durch das Zink stärker abgestumpft ist, fällt Wismuthoxychlorid mit nieder, und falls die Lösung eisenhaltig war, enthält dieses auch Eisen. Durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure lässt sich zwar das eisenhaltige Oxychlorid aus dem Wismuthschwamm entfernen, doch eignet sich auch diese Reaction nicht zu einer praktikablen Trennungsmethode. — Eine für die Darstellung mancher Wismuthverbindungen wohl vortheilhaft verwerthbare Trennungsweise des Wismuths vom Eisen kann man auf die leichte Darstellung gut krystallisirender Doppelsalze des Wismuthchlorids und der Chloralkalien gründen. Das

Kaliumwismuthchlorid, $K_2 Bi Cl_3$, eignet sich vorzugsweise zu diesem Zwecke; es enthält, aus eisenhaltigem Wismuthoxyd, resp. Wismuthchlorid, einfach durch Zusammenlösen der beiden Salze in den von der Formel geforderten Mengen unter Zusatz von Salzsäure dargestellt, nur Spuren von Eisen und kann auch davon durch einmaliges Umtkristallisiren aus salzsaurer Lösung befreit werden. —

Als das in seiner Anwendung einfachste und sicherste Trennungsmittel von Eisen und Wismuth erwies sich mir schliesslich Oxalsäure, die in verschiedener Weise zu diesem Zwecke benutzt werden kann. Setzt man zu einer schwach sauren Wismuthnitratlösung eine gesättigte Lösung von Oxalsäure, so entsteht sogleich ein weisser kristallinischer Niederschlag von Wismuthoxalat, $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 15H_2O$. Man erhält auch aus eisenhaltigen Lösungen sogleich ein eisenfreies Präparat, doch muss man einen allzu grossen Überschuss von Oxalsäure vermeiden, weil sich darin das Wismuthoxalat merklich löst, und man darf den Niederschlag nicht zu lange mit viel Wasser stehen lassen oder auf dem Wasserbade digeriren, da er sonst in Wismuthyloxalat, $(BiO)_2C_2O_4$, übergeht



und sich diesem wieder Eisenhydroxyd beimengt. Beim Glühen des Wismuthoxalats im Porzellantiegel über der Bunsen'schen Lampe zersetzt es sich in Kohlensäure und metallisches Wismuth



das dann leicht in eine beliebige Form übergeführt werden kann. Für die praktische Verwendung der Oxalsäure zur Reinigung des Wismuths von Eisen empfiehlt es sich, das eisenhaltige Wismuthoxyd oder metallische Wismuth in möglichst wenig Salpetersäure zu lösen, die Lösung mit einem kleinen Überschusse von Oxalsäure zu versetzen und dann zur vollständigen Fällung bedeutend zu verdünnen, nach dem Absitzen des Niederschlages rasch zu filtriren und mit kaltem Wasser auszuwaschen. Durch längeres Digeriren in der eisenhaltigen Flüssigkeit mit

Eisen verunreinigte Niederschläge geben beim Glühen ein Gemenge von reinem metallischem Wismuth und eisenhaltigem Wismuthoxyd, welche durch Salzsäure getrennt werden können. Eisenhaltiges Wismuthoxyd lässt sich durch Erhitzen mit der dreifachen von der Theorie geforderten Menge Oxalsäure fast vollständig reduzieren, so dass man neben eisenfreiem metallischem Wismuth nur sehr wenig eisenhaltiges Wismuthoxyd erhält. Dieser Process erscheint als Umkehrung des oben besprochenen Oxydationsprocesses; während bei jenem das Eisen vor dem Wismuth oxydiert, wird bei diesem das Wismuth vor dem Eisen reduziert.

Versuche über die Abscheidung des Wismuths aus eisenhaltigen Lösungen durch Oxalsäure zu Zwecken der quantitativen Analyse habe ich keine ausgeführt.

Die Trennung des Wismuths von kleinen Mengen beigemengten Silbers, wie sie im käuflichen Wismuth enthalten zu sein pflegen, gelang mir nicht vollständig. Silberhaltiges Wismuthoxyd löst sich in Salzsäure ohne Rückstand auf, und aus der salpetersauren Lösung fällt Chlorwasserstoffsaure die geringe Silbermenge nicht. Digerirt man aus Wismuthchlorid dargestelltes Wismuthhydroxyd, in dem alles Silber als Chlorsilber enthalten sein muss; mit überschüssigem Ammoniak, um das Chlorsilber darin aufzulösen, so gibt zwar etwas hiervon in Lösung, allein das rückständige Wismuthhydroxyd bleibt stets silberhaltig. Glüht man oblosilberhaltiges Wismuthoxyd längere Zeit und bekandelt es damit mit Salpetersäure, so bleibt wohl eine geringe Menge Chlorsilber ungelöst, allein auch die Lösung nimmt Silber auf. Es bliebe demnach zu diesem Zwecke nur der pyrotechnische Weg, durch Abtreiben das Wismuth zu oxydiren und von dem zurückbleibenden Silber zu trennen. Eine Prüfung dieser Methode habe ich nicht unternommen.

Als vortheilhafteste Abscheidungsmethode des Wismuths zu quantitativen Bestimmungen fand ich die Fällung desselben aus heißer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Erhitzen des kalt gefallten Niederschlagess in

der Füllungsflüssigkeit bis zum Sieden derselben. Das Schwefelwismuth sinkt beim Erwärmen zu einem kleinen Volum zusammen und lässt sich dann durch heißes Wasser leicht und vollständig auswaschen. Nach dem Trocknen wird es zuerst im bedeckten Porzellantiegel längere Zeit auf 200—300° erhitzt, dann im offenen Tiegel geröstet und zuletzt stark geglüht und als Wismuthoxyd gewogen.

V.

Ueber einige Methoden der Wasseranalyse;
von
Hermann Kämmerer.

Meine Bemerkungen über den Nachweis der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen in diesem Journal [2] 11, 63 ff. riefen einige höchst unerwartete und theilweise nicht weniger als sachliche Entgegnungen hervor. Böttger (Frankfurter Zeitung vom 1. April 1875) bemerkt, meine Erklärung der verschärfenden Wirkung des bromsauren Natriums auf die Jodkaliumreaction der salpetrigen Säure beruhe auf „einer ganz irrgen Voraussetzung“, da bromsaures Natrium ebenso wie jodsaurer Kalium bei Gegenwart von Essigsäure oder „besser ganz verdünnter Schwefelsäure“ allein schon auf Jodkalium zersetzend einwirke. Wittstein kommt in der Zeitschrift für analyt. Chemie 15, 61 zu demselben Resultat. Er giebt an, „nach ein Paar Minuten“ trete die Violettfärbung, auch dann ein, wenn nur bromsaures Natrium und Jodkalium auf einander einwirken, und keine salpetrige Säure zugegen sei. — In meiner oben citirten Mittheilung findet sich aber ausdrücklich angegeben, dass nur durch sofort eintretende Violettfärbung sich salpetrige Säure in doppelter Verdünnung durch Natriumbromat noch erkennen lasse, und weiter, dass nach 15—20 Minuten auch zwischen

Natriumbromat und Jodkalium allein bei Gegenwart von Essigsäure eine Zersetzung eintrete. Es bringt die Angabe Wittstein's somit viel mehr eine unfreiwillige Bestätigung meiner Angabe als eine Widerlegung derselben. Die beiden Kritiker übersahen, dass die Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die Halogentrioxysäuren je nach der Concentration sehr verschieden ist, wie besonders erlatant das Verhalten der Salzsäure zu chlorsaurem Kalium zeigt. Ist es doch längst bekannt, dass bei Einwirkung von Chlor auf Jod in wässriger Lösung bei einem gewissen Punkte der Verdünnung ein Zerfallen des Chlorjods in Jodsäure und Salzsäure eintritt und beide Verbindungen dann mizersetzt neben einander bestehen. Da die Resultate meiner Arbeiten über Bromsäure speciell und die Oxsäuren der Halogene längst in die verbreitetsten Lehr- und Handbücher übergegangen sind, so fürchte ich nicht, dass mit der einschlägigen Literatur vertraute Fachgenossen die auf mich gerichteten Angriffe als begründete erachten könnten, und glaube deshalb mich um so mehr mit diesen Bemerkungen begnügen zu sollen, als einer der Angriffe durch seinen Ton ohnehin eine Erwiederung verbietet. In dieser Beziehung möchte ich nur noch aufzeigen, dass ich in meiner vorzüglich für Aerzte und Apotheker bestimmt Anleitung zu chemischen Wasseruntersuchungen (Martius, Deutscher Medicinalkalender 1876, S. 105 ff.) des bromo-säuren Natriums als Reagens auf salpetrige Säure nicht erwähnt, weil die Anwendung desselben eine grosse Subtilität erfordert und deshalb leicht zu Täuschungen führen kann. —

Fresenius ward durch die Bedenken, welche ich gegen die von ihm vorgeschlagene Methode zum Nachweis der salpetrigen Säure geltend machte, auch zu einer directen Erwiederung¹⁾ veranlasst, wonach die „beiden Einwürfe Kaemmerer's für die gewöhnlichen Verhältnisse natürlicher Gewässer unbegründet“ sein sollen, während die Erwiederung mit dem Satze schliesst: „Selbstverständ-

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 15, 230.

„lich muss wie jede andere, so auch diese Methode unter Berücksichtigung der Verhältnisse richtig angewendet werden, denn dass in Wasser gelöste Nitrate bei Gegenwart von Kohlenhydraten durch Bacterien zu Nitriten reducirt werden, hat Meusel nachgewiesen, und dass man den Lösungen der salpetrigenen Salze Stoffe zusetzen kann, welche die frei gewordene salpetrige Säure zersetzen, sowie dass solche Substanzen auch in natürlichen Wässern unter abnormalen Umständen vorkommen können, versteht sich von selbst und braucht in dieser Hinsicht nur an Schwefelwasserstoff enthaltende Wasser erinnert zu werden.“

Mit diesem Zugeständnisse meines Gegners könnte ich mich fast für völlig befriedigt erklären, wenn die Fassung desselben nicht den Glauben erwecken müsste, als seien die von mir in Betracht gezogenen Fälle überaus selten. Trotz der gegentheiligen Ansicht von Fresenius kommen dieselben aber bei Untersuchung der Brunnenwässer grosser Städte mit hochgradig verunreinigtem Boden und Grundwasser überaus häufig vor, und nur dieser Umstand veranlasste mich zu meinen Bemerkungen. Bekanntlich machte ich zuerst darauf aufmerksam, dass in vielen Wässern, in denen Essigäure, Jodkalium und Stärke keine Bläuing hervorrufen, eine solche auf nachherigen einfachen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entsteht. Gewöhnlich tritt zuerst nur eine violette Färbung auf, die innerhalb 5—10 Minuten sich zu einer oft ausserordentlich intensiven Bläuing steigert. Ich erklärte diese Reaction verursacht durch die reducirende Wirkung, welche in Wässern gelöste organische Stoffe auf die durch den Zusatz von Schwefelsäure frei gewordene Salpetersäure ausüben, während Fresenius damals die Möglichkeit einer solchen Reduction im Widerspruche mit seiner jüngsten, oben citirten Erklärung bestritt und dieselbe einzig auf die verschärfende Einwirkung der Schwefelsäure auf die Jodkaliumstärkereaction zurückführen will. Für meine Ansicht spricht sehr entscheidend der Umstand, dass wenn man eine Lösung von salpetrig-

saarem Kalium so stark verdünnt, bis auf Zusatz von Schwefelsäure und Jodkaliumstärke die Bläbung dieselbe Intensität erreicht, wie sie nach 10 Minuten in Wüssern der oben erwähnten Art beobachtet wird, auch durch Essigsäure allein sofort eine höchst intensive Bläbung entsteht. Wenn die salpetrige Säure in diesen Wüssern präexistirte, so hätte demzufolge auch der Zusatz von Essigsäure allein schon die Reaction hervorrufen müssen, und es wäre noch weniger erklärlich, warum solche Mengen, denen der Bläungsgrad nach 10 Minuten entspricht, nicht sogleich durch Schwefelsäure angezeigt werden. Nach meiner Ansicht würde somit in allen Wüssern, in denen Essigsäure, Jodkalium und Stärke keine Bläbung hervorrufen, durch nachherigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aber eine anfangs sehr geringe, rasch zunehmende, sehr intensive Bläbung entsteht, keine fertig gebildete salpetrige Säure anzunehmen sein, vielmehr glaube ich, die Jodkaliumreaction bewirke in dem letzten Falle eine Reduction der Salpetersäure durch im Wasser gelöste organische Substanzen. Ich habe nun von 288 qualitativen Wasseranalysen, welche in den letzten zwei Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, die bezüglichen Notizen gesammelt und entnehme denselben, dass darunter 74 Wüsser oder rund 25 Prozent das oben beschriebene Verhalten zeigten.

Nach Fresenius soll beim Destilliren eines Wassers mit Essigsäure das erste Fünftel des Destillates nahezu die gesamte Menge der vorhandenen salpetrigen Säure enthalten. Es ist kein Grund vorhanden, weshalb nicht auch bei der Destillation nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sich die salpetrige Säure ebenso verhalten sollte. Ich habe einige Wüsser aus einem anderen Grunde zur Prüfung auf flüchtige Fettsäuren der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen und dabei beobachtet, dass Bildung von salpetriger Säure in grossen Massen durch Reduction der Salpetersäure stattfindet und sehr lange andauern kann.

Die erste derartige Wasserprobe entstammte dem

Brunnen einer Leimsiederei in einer der bisöigen Vorstädte und erwies sich als hochgradig mit Nitraten und organischen Stoffen verunreinigt. Jodkaliuim, Stärke und Essigsäure gaben in dem ursprünglichen Wasser keine Reaction, auf Zusatz von Schwefelsäure aber trat eine rasch zunehmende, tief dunkelblaue Färbung ein. Zur Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wurden 1500 Cem. Wasser verwendet und je 300 Cem. des Destillates besonders aufgefangen und geprüft. In nachstehender Tabelle habe ich die diesbezüglichen Resultate zusammengestellt:

Bezeichnung des Destillates.	Geruch, Farbe.	Verhalten zu:			
		Kal Stärke.	Kal Stärke und Essigsäure.	Kal Stärke u. Schwei- felsäure.	Ag NO ₃
Destillat.	Geruch nach N ₂ O ₃	Schwache Bläfung.	Sehr inten- sive Bläu- ung.	Ebenso.	Spur weisse Trübung.
Destillat.	Intensiver Geruch nach N ₂ O ₃	Sogleich starke Blauung.	Sogleich höchst intensive Bläfung.	Ebenso.	Geringe Trübung.
Destillat.	Uabe- stimmter Geruch.	Sogleich Blauung.	Sogleich hellblaue Färbung.	Ebenso.	Starke Trübung
Destillat.	Geruch nach Chlor tief dunkel- und N ₂ O ₃ blaue Färbung.	Sogleich			Starke Nieder- schlag.

Es trat demnach in allen 4 Fractionen salpetrige Säure in reichlicher Menge auf.

Noch frappanter konnte ich die reichliche Bildung der salpetrigen Säure beim Destilliren einer Wasserprobe vom Kirchhofe in St. Leonhard bei Nürnberg beobachten. Ich erweiterte den Versuch in der Weise, dass ich nach Destillation. von $\frac{4}{5}$ der Masse wieder mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum verdünnte und nun wieder $\frac{4}{5}$ abdestillirte und diese Operationen bis zu 7 Destillationen wiederholte. Ich erhielt auf diese Weise

Kaemmerer: Einige Methoden der Wasseranalyse. 321

noch in der 25. Fraction, mit der ich den Versuch abschloss, mit Essigsäure und Jodkaliumstärke eine Bläung.

Als ich eine andere Wasserprobe nach Zusatz von Essigsäure destillierte, gab nur die erste Fraction eine sehr schwache Jodkaliumreaction, die dritte Fraction roch intensiv nach Schwefelwasserstoff und wurde durch Bleilösung gebräunt, während in der vorhergehenden und in der folgenden Fraction keine Spur von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Ich brachte den Retortenrückstand nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volum und in dieser Probe, in der sicher keine salpetrige Säure anzunehmen war, bewirkten Jodkalium, Stärke und Schwefelsäure, nicht aber Essigsäure eine intensive Bläung, die doch unzweifelhaft nur durch Reduction der Salpetersäure verursacht sein konnte.

Beim Einkochen stark verunreinigter Brunnenwässer zum Zwecke der Bestimmung der temporären Härte oder des Chlors habe ich in der letzten Zeit wiederholt Abscheidungen erhalten, die auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelten, während in dem ursprünglichen Wasser weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelalkalien nachweisbar waren. Dies sind wohl gewichtige Beweise für die starken Reductionswirkungen, welche beim Kochen unreiner Wässer eintreten können, und zeigen in auffallender Weise, dass man bei qualitativen Analysen derselben das Kochen, wo immer möglich, vermeiden muss, um sich vor Täuschungen zu bewahren. Es gilt dies nicht nur für den Nachweis der salpetrigen Säure und des Schwefelwasserstoffs, sondern insbesondere auch für den des Ammoniaks.

VI.

Ueber die Anwendung des Tannins bei der Wasser-analyse;

von

Hermann Kaemmerer.

Zu hygienischen Zwecken ausgeführte chemische Wasseruntersuchungen liefern selten die Mediciner befriedigende Resultate, da die von den Chemikern angewandten Reagentien meist nur anorganische Stoffe zu entdecken gestatten, deren Genuss im Wasser die Entstehung von Epidemien oder sporadischen ernsten Erkrankungen nicht hervorzurufen vermag, selbst wenn dieselben darin sehr reichlich enthalten sind. Die meisten chemischen Wasseruntersuchungsmethoden lassen die Natur der im Wasser gelösten organischen Substanz unbestimmt und höchstens aus dem Geruche des verkohlenden Abdampfrückstandes wird ein Schluss auf die Gegenwart stickstoffreier oder stickstoffhaltiger organischer Substanzen gezogen, der unsicher genug ist, da die Gegenwart beider Arten von Verbindungen häufig eine Unterscheidung vereitelt oder reichlich vorhandene Nitrate das Auftreten charakteristisch riechender Zersetzungssprodukte durch völlige Oxydation derselben verhindern. Und doch liegt den Hygienikern oft sehr viel daran, bestimmt zu wissen, ob sich in einem Wasser faulnissfähige Stoffe, besonders solche thierischer Abstammung, finden, da der gegenwärtige Stand ihrer Wissenschaft auf diese als die wahrscheinlichsten Träger oder Erzeuger der eigentlichen Krankheitsursachen hinweist.

Es muss daher die Einführung von Reagentien, die thierische Stoffe mit Sicherheit zu erkennen und deren Menge, wenn auch nur approximativ, zu bestimmen gestatten, als eine für die Zwecke der Hygiene überaus wünschenswerthe Bereicherung der Wasseranalyse angestrebt werden und von diesem Gesichtspunkte ausgehend, glaube ich das Tannin als ein solches sehr werthvolles Reagens

bezeichnen zu dürfen. Tannin ist ein wirkliches Gruppenreagens für eine grosse Anzahl und gerade die am leichtesten in Fäulniss übergehenden Körper thierischer Abstammung, wie Eiweissarten, Leim u. s. w., die auch besonders leicht und häufig in das Grundwasser gelangen, dasselbe verunreinigen können und nach den jetzt herrschenden Ansichten in dem Trinkwasser als besonders gefährlich gelten müssen. Das Tannin wurde wohl schon früher zur Prüfung des Wassers auf dessen Brauchbarkeit als Trinkwasser empfohlen, fand aber bis jetzt nur geringe Beachtung, während aus den oben angeführten Gründen und, wie ich weiter zeigen werde, sich dasselbe ganz vorzüglich zu diesem Zwecke eignet.

Besonderes hygienisches und gewerbspolizeiliches Interesse bietet der direkte Nachweis solcher faulnissfähiger Verbindungen in dem Grundwasser der Kirchhöfe, im Wasser von gewerblichen Anlagen, welche Leim, Blut und ähnliche Stoffe verarbeiten, benachbarten Brunnen und in vielen anderen Fällen.

Durch Lefort wurde in neuerer Zeit die Aufmerksamkeit auf das wahrscheinliche Vorkommen von Leim im Grundwasser der Kirchhöfe gelenkt. Bekanntlich erhielt derselbe (Jahresbericht für Chemie von Naumann 1873, S. 186) bei der Analyse des Wassers eines 50 Meter vom Kirchhofe von St. Didier entfernt gelegenen Brunnens einen Abdampfrückstand, dessen Eigenschaften besonders der beim Kochen mit Salzsäure und der beim Verkohlen auftretende charakteristische Geruch nach ihm nur von Leim herrühren konnten. Nach dem von mir citirten Ausszuge seiner Mittheilung scheint Lefort weitere für Leim charakteristische Reactionen nicht versucht oder erhalten zu haben. Gelegentlich der Untersuchung dreier Brunnenwässer vom Kirchhofe in St. Leonhard bei Nürnberg¹⁾) beobachtete ich ein ähnliches Verhalten der Abdampfrückstände und prüfte darauf hin die Wässer direct

¹⁾ Grundwasserspiegel am Tage der Probennahme 0,74 und 1,8 Meter unter der Oberfläche.

mittelst Tannin. Ich brachte zu diesem Zwecke je 900 Cc. des betreffenden Wassers in einen Cylinder, fügte zu jeder Probe 3 Cc. einer kalt gesättigten, frisch bereiteten Tanninlösung und liess in den luftdicht verschlossenen Gefässen stehen. Die erste Probe trühte sich augenblicklich durch eine gerinnselartige, sich rasch vermehrende Ausscheidung; die schon nach einer Stunde einen dicken, gallertartigen Niederschlag bildete, sich auch nach tagelangem Stehen nicht klar absetzte und nicht färbte. Die Probe vom zweiten Brunnen verhielt sich ähnlich, nach einer Stunde war ein starker, gallertartiger Niederschlag entstanden, der bald eine grau-, dann hell- und zuletzt dunkelgrüne Färbung (von einem geringen Eisengehalt des Wassers herrührend) annahm. Die dritte Probe hielt länger Stand, und obwohl in den ersten 4 Stunden nur eine schwache Trübung wahrgenommen werden konnte, hatte sich darin nach 24 Stunden ebenfalls ein dicker, kleisterähnlicher Niederschlag gebildet. Die ohnehin nicht zu bezweifelnde organische Natur der Niederschläge erwies sich durch Verkohlen; sie verbreiteten dabei wie die Abdampfrückstände den Geruch verkohlenden Hornes in sehr intensivem Grade und hinterliessen im Verhältniss zur Masse nur eine äusserst geringe Menge Asche. Als ich zur Prüfung auf flüchtige Fettsäuren je einige Liter von jeder Wasserprobe unter Zusatz von Schwefelsäure bis auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volums abdestillirt hatte und die Rückstände mit nur sehr wenig Tanninlösung versetzte, bewirkte diese sogleich ein förmliches Coaguliren zu einer steifen Gallerte, auch beim Rückstande des Wassers vom dritten Brunnen, das direct erst nach 24 Stunden vollständig gefällt wurde. Da Schwefelsäure das Tannin aus seiner wässrigen Lösung ausfällt und diese Fällungen ebenfalls milchig ausschen und sich nur schwer klären, lag der Verdacht nahe, es möchte die frappante starke Reaction der Rückstände auf die Fällung des Tannins durch Schwefelsäure zurückzuführen sein. Mit dieser Annahme stimmte aber schon die Masse der Niederschläge nicht gut, da dieselbe unverhältnismässig grösser als das angewandte Tannin erschien.

Vergleichende Versuche mit durch Schwefelsäure gefälltem Tannin und durch Tannin gefälltem Leim ergaben, dass beim Erhitzen schon vor Erreichung der Siedetemperatur das Tannin sich in der schwefelsauren Flüssigkeit auflöst, nach dem Erkalten wieder ausfällt und sich dann bald klar absetzt, während der durch Tannin in einer Leimlösung erzeugte Niederschlag sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden nicht löst, sondern eher zu vermehren scheint. Genau so verhielten sich die aus den Destillationsrückständen erhaltenen Tanninniederschläge; dieselben schienen sich beim Erhitzen zum Sieden eher zu vermehren als zu vermindern. Dasselbe Verhalten zu Schwefelsäure zeigt auch der in Eiweisslösungen durch Tannin entstehende Niederschlag. Es konnten daher die aus den drei Wasserproben durch Tannin in reichlicher Menge fällbaren organischen Körper Eiweiss- oder Leimarten sein. Die Wässer der beiden ersten Brunnen wurden auch durch Sublimatlösung und durch Chlorwasser getrübt, doch erschienen diese Trübungen weit weniger massig, als die durch Tannin bewirkten. In dem dritten Wasser erzeugten diese Reagentien keine Fällung. Die für eiweissartige Körper (und Leim) ebenso charakteristischen wie empfindlichen Reactionen mit dem Millon'schen Reagens und Kupfersulfat und Natronlösung konnten zur Prüfung der Tanninniederschläge keine Verwendung finden, weil das Tannin das Eintreten der bezüglichen Färbungen verhindert, wie ich mich an zu diesem Zwecke eigens aus Eiweiss- und Leimlösungen dargestellten Präparaten überzeugte. Eine directe Fällung durch Alkohol gab wenig befriedigende Resultate, weil dadurch auch die grosse Menge gelöster Sulfate mitfiel und sich dem organischen Niederschlage beimengte. Dagegen fand ich in dem verschiedenen Verhalten von Eiweiss und Leim zu alkalischer Bleilösung ein brauchbares Mittel zur Prüfung der Tanninniederschläge. Dieselben gaben die für Eiweiss sehr charakteristische und empfindliche Bräunung nicht, und halte ich deshalb im Zusammenhalte mit allen übrigen Beobachtungen die Annahme für eine berechtigte, dass

die Tanninfällungen wirklich Leim enthielten, dagegen frei von Eiweiss waren. Da Leim, der durch Kochen mit Natriumbleioxyd keine Bräunung erlitt, somit als frei von Eiweiss angesehen werden durfte, mit Kupfersulfat und Natronlösung die violette Färbung gab, so stellte ich eine grössere Menge Abdampfrückstand des Wassers vom ersten Brunnen ohne Zusatz her und unterwarf denselben dieser Reaction. Es trat dieselbe in der That eben noch deutlich erkennbar ein und war damit ein weiterer Beweis für die Natur der in dem Wasser enthaltenen organischen Substanz erbracht. Ihr Ursprung kann im Hinblick auf die Grundwasserverhältnisse und die starke Belegung des Kirchhofes nicht zweifelhaft sein, und bemerke ich nur, dass das Wasser des dritten Brunnens als Trinkwasser vielfach benutzt wird, während das der beiden ersten der umwohnenden Bevölkerung als ungenießbar gilt. Der erste Brunnen liegt etwa 20 Meter westlich, der zweite vielleicht 10 Meter nördlich vom Kirchhofe entfernt, der dritte an der südlichen Grenze an der Kirchhofmauer.

Ein weiteres höchst auffälliges Beispiel für die Brauchbarkeit des Tannins zur Prüfung von Brunnenwässern bot sich mir in dem Wasser eines Brunnens in einer hiesigen Leimsiederei. Dieses verhielt sich gegen Tannin ebenso wie die drei Kirchhofwässer, und das Verhalten der Tannin-niederschläge war ganz gleich dem oben beschriebenen. Seither prüfte ich jedes von mir untersuchte Wasser mit Tannin und erhielt in 54 Fällen damit:

keine Fällung	24 Mal.
Trübung nach einiger Zeit.	1 "
Geringe Trübung sogleich	14 "
Starke Fällungen	15 "

Dabei ist zu bemerken, dass nicht alle Niederschläge beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gelöst bleiben und gewiss nicht alle von Leim oder von der Leimart herührten, deren Tanninverbindung sich in verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst. Man ersieht aber aus diesen Zahlen, welch' werthvolle Aufschlüsse wir über die

Natur der organischen Verunreinigungen des Wassers durch Tannin zu erhalten vermögen, und wenn wir uns bemühen, die Reactionen der eiweissartigen Körper und der Leimarten mit Beziehung auf ihre Auffindung im Wasser genauer zu studiren, dürfen wir hoffen, einen guten Schritt vorwärts in der Wasseranalyse zu hygienischen Zwecken thun zu können. Es bieten in dieser Beziehung die grosse Veränderlichkeit dieser Körperklasse bei längarem Kochen ihrer wässrigen Lösungen und der Einfluss, welchen die Gegenwart der im Wasser gelösten Salze darauf auszuüben vermag, ganz besondere Schwierigkeiten, die aber keineswegs unüberwindlich erscheinen.

Vorläufig glaube ich zu folgenden Schlüssen berechtigt zu sein:

1. Das Vorkommen des Leims im Grundwasser kann nicht mehr bezweifelt werden. In einzelnen Fällen findet sich derselbe sogar in verhältnissmässig sehr grosser Menge darin.

2. Als ein geeignetes Reagens zur Auffindung desselben und ähnlicher Stoffe erweist sich das Tannin, und sollte bei zu hygienischen Zwecken ausgeführten Wasseranalysen die Prüfung damit niemals unterbleiben.

3. Die Gegenwart von Salzen und anderen im Wasser vorkommenden Verbindungen kann die Fällungen durch Tannin verzögern. Die Beurtheilung der Reinheit eines Wassers auf Grund der Tanninreaction darf daher erst nach 24 stündiger Einwirkung des Tannins geschehen.

4. Jedes Wasser, welches durch Tannin in erheblichem Grade Trübung erleidet, muss zum Gebrauche als Trinkwasser für gefährlich gelten. Für die Beurtheilung erscheint es gleichgültig, ob ein Niederschlag sofort oder erst nach längerer Zeit entsteht, weil die Zeitspanne bis zum Eintritte oder zur Vollendung der Fällung weniger von der Natur des durch Tannin fällbaren Körpers, als von die Fällung hemmenden anderen im Wasser gelösten Stoffen abhängt.

Interessante Methode der Darstellung formylirter Verbindungen.

Es ist eine Erquickung für den Chemiker, wenn er unter dem Wust von Arbeiten, womit jetzt die chemische Literatur überladen ist, und welche, nach Schablonen ausgeführt, meist kaum etwas mehr erkennen lassen, als dass die Autoren einige manuelle chemische Fertigkeit besitzen, mitunter einer Arbeit begegnet, welche eine gute neue Idee, oder eine brauchbare Methode zur Gewinnung bekannter oder neuer chemischer Verbindungen enthält.

Solch' erfreulichen Eindruck macht die kleine Notiz „über eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde“, welche unlängst K. Reimer in den diesjährigen Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft S. 423 veröffentlicht hat. Derselbe berichtet darin über die ihm gelungene Umwandlung des Phenols durch Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge, d. i. durch nascirende Ameisensäure in alkalischer Lösung, in Salicylaldehyd, er theilt ferner mit, dass Kresol bei gleicher Behandlung ein ähnliches Aldehyd liefert, und dass aus Guajacol unter denselben Verhältnissen Vanillin entsteht. Er spricht zugleich die Vermuthung aus, dass vierfach Chlorkohlenstoff und Methylenchlorid, oder Brom- und Jodmethylene, ähnliche Reactionen bewirken.

Herr Reimer hat durch seine Versuche die Chemie mit einer neuen Methode zur Gewinnung chemischer Verbindungen bereichert, die um so werthvoller ist, als der Verlauf der Reaction über die chemische Constitution der betreffenden Körper viel Licht zu verbreiten verspricht. Derselbe hat sich zur Fortsetzung und weiteren Ausdehnung seiner Arbeit mit Hrn. F. Tiemann vereinigt; beide haben über die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft S. 824 und S. 1268 f. zwei weitere Abhandlungen publicirt:

„Ueber die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate“ und: „Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxysäuren in alkalischer Lösung“.

Wenn ich hier den sachlichen Inhalt dieser beiden Abhandlungen wiedergebe, so thue ich das sowohl mit Rücksicht auf die Leser dieses Journals, wie auch um der Sache willen. Ich will den Lesern die Lectiire derselben dadurch erleichtern, dass ich das Thatsächliche — denn nur dieses hat Werth — aus dem dasselbe einhüllenden Ballast von Phrasen und von zum Theil unverständlichen theoretischen Ergiessungen herausschäle und in einfacher Gestalt ungeschminkt wiedergebe; und ich will die Sache fördern dadurch, dass ich über den Sachverhalt ohne jede vorgefasste Meinung referiere.

Versuche von K. Reimer und F. Tiemann.

Lässt man zu einer Lösung von 10 Theilen Phenol und 20 Theilen Natronhydrat in 30—35 Theilen Wasser, welche in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf 50—60° erwärmt ist, durch ein Trichterrohr allmählich unter fortwährendem Umschütteln 15 Theile Chloroform fliessen, so färbt sich die anfangs schwach gelbe Flüssigkeit vorübergehend blau- oder rothviolett und zuletzt dauernd tief roth. Nachdem das Gemisch eine halbe Stunde im Sieben erhalten worden ist, wird die geringe Menge unzersetzten Chloroforms abdestillirt und die rothe Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction versetzt. Dabei scheidet sich ein dickflüssiges, roth gefärbtes, deutlich nach Salicylaldehyd riechendes Oel ab; dasselbe wird mit in die saure Flüssigkeit eingeleitetem Wasserdampf abdestillirt.¹⁾

1) Wenn man genau nach obiger Vorschrift arbeitet, so bekommt man eine schlechte Ausbeute; der grösste Theil des Chloroforms und des Phenols bleiben unzersetzt, und zwar deshalb, weil die Natronlösung zu concentrirt ist. Nachdem die Hälfte des Chloroforms ein-

Aus dem Destillat, welches ausser Wasser und dem Salicylaldehyd noch Phenol enthält, werden die beiden letzteren mit Aether ausgezogen. Diese ätherische Lösung giebt beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron an diese das Salicylaldehyd ab, welches daraus auf bekannte Weise wieder frei gemacht wird.

Die rothe Flüssigkeit, aus welcher Salicylaldehyd und

getragen ist, wird die Masse breiig, und von da an bleibt das Chloroform fast ohne Wirkung, auch wenn man, statt einer halben, eine ganze Stunde erhitzt.

Eine viel bessere Ausbeute erhielt ich, als ich bei einer zweiten Darstellung dem breiig gewordenen Gemisch von 50 Grm. reinstem Phenols, 100 Grm. Natronhydrat und 170 Grm. Wasser, nachdem alles Chloroform (75 Grm.) eingetragen war, noch so viel Wasser zufügte, dass nach halbstündigem Erhitzen auf 60° eine klare rothbraune Flüssigkeit resultirte, und als diese dann noch gegen 2 Stunden in der mit Rückflusskühler verbundenen Retorte im Kochen erhalten wurde.

Vielleicht haben die Hrn. Reimer und Tiemann ein stark wasserhaltiges Natronhydrat zu ihren Versuchen benutzt.

Ich habe ferner niemals beobachtet, dass die Mischung von wässriger Natronlauge und Phenol beim Eintragen von Chloroform eine blauviolette, überhaupt eine in's Bläuliche spielende Farbe annähme. — Bei Anwendung von reinem, bei +20° schmelzendem Phenol färbt sich die alkalische Flüssigkeit ausangs schön hellrot, hernach gelb und schliesslich rothbraun; auch bildet sich nachher viel weniger von dem zähnen Harz, und die davon abfiltrirte Lösung des Paraoxybenzoëaldehyds ist viel heller, als bei Benutzung des gewöhnlichen krystallisierten Phanols.

An Stelle des Chloroforms lässt sich auch Chloralhydrat anwenden, welches beim Erhitzen mit Kalilauge zwei Mol. Ameisensäure liefert. Wenn man eine klare kalte Lösung von Chloralhydrat, Phenol und Wasser mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von Kalihydrat in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte vermischt und nachher im Wasserbade langsam erhitzt, so beginnt zwischen 30 und 70° die Reaction; das frei werdende Chloroform ist nach zweistündigem Erhitzen auf jene Temperatur, zuletzt auf 100°, ganz consumirt. Ich habe auf diese Weise eine reichliche Menge von Salicylaldehyd und Paraoxybenzoëaldehyd neben wenig Harz erhalten.

Vielleicht eignet sich das Chloral eben so auch zum Formyliren der Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure u. a. Ich habe in dieser Richtung weitere Versuche nicht angestellt, um den Hrn. Reimer und Tiemann nicht vorzugreifen.

H. K.

Phenol abdestillirten, enthält ausser dem rothen Farbstoff noch ein zweites Aldehyd, nämlich das der Paraoxybenzoësäure. Man filtrirt dieselbe noch heiss durch ein genügendes Filter, welches das bei dieser Temperatur weiche ölartige Harz zurückhält. Aus dem schwach gelbroth gesättigten Filtrat nimmt Aether beim Schütteln das Paraoxybenzaldehyd leicht auf. Dasselbe bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in sternförmig gruppierten, meist gelb oder gelbroth gesättigten Nadeln krystallisiert zurück. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist es leicht zu reinigen; es krystallisiert daraus beim Erkalten in weissen Nadeln.

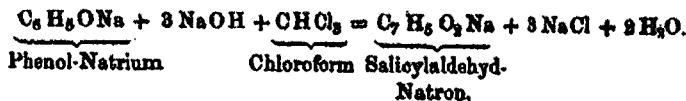
Das Paraoxybenzaldehyd ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, leichter in heissem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Es wird der ätherischen Lösung durch Schütteln mit saurem schwefligeäurem Natron vollständig entzogen, ohne dass die entstandene Verbindung auskrystallisiert.

Die wässrige Lösung des Paraoxybenzaldehyds wird durch Eisenchlorid schwach violett gesättigt. — Unter dem Einfluss oxydirender Agentien, am leichtesten durch Schmelzen mit Kalihydrat bei gelinder Temperatur, geht dies Aldehyd leicht in Paraoxybenzoësäure über. Ueberhaupt stimmt die Verbindung in ihren Eigenschaften und Verhalten mit dem Paraoxybenzaldehyd überein, welches Bücking¹⁾) aus Anisaldehyd dargestellt hat; nur der Schmelzpunkt 115—116° ist um einige Grade höher, als Bücking angiebt.

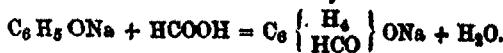
Bei obiger Behandlung des Phenols in alkalischer Lösung mit Chloroform entstehen Salicylaldehyd und Paraoxybenzoëaldehyd immer zugleich neben einander, gleichviel ob die Reaction mit Kalilauge oder Natronlauge bewerkstelligt ist. Ob mehr von dem einen oder anderen Aldehyd gebildet wird, scheint weit mehr von der Temperatur und den Concentrationsverhältnissen abhängig zu sein, als von der Natur des angewandten Alkalis.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 9, 527.

Die Umwandlung des Phenols in jene Aldehyde verläuft im Sinne folgender Gleichung:

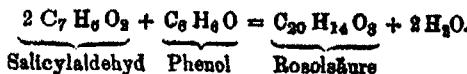


Es ist offenbar, wie auch Reimer und Tiemann aussprechen, die aus Chloroform und Natronlauge entstehende Ameisensäure, welche im nascirenden Zustande mit Phenol-Natrium sich in Wasser und die Natriumverbindung des Salicyl- resp. Paraoxybenzoë-Aldehyds umsetzt:



Der Process besteht in der Substitution eines Wasserstoffatoms des Phenols durch das Radikal der Ameisensäure, Formyl: HCO . —

Das erwähnte rothe Harz, welches neben jenen beiden Aldehyden bei Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenol entsteht, halten Reimer und Tiemann für Rosolsäure. Sie vermuthen, dass diese Rosolsäure durch Vereinigung der Elemente von 2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Phenol unter Ausgabe von 2 Mol. Wasser entsteht, und geben dafür folgende Gleichung:



Sie weisen zugleich darauf hin, dass Liebermann und Schwarzer¹⁾ Rosolsäure aus Salicylaldehyd und Phenol mittelst Schwefelsäure dargestellt haben.

Reimer und Tiemann haben ihre Untersuchung über das Verhalten der aus Chloroform durch Natronlauge nascirenden Ameisensäure auf Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure ausgedehnt und gefunden, dass auch in diesen Verbindungen noch je ein Atom Wasserstoff durch Formyl vertreten werden kann. Die gewonnenen interessanten Resultate sind folgende:

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 9, 800.

Einwirkung von nasirender Ameisensäure in alkalischer Lösung auf Salicylsäure.

Wie bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösung von Phenol zwei formylirte Phenole, das Salicylaldehyd und das Aldehyd der Paraoxybenzoësäure entstehen, so werden auch aus der Salicylsäure bei gleicher Behandlung zwei formylirte Salicylsäuren erhalten, nämlich die Formylsalicylsäure und die Para-Formylsalicylsäure,¹⁾ d. h. Salicylsäure, worin zwei verschiedene Wasserstoffatome durch Formyl substituirt sind:



Beide unterscheiden sich v. A. durch ihre Löslichkeit in Wasser — die Formylsalicylsäure ist bedeutend löslicher in kaltem Wasser als die andere — und durch das Verhalten beim Erhitzen ihrer Kalksalze mit Kalkhydrat. Die Formylsalicylsäure liefert dabei das Salicylaldehyd, die Para-Formylsalicylsäure das Paraoxybenzoëaldehyd.

Diese beiden formylirten Säuren entstehen aus der Salicylsäure, wenn man 14 Theile derselben und 25 Theile Natronhydrat in 50 Theilen Wasser löst, die Lösung mit 15 Theilen Chloroform versetzt und das Gemisch in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 5—6 Stunden lang kocht. Das Produkt wird hernach mit der 6—8fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, welche darin einen gelben Niederschlag erzeugt. Das Ganze, mit diesem Niederschlag, wird darauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, worin sich jene Fällung leicht löst. Nachdem von dieser ätherischen Lösung ein Theil des Aethers durch Destillation entfernt ist, wird die rückständige Aetherlösung, welche die entstandenen beiden formylirten Säuren nebst

¹⁾ Beimer und Tiemann haben die Formylsalicylsäure als Orthoaldehydosalicylsäure und die Para-Formylsalicylsäure als Paraldehydosalicylsäure beschrieben.

334 Interessante Methode der Darstellung

etwas unverändert gebliebener Salicylsäure enthält, mit wässriger Lösung von saurem schwefligsaurerem Kali geschüttelt. Diese nimmt die formylirten Säuren auf, während die oben anschwimmende Aetherschicht die Salicylsäure und etwas harzige Veranreinigungen zurückhält.

Die von letzterer getrennte wässrige Salzlösung, zur Zersetzung des sauren schwefligsauren Natrons mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, setzt einen grossen Theil der Para-Formylsalicylsäure als krystallinischen Niederschlag ab.

Die nach dem Erkalten davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält die

Formylsalicylsäure, mit noch etwas Para-Formylsalicylsäure gemengt. Die durch wiederholtes Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Aether gewonnene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers eine weisse krystallinische Masse. Durch oft wiederholtes Umkristallisiren derselben aus siedendem Wasser, wovon zum Lösen eine so geringe Menge genommen wurde, dass immer ein Theil der festen Substanz ungelöst zurückblieb, wurde die Formylsalicylsäure rein erhalten.

Die Formylsalicylsäure krystallisiert beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung, ähnlich der Salicylsäure in verfilzten Nadeln, wovon das Gauze schliesslich zu einer weissen Krystallmasse gesteht. Sie schmilzt bei 166° (unoorr.) und lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen auf eine etwas höhere Temperatur unzersetzt sublimieren. — Ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb, durch Eisenchlorid roth gefärbt, aber nicht so tief dunkelroth, wie die Para-Formylsalicylsäure. — Sie treibt die Kohlensäure aus kohlensaurem Natron aus und vereinigt sich mit saurem schwefligsaurerem Natron zu einer Doppelverbindung, welche nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösung krystallisiert.

Ihr Kalksalz ist in Wasser leicht löslich. Wird das zur Trockne gebrachte Salz mit einer der darin enthaltenen Kalkmenge äquivalenten Menge Kalkhydrat und mit dem drei- bis vierfachen Volumen reinen Sandes vermischt,

darauf das Gemenge in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen, so geht ein stark nach Salicylaldehyd riechendes, selbst beim längeren Stehen nicht erstarrendes Oel über, welches neben Salicylaldehyd noch etwas Phenol enthält. Durch Behandeln der ätherischen Lösung mit saurem schwefligsaurem Natron etc. können beide getrennt und kann ersteres mit den bekannten Eigenschaften rein dargestellt werden.

Die Para-Formylsalicylsäure, das zweite Produkt der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösung von Salicylsäure, von der vorhin mitgetheilt ist, dass sie aus der Lösung in saurem schwefligsaurem Kali durch verdünnte Schwefelsäure gefüllt wird, setzt sich nach Abwaschen dieses Niederschlages mit kaltem Wasser und Auflösen in viel siedendem Wasser beim Erkalten in langen feinen, gelblich gefärbten Nadeln ab. Einmaliges Umkristallisiren genügt, sie völlig rein zu erhalten.

Die Verbindung schmilzt bei 248—249 (uncorr.), ist in kaltem Wasser und Chloroform fast unlöslich, in siedendem Wasser und kältem Alkohol wenig, dagegen leicht löslich in Aether und heißem Alkohol. — Die wässrige Lösung wird nicht durch Natronlauge, aber durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. — Sie lässt sich bei vorsichtigen Erhitzen sublimiren, doch, wie es scheint, nicht ohne geringe Zersetzung zu erleiden, wofür der Umstand spricht, dass der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz immer einige Grade niedriger gefunden ist, als der des aus Alkohol oder Wasser krystallisierten Körpers.

Die Para-Formylsalicylsäure zersetzt kohlensaures Natron und geht mit saurem schwefligsaurem Natron leicht eine Verbindung ein, die jedoch nur bei Anwendung sehr concentrirter Salzlösung krystallisiert.

Das Kalksalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und erstarrt erst dann krystallirsch, wenn das Wasser durch Abdampfen fast vollständig verjagt ist. Dieses trockne Kalksalz, gemengt mit Kalkhydrat und Sand, wie vorhin S. 834 angegeben, in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen, giebt ein öliges,

nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrendes Destillat, welches der Hauptsache nach aus Paraoxybenzoë-aldehyd besteht. Dasselbe wird auf gleiche Weise, wie S. 335 angegeben, vom beigemengten Phenol befreit, und hat dann sowohl den charakteristischen Geruch wie den Schmelzpunkt (115 — 118°) des Paraoxybenzoëaldehyds.

Einwirkung von nascirender Ameisensäure in alkalischer Lösung auf Paraoxybenzoësäure.

Die Paraoxybenzoësäure weicht in ihrem Verhalten zu Chloroform in alkalischer Lösung von der Salicylsäure so fern ab, als hierbei nicht auch zwei formylirte Säuren, sondern nur eine, die mit der Formylsalicylsäure und der Para-Formylsalicylsäure isomere Formylparaoxybenzoësäure, und daneben das Aldehyd der Paraoxybenzoësäure entsteht.

Die Umwandlung vollzieht sich durch 8—9stündiges Kochen einer Auflösung von 14 Theilen Paraoxybenzoësäure und 25 Theilen festen Natronhydrats in 50 Theilen Wasser mit 15 Theilen Chloroform am Rückflusskühler. Das Produkt, nach dem Erkalten mit dem 5—6fachen Gewicht Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, giebt an Aether alle darin enthaltenen organischen Verbindungen ab. Dieser ätherischen Lösung wird beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron die Formylparaoxybenzoësäure und das Paraoxybenzoëaldehyd entzogen; nur unverändert gebliebene Paraoxybenzoësäure nebst Spuren eines amorphen Harzes bleiben darin zurück.

Wird nun die von der Aetherschicht getrennte wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschuss vermischt und durch Einleiten von Wasserdampf die schweflige Säure daraus möglichst verjagt, so krystallisiert die Formylparaoxybenzoësäure in graugelben Nadeln aus, deren Menge sich beim Erkalten beträchtlich vermehrt. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man die:

Formylparaoxybenzoësäure¹⁾ in dünnen, baumartig verwachsenen, hellgelb gefärbten Prismen. Sie schmilzt bei 243—244° (uncorr.) und sublimirt bei etwas stärkerem Erhitzen unzersetzt in prachtvollen langen weissen Nadeln. Sie ist in Chlороform und kaltem Wasser wenig löslich, mehr in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb, durch Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. — Sie zersetzt kohlensaures Natron und vereinigt sich mit ssarem schwefligsaurem Natron in wässriger Lösung. Die Verbindung ist nicht in fester Form erhalten worden.

Das durch Kochen der Säure mit Wasser und gefalltem kohlensaurem Kalk gewonnene Kalkealz ist schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung fast vollständig aus. Bei der trocknen Destillation einer Mischung dieses Salzes mit Kalkhydrat und Sand geht neben kleinen Mengen Phenol Salicylaldehyd über.

Paraoxybenzoëaldehyd. — Wird die saure wässrige Lösung, aus welcher die Formylparaoxybenzoësäure auskrystallisiert, und welche durch Filtration davon getrennt ist, wiederholt mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung hernach destillirt, so hinterbleibt eine krystallinische, gelb gefärbte Masse, worin noch erhebliche Mengen Formylparaoxybenzoësäure enthalten sind, und die zugleich den schwachen, aber charakteristischen Geruch des Paraoxybenzoëaldehyds besitzt. Letzteres trennt man einfach dadurch, dass man das Gemisch von beiden wiederholt mit wenig Wasser behandelt, welches den grössten Theil der schwerer löslichen Formylparaoxybenzoësäure unlöslich lässt, die Lösung zur Trockne eindampft, den Rückstand fein gepulvert mit der 80—100fachen Menge kalten Wassers übergiesst, und die Flüssigkeit mit sehr geringen Mengen Sodalösung so lange versetzt, bis das am Boden befind-

¹⁾ Die hier Formylparaoxybenzoësäure genannte Säure hat von Reimer und Tiemann die Namen Orthoaldehydoxydracylsäure und Aldohydoparaoxybenzoësäure erhalten. H. K.

liche Pulver sich unter Aufperlen noch löst. Die letzten Reste werden durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht. Schliesslich wird noch eine sehr geringe Menge mehr Sodalösung hinzugefügt, doch muss die Lösung zuletzt noch deutlich sauer reagiren.

Hierdurch wird alle Formylparaoxybenzoësäure (und auch ein Theil des Paraoxybenzoësaldehyds) in die Natronverbindung umgewandelt, welche in Aether unlöslich ist. — Durch nachheriges Schütteln mit Aether zieht man das nicht gebundene Paraoxybenzoësaldehyd aus, welches beim Verdampfen des Aetherauszugs rein zurückbleibt.

Reimer und Tiemann beabsichtigen, ihre Versuche über das Verhalten des Chloroforms in alkalischer Flüssigkeit auch auf die Oxybenzoësäure auszudehnen. — (Dieselbe wird voraussichtlich nicht dadurch verändert werden, da sie von der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure ganz und gar verschieden constituit ist. H. K.) — Sie wollen ferner die Nitrophenole und die Phenolsulfonsäuren in ähnlicher Richtung untersuchen, sodann prüfen, ob, was sehr wahrscheinlich ist, in den aus dem Phenol, der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gewonnenen Verbindungen, dem Salicylaldehyd, der Formylsalicylsäure, Para-Formylsalicylsäure und Formylparaoxybenzoësäure, durch weitere Behandlung mit Chloroform und Alkali noch ein zweites Atom Wasserstoff durch Formyl ersetzbare ist. — Endlich hoffen sie, jene formylirten Säuren durch geeignete Oxydationsmittel in verschiedene Oxyphitalsäuren überzuführen, deren eine kürzlich von Dr. Ost¹⁾ auf anderem Wege bereits dargestellt worden ist.

Bemerkungen zu den zwei Abhandlungen von Reimer und Tiemann.

Die Herren Reimer und Tiemann haben die Produkte, welche sie durch Behandlung von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure in alkalischer Lösung mit Chloroform

¹⁾ Dies Journ. [2] 14, 98.

erhielten, als Aldehydverbindungen beschrieben. Ich habe bei obiger Wiedergabe ihrer Versuche diese Bezeichnung mit Bedacht und Absicht bei Seite gelassen und jene Verbindungen als das bezeichnet, was sie sind, als Formylverbindungen.

Der Name „Formylsalicylsäure“ ist unzweideutig. Jedermann, der nur halbwegs an den chemischen Sprachgebrauch gewöhnt ist, weiss, was er unter „Formylsalicylsäure“ zu verstehen hat. Wie man das Substitutionsprodukt der Essigsäure, welches ein Atom Chlor an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Radikal der Essigsäure substituiert enthält, Chloressigsäure resp. Monochloressigsäure nennt, wie man mit dem Namen Amidbenzoësäure das Substitutionsprodukt der Benzoësäure belegt, welches ein Atom Amid an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Radikal der Benzoësäure besitzt, so hat folgerichtig eine Salicylsäure, in deren Radikal ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des Ameisensäureradikals, des Formyls (HCO), substituiert ist, den Namen: Formylsalicylsäure zu führen.

Beimer und Tiepmann haben es vorgezogen, die formylirten Substitutionsprodukte der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure als Aldehydverbindungen zu beschreiben, wohl deshalb, um damit anzudunten, dass diese Produkte mit ihren Eigenschaften als Säuren zugleich einige Eigenschaften der Aldehyde verbinden¹⁾.

1) Bis jetzt haben sie nur eine der Eigenschaften der Aldehyde an ihnen nachgewiesen, nämlich die, dass sich ihre sog. Aldehydosäuren mit saurem schwefligsaurem Natron zu in Wasser löslichen Verbindungen vereinigen, welche Eigenschaft indessen auch die Acetone haben. Ob die Formylsalicylsäure durch geeignete Oxydationsmittel in eine zweibasische Oxyphthalsäure übergeht, haben sie als Vermuthung ausgesprochen, aber noch nicht experimentell nachgewissen, ebenfalls nicht, ob die Formylsalicylsäure, was eben so wahrscheinlich ist, durch geeignete Behandlung mit nascrendem Wasserstoff in eine Verbindung

von der Zusammensetzung: $\text{C}_6\left|\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}\right| \text{OH}$, d. h. in Salicylsäure sich umwandeln lässt, welche im Radikal ein At. Wasserstoff durch Methyl substituiert enthält. — Diese Versuche hätten verdient, in erster Linie angestellt zu werden.

Die Bezeichnung „Aldehydsäuren“ ist eben so vieldeutig und vage, wie die Benennung „formylirte Säuren“ unzweideutig und präcis ist, wenn schon die Herren Reimer und Tiemann an mehreren Stellen ihrer Abhandlungen sich darüber aussprechen, was sie sich unter Aldehydsalicylsäure denken. S. 1272 der zweiten Abhandlung findet sich folgender hierauf bezüglicher Satz: „Die neue Verbindung zeigt daher unverkennbar zugleich das Verhalten einer Säure und eines Aldehyds, und der sich daraus ergebende Schluss, dass sie durch Eintritt einer Aldehydgruppe (!) in das Molekül der Salicylsäure entstanden sein muss, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt“. — An zahlreichen anderen Stellen ist ausgesprochen, dass die in Rede stehenden Verbindungen durch Austausch von Wasserstoff gegen den Aldehydrest (!) entstanden seien.

Was ist eine „Aldehydgruppe“ und was ein „Aldehydrest“? — Unter einer Aldehydgruppe kann man sich hier eigentlich Nichts, unter „Aldehydrest“ Mancherlei denken.

Eine Aldehydgruppe ist die Gruppe C_2H_4O , von welcher man, wenn man will, sich vorstellen kann, dass sie aus 1 At. Methyl und 1 At. Formyl = $CH_3 \cdot HCO$ besteht. Diese Gruppe, eine gesättigte Verbindung, kann natürlich nicht (den Wasserstoff substituiren) in das Molekül der Salicylsäure eintreten. Auch ist das nicht die Meinung der Autoren, obgleich ihre Worte von dem, der gewohnt ist, seine Gedanken klar auszudrücken, nicht anders verstanden werden. „Aldehydgruppe“, die in das Molekül der Salicylsäure eintritt, ist ein leeres Wort, bei dem, wie gesagt, sich nichts denken lässt.

Was aber ist unter dem „Aldehydrest“ zu verstehen, welchen die Salicylsäure gegen Wasserstoff austauscht? — Einen „Rest“ nennen wir das, was übrig bleibt, wenn man von einem Ganzen einen Theil wegnimmt. Um die Grösse des Restes zu beurtheilen, muss erstens das Ganze und zweitens die Menge bekannt sein, welche von

dem Ganzen weggenommen ist, oder welche man davon sich weggenommen denkt.

Im vorliegenden Falle ist das Ganze, die das Aldehyd zusammensetzende Atomgruppe $C_2H_4O = CH_3 \cdot HCO$, bekannt. Was jene Herren davon weggenommen denken, um ihren Aldehydrest zu bekommen, sagen sie nicht, man muss es errathen. Die Verbindungen, deren Zusammensetzung sich in folgenden Formeln ausspricht: $CH_3 \cdot CO$; CH_3C ; $CH_2 \cdot HCO$, sind sämmtlich Aldehydreste; aber unter diesen Resten ist keiner, den sie sich für Wasserstoff in die Zusammensetzung der Salicylsäure eingeführt denken. Sie lassen den Leser errathen, dass die Atomgruppe HCO , welche im Aldehyd mit Methyl verbunden angenommen werden kann, das Formyl, es ist, was sie hier den Aldehydrest nennen, auf welche Bezeichnung selbstverständlich die andere Atomgruppe des Aldehyds, das Methyl, gleiches Anrecht hat.

Weshalb nun nennen die Autoren das Kind nicht mit seinem Namen? weshalb vermeiden sie, über das so einfache Faktum mit klaren Jedem verständlichen Worten sich auszusprechen, etwa so: die Umwandlung, welche die Salicylsäure durch Behandlung mit Chloroform in wässriger alkalischer Lösung erfährt, besteht in dem Eintritt von Formyl an Stelle von Wasserstoff im Molekül (oder deutlicher im Radikal) der Salicylsäure?

Ich weiss keine andere Erklärung dafür, als dass das vieldeutige Wort „Aldehydrest“ und das unverständliche Wort „Aldehydgruppe“ denen, welche noch weniger klar sich ausdrücken können, als die Autoren, mehr imponirt, dass es gelehrter klingt, als das Jedem verständliche gewöhnliche Wort: „Formyl“. —

Wenn die Herren Reimér und Tiemann demnächst finden, dass in der Salicylsäure noch ein zweites und gar drittes Atom Wasserstoff durch ihren Aldehydrest substituirbar ist, so werden sie die resultirende Di- und Tri-formylsalicylsäure natürlich als Dialdehydo- und Trialdehydo-Salicylsäure beschreiben; wenn sie weiter nachweisen,

dass diese Aldehydreste innerhalb jener Säuren durch Reduktionsmittel in Alkoholreste — denn als Alkoholreste müssen sie consequenter Weise das aus Formyl so entstandene Methoxyl: CH_3OH , bezeichnen — umgewandelt werden, wodurch Monomethoxyl- und Dimethoxysalicylsäure entstehen, oder dass von zwei Aldehydresten einer zu einem Alkoholrest reducirt wird, wodurch aus Diformylsalicylsäure Methoxylformylsalicylsäure wird, so müssen diese folgerichtig als Dialkoholsalicylsäure und als Alkohol-Aldehydsalicylsäure beschrieben werden.

Endlich würde jenem Nomenklaturprincip gemäss die aus der Formylesalicylsäure durch Oxydation voraussichtlich entstehende Oxyptalsäure, weil die Gruppe COOH denselben Anspruch darauf hat, Säurerest zu heissen, wie die Gruppe HCO Aldehydrest genannt ist, den Namen Säure-Salicylsäure zu führen haben etc. etc.

Wie sehr die Hrn. Reimer und Tiemann die Lektüre ihrer Abhandlungen dem Leser dadurch erschweren, dass sie ihn nötigen, die Goldkörner aus einer Spreu von Phrasen, schwer verständlichen Worten und salopp stylisierten Sätzen auszulesen, lehrt folgende kleine Auswahl von Stellen aus ihren Berichten:

S. 826 steht: Chloroform wird durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali in Ameisensäure umgewandelt, und diese, so wie Kohlensäure kann man als verschiedene und zwar auf einander folgende Oxydationsstufen ein und desselben Kohlenwasserstoffs, des Grubengases, auffassen.

Kohlenoxyd und Kohlensäure sind Oxydationsstufen des Kohlenstoffs, auch kann man die Kohlensäure als Oxydationsprodukt des Grubengases auffassen, aber — Kohlensäure eine Oxydationsstufe des Grubengases?! —

S. 1269: Die auf diese Weise sich in grösserer Mannigfaltigkeit ergebenden neuen Verbindungen erfordern jedoch zu ihrer genauen Charakterisirung längere Zeit; wir werden daher im Zusammenhang erst später über dieselben berichten können. Schon jetzt dürfen wir

aber aus unseren Versuchen folgern, dass aus den einfacher zusammengesetzten Phenolen gewöhnlich, wie aus dem Phenol *par excellence* selbst, gleichzeitig zwei Aldehyde gebildet werden.

Phenol *par excellence* ist eine Phrase, das: *par excellence* gesucht und überflüssig, die Worte: „wie aus dem Phenol selbst“ sind vollkommen verständlich. Undeutlich dagegen ist: „die einfacher zusammengesetzten Phenole“. Was sind einfacher zusammengesetzte Phenole? Wahrscheinlich sind damit einfache, um dieses Wort beizuhalten, Substitutionsprodukte des Phenols gemeint. — Man würde nicht nötig haben, jenen Satz zweimal zu lesen und den Sinn desselben zu studiren, wenn er besser gefasst wäre und etwa so lautete: „Schon jetzt dürfen wir aus unseren Versuchen folgern, dass, wie das Phenol selbst, so auch die Substitutionsprodukte desselben von einfacher Zusammensetzung bei Behandlung mit Chloroform in alkalischen Lösungen, gewöhnlich gleichzeitig zwei formylirte Verbindungen liefern.“

S. 1270: In dieser Beziehung interessante Körper waren (?) die carboxylierten Phenole, die aromatischen Oxsäuren, deren Eigenschaften verhältnismässig (?) weit von denen des gewöhnlichen Phenols abweichen.

Also: die carboxylierten Phenole waren in dieser Beziehung interessante Körper. — Sind sie es nicht mehr?

Um aus einem Gemenge zweier Körper, wovon der eine eine kräftige Säure ist, der andere sehr schwach saure Eigenschaften hat, und welche beide in Aether löslich sind, deren Natronsalze aber nicht von Aether aufgenommen werden, die schwächere Säure rein zu gewinnen, wird das Gemisch unvollständig mit kohlensaurem Natron neutralisiert, und die noch schwach saure wässrige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Man hat dann den Theil der schwächeren Säure, welche nicht mit Natron in Verbindung getreten ist, in der ätherischen Lösung.

Die Besprechung dieser jedem Chemiker geläufigen sehr einfachen Procedur, welche Beimer und Tiemann

auf ein Gemenge von Paraoxybenzoëaldehyd und, wie sie sie nennen, Orthoaldehydoxydracilsäure angewandt haben, füllt nicht weniger als drei Viertel einer Druckseite, und lautet wie folgt (s. S. 1275 u. 1276):

Ein fein gepulvertes, allem Anschein nach an Paraoxybenzaldehyd reiches Material, welches man durch wiederholtes Auflösen des obigen Gemisches in wenig Wasser unter Zurücklassung der schwer löslichen Anteile und nachheriges Abdampfen erhalten hatte, wurde mit 80—100 Theilen kalten Wassers übergossen, und die Flüssigkeit darauf noch und nach mit sehr geringen Mengen Sodalösung so lange versetzt, als das am Boden befindliche Pulver sich noch unter Aufperlen auflöste. Man (immer man! wer ist der Man?) brachte die letzten Reste durch gelindes Erwärmen in Lösung und fügte schliesslich einen sehr geringen Ueberschuss von Sodalösung hinzu, indem man jedoch wohl Acht gab, dass die Lösung auf Lakmuspapier noch deutlich sauer reagirte.

Wässrige Lösungen des Paroxybenzaldehyds geben den letzteren (welches ist der erstere?) beim Schütteln leicht an Aether ab und zeigen eine deutlich saure Reaktion; wenn man sie aber, bis das nicht mehr der Fall ist, mit Natriumcarbonatlösung versetzt, so ist denselben der Paroxybenzaldehyd, obwohl dieser, ebenso wie Phenol, Sodalösung nicht unter Aufbrausen zersetzt, durch Schütteln mit Aether nicht mehr vollständig zu entziehen.

Ein solcher Fall konnte bei der in der oben beschriebenen Weise bereiteten Lösung nicht eintreten; in derselben musste die gesamme Menge der Aldehydoparaoxybenzoësäure als primäres (was heisst hier primäres?) in Aether unlösliches Natriumsalz, der Paroxybenzaldehyd aber als solcher in freiem Zustande vorhanden sein. Letzterer musste beim Schütteln der noch sauer reagirenden Lösung mit Aether in diesen übergehen. Diese Voraussetzung ist durch den Versuch in willkommener Weise bestätigt worden.

Die Aetheraussüsse der obigen Lösung hinterliessen

beim Verdunsten reisen bei $115 - 116^{\circ}$ schmelzenden Paroxybenzaldehyd ff. ff.

Um den Lesern zum Schluss noch von den theoretischen Ergiessungen, womit die Herren Reimer und Tieemann ihre Abhandlungen ausgestattet haben, ein Beispiel vor Augen zu führen, lasse ich hier den Abdruck von S. 1270 ihrer Abhandlung folgen:

Da die im Benzolkern hydroxylirten aromatischen Verbindungen sämmtlich substituirte Phenole sind, und sich mithin von dem gewöhnlichen Phenol nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle eines oder mehrerer der an den Kohlenstoffatomen haftenden Wasserstoffatome des letzteren Atome anderer Elemente oder Atomgruppen in ihren Molekülen vorhanden sind, so ist es natürlich, weil der einfachste Fall (chemische Logik!), dass die Chloroformreaction bei derartigen Substanzen dann immer genau ebenso wie bei dem Phenol verläuft, dieselben durch einen einfachen Austausch von Wasserstoff gegen den Aldehydrest in Abkömmlinge der salicyligen Säure oder des Paroxybenzaldehyds verwandeln, wenn in ihren Molekülen die substituirenden Atomcomplexe oder Atome anderer Elemente nicht mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, an welche die Aldehydreste im Phenol treten. (Styl!)

Der umgekehrte Fall, in welchem also bereits vorhandene Wasserstoff ersetzende Gruppen etc. den andringenden Aldehydresten im Wege stehen, kann bei den einfach substituirten Phenolen nur dann eintreten, wenn die substituirende Gruppe sich zum Hydroxyl in der Parastellung befindet, bei den zweifach substituirten, wenn dem Hydroxyl gegenüber eine der beiden substituirenden Gruppen die Parastellung einnimmt oder wenn beide zu demselben in der Orthostellung stehen u. s. f.

In einem solchen Falle durfte (?) entweder nur eins der beiden isomeren Aldehydderivate entstehen, oder die Wasserstoff ersetzende Gruppe, welche bereits zugegen

346 Interessante Methode d. Darst. formylirter Verbindg.
war, musste (?) durch den eintretenden Aldehydrest ver-
drängt werden.

Es ist dabei vorausgesetzt, dass nur das Hydroxyl der Phenole auf die in ihren Molekülen von den eintretenden Aldehydgruppen einzunehmenden Plätze bestimmand einwirkt, dass dagegen anderweitig vorhandene substituirende Gruppen hierbei ohne Einfluss sind. Diese Voraussetzung ist nach den bisherigen Versuchen eine vollständig statt-hafte, soweit Kohlenwasserstoffreste (wie z. B. bei den Kresolen) und Methoxylgruppen (wie z. B. bei dem Guajacol) in Betracht kommen; aber es war fraglich, ob andere substituirende Gruppen, durch deren Eintritt in das Molekül des Phenols der Character des letzteren erheblicher verändert wird, ebenfalls ohne Einfluss sein würden.

Es ist bedauerlich, dass die Berichte über jene schönen Versuche ein so unschönes Gewand tragen, mit so viel unäcktem Flitterwerk behangen sind. Die Chemiker, welche noch zu lernen haben, wie solche Berichte abzufassen sind, sollten die Abhandlung von Wöhler und Liebig über die Benzoylverbindungen (Annalen der Chemie Bd. 3, S. 249 ff.), und Bunsen's Arbeiten über die Kakodylverbindungen (Annalen der Chemie Bd. 37, S. 1 ff.; 42, S. 14 und 46, S. 1 ff.) fleissigst studiren und diese sich zum Vorbild nehmen. Dieselben sind und bleiben Muster objectiver Auffassung und anspruchsloser, klarer, von ächt wissenschaftlichem Geiste dictirter Sprache.

H. Kolbe.

Chemische Constitution des Benzols und Phenols
und einiger Derivate derselben;

von

H. Kolbe.

Wenn aus einer chemischen Verbindung, durch Austausch der Atome gleichnamiger Elemente gegen ein und dieselbe Substanz, isomere Produkte entstehen, so schliesse ich daraus, dass die substituirten Atome in der Verbindung nicht gleichen Werth, sondern dass sie verschiedene Functionen haben.

Da aus dem Phenol bei Behandlung mit Salpetersäure zwei isomere Nitrophenole hervorgehen, da ferner durch analoge Substitution daraus zwei isomere Carboxylverbindungen, die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, entstehen, u. s. f., so ist mir das ein Beweis dafür, dass im Phenol die neben dem Hydroxylatom vorhandenen fünf Wasserstoffatome unter sich nicht gleichwertig sind.

Folgerichtig sind auch die sechs Wasserstoffatome des Benzols nicht von gleichem Werthe.

Das Benzol ist einem Triamin zu vergleichen, von dessen neun typischen Wasserstoffatomen sechs durch zwei Atome des dreiwertbigen Radikals CH (Methin) ersetzt sind.

Wie das prototype Triamin von der Zusammensetzung $\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_3$ für sich nicht existiren kann, und bei etwaiger Entstehung in drei Moleküle Ammoniak zerfallen würde, so ist auch die Existenz eines analog zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs.

$\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} C_3$ nicht annehmbar; der-

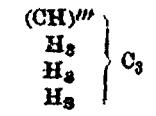
selbe würde im Falle seiner Entstehung sich sofort in drei Moleküle Grubengas umsetzen.

Werden in jenem prototypen Triamin sechs Wasserstoffatome durch zwei Atome des dreierthigen Methins (CH) substituiert, so resultirt ein stabiles Triamin von der

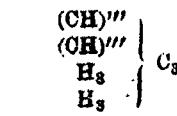
Zusammensetzung: $(\text{CH})''' \left. \begin{array}{l} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_3$, worin die übrigen drei

(typischen) Wasserstoffatome andere Funktionen haben, als die zwei im Methin mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome.

Stellen wir uns vor, dass in jenem hypothetischen Tricarbol ein, zwei oder drei Wasserstofftriaden durch Methin ersetzt sind, so resultiren die Kohlenwasserstoffe (Tricarbole):



Methintricarbol.

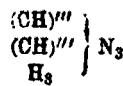


Dimethintricarbol.

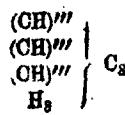


Trimethintricarbol.

Das Methin- und Dimethin-Tricarbol sind meines Wissens noch unbekannt, das Trimethintricarbol ist Benzol. Die Analogie seiner Zusammensetzung mit der des Dimethin-Triamins springt bei Vergleichung ihrer Formeln in die Augen:



Dimethintriamin.

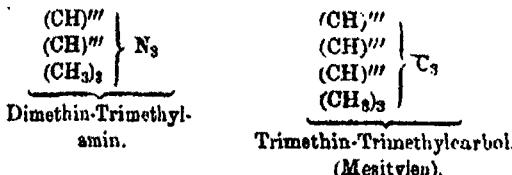
Trimethintricarbol
Benzol.

Wie im Dimethintriamin die drei typischen Wasserstoffatome anderen Werth besitzen, als die beiden Wasserstoffatome der zwei Methinradicale, so haben auch die drei typischen Wasserstoffatome in Benzol andere Funktionen, als die in den drei Methinradicalen vorhandenen Wasserstoffatome.

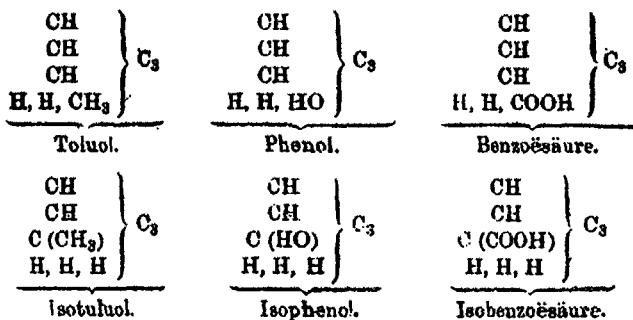
Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind deshalb nicht gleichwertig. Die neuerdings von Ladenburg in seiner Schrift „Theorie der aromatischen

Verbindungen" veröffentlichte kunstvolle Argumentation zu Gunsten der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzols ist verfehlt, da der Autor auf irrgen Voraussetzungen fußt.

In dem Dimethin-Triamin können die drei typischen Wasserstoffatome durch drei Atome Methyl substituirt werden, ebenso im Benzol; dem Dimethin-Triethylamin entspricht das Trimethin-Triethylcarbol, d. i. Mesitylen:



Die Annahme, dass im Benzol die Hälfte der Wasserstoffatome anderen Werth hat, als die anderen drei Wasserstoffatome, lässt uns die Existenz mancher Verbindungen voraussehen, welche bisher noch nicht dargestellt sind. Neben dem bekannten Toluol, dem Derivat des Benzols, welches eins der drei typischen Wasserstoffatome desselben durch Methyl substituirt enthält, wird noch ein Isotoluol bestehen, nämlich Benzol, worin eins der Methin-Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt ist. In gleicher Weise ist zu erwarten, dass neben dem bekannten Phenol noch ein Isophenol, neben der Benzoësäure noch eine Isobenzoësäure existirt, u. a. m., wie folgende Formeln ausdrücken:



350 Kolbe: Chem. Constitution des Benzols u. Phenols

Dass diese Isoverbindungen noch nicht dargestellt worden sind, kann wohl nicht als Beweis gegen meine Hypothese geltend gemacht werden. Ihre Entdeckung ist eine Frage der Zeit, und wenn die Isobenzoësäure deshalb schwer herzustellen sein wird, weil sie voraussichtlich leicht in Kohlensäure und Benzol zerfällt, oder weil sie vielleicht durch Umlagerung der Componenten in Benzoësäure übergeht, so hege ich nicht den geringsten Zweifel, dass es über kurz und lang gelingen wird, das Isotoluol und Isophenol zu gewinnen (deren Existenz freilich mit Kekulé's Hypothese vom Benzolring und der Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome des Benzols unverträglich ist).

Die Arbeiten, welche in den letzten Jahren theils von mir selbst, theils von meinen Schülern im hiesigen Laboratorium über Phenol, Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure und verwandte Verbindungen ausgeführt sind, haben meine zuerst vor 8 Jahren ausführlich dargelegten Ansichten¹⁾ über die chemische Constitution jener und anderer zugehörender Körper geläutert und vervollkommenet. Die überraschenden Ergebnisse der oben berichteten Versuche von Reimer und Tiemann haben mir als Prüfstein gedient, um zu beurtheilen, ob und wie weit meine Hypothese sich in ihren Consequenzen bewähre. Sie hat diese Probe bestanden.

Die Erfahrungen, dass Phenol-Natron und Kohlensäure sich zu salicylsaurem Natron vereinigen, dass Phenol-Kali mit Kohlensäure erhitzt Paraoxybenzoësäure liefert, dass ferner die Salicylsäure sich leicht in Paraoxybenzoësäure und diese partiell wieder in Salicylsäure umwandeln

¹⁾ Vortrag, gehalten bei Kröffnung des neuen chemischen Laboratoriums zu Leipzig 1868 (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn). Derselbe findet sich abgedruckt in dem 1872 von mir herausgegebenen Werke: „Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig und die seit 1868 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen S. 153 ff.

lässt, legen die Frage nahe, ob durch ähnliche Prozesse nicht auch die dritte isomere Säure, die Oxybenzoësäure, zu erzeugen sei. Alle in dieser Richtung angestellten Versuche haben negative Resultate gegeben.

Ich suchte hierfür eine Erklärung. Nach Kekulé's Hypothese von der Verkettung der Atome im Benzolring wird die Isomerie jener drei Oxsäuren dadurch zu erklären versucht, dass das allen dreien gemeinschaftliche Carboxyl sich zu dem Hydroxylatom in verschiedenen Stellungen, in der sog. Ortho-, Meta- und Parastellung befindet, d. h. dass das Carboxyl einen, zwei oder drei Schritte vom Hydroxyl entfernt steht. Die Kohlensäure, welche mit Phenol-Natron und Phenol-Kali Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure bildet, begiebt sich darnach nur an die beiden Stellen im Benzolring, welche einen und drei Schritte vom Hydroxyl entfernt liegen, sie meidet hartnäckig die Mittelstelle. Ein Grund hiervon ist, wenn überhaupt die Idee der Verkettung der Atome im Benzolring mehr wäre als ein Phantasiemalde, um so weniger einzusehen, als die Oxybenzoësäure, welche mit Occupation des zweiten Platzes im Benzolring (vom Hydroxyl an gerechnet) durch Carboxyl entstehen soll, weitaus die beständiger Säure ist, ihre Entstehung also wenigstens an zu geringer Stabilität nicht scheitern könnte.

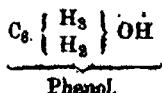
Wenn man den Thatsachen, welche den unzweideutigen Beweis geben, dass im Benzol die sechs Wasserstoffatome nicht gleichwertig sind, nicht vorurtheilsvoll das Auge verschliesst, so begreift man leicht, dass Kohlensäure und Phenol bei Gegenwart von Alkalien nur Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, aber keine Oxybenzoësäure geben, und ferner, dass die Oxybenzoësäure eine von den beiden isomeren Verbindungen ganz verschiedene chemische Constitution hat.

Phenol gilt als Benzol, worin eins der sechs Wasserstoffatome durch Hydroxyl ersetzt ist. Ich gehe einen Schritt weiter und spreche das Phenol als das Substitutionsprodukt des Benzols an, welches eins der drei typi-

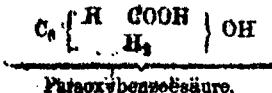
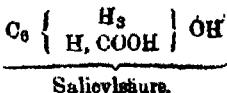
352 Kolbe: Chem. Constitution des Benzols u. Phenols

schen Wasserstoffatome durch Hydroxyl substituiert enthält. Das Produkt ist dann aber nur noch formell, nicht in Wirklichkeit hydroxyliertes Benzol, sondern die Hydroxylverbindung des fortan als selbständige Atomgruppe fungirenden Phenyle, gleich wie das Jodmethyl als Jodid des Methyls, nicht, oder nur formell, als jodirtes Grubengus anzusprechen ist.¹⁾

Dieses Phenyl besitzt fünf Wasserstoffatome von verschiedenem Werth, zwei typische und drei Methin-Wasserstoffatome. Um das durch eine einfache, leicht verständliche Formel auszudrücken, wähle ich für das Benzol und Phenol folgende symbolische Bezeichnungen



Die drei oberen Wasserstoffatome in diesen Formeln repräsentiren die, welche in den drei Atomen Methin enthalten sind, die übrigen sind die typischen Wasserstoffatome. — Je nachdem eins der typischen oder eins der Methin-Wasserstoffatome des Phenols durch Carboxyl vertreten sind, resultirt die Salicylsäure oder Paraoxybenzoësäure. — Bis die Frage entschieden ist, welche von diesen beiden Substitutionsprodukten des Phenols die Salicylsäure ist, nehme ich an, diese entstehe durch Austausch eines typischen Wasserstoffatoms gegen Carboxyl, und ich drücke demgemäß die Zusammensetzung beider durch folgende Formeln aus:



Nach der oben gegebenen Erklärung von der Bedeutung, welche den Symbolen in jenen Formeln untergelegt ist,

1) Von den modernen Bindungs- und Strukturchemikern, welchen das Verständniß für die Bedeutung der Radikale durch das mechanische Addiren und Subtrahiren der Atomvalenzen verloren gegangen ist, wird dieser Unterschied schwerlich erkannt werden.

glaube ich mich hier auf die Zusammenstellung der Formeln beschränken zu dürfen, welche ich als einfachste symbolische Ausdrücke der Vorstellungen wähle, die ich von der chemischen Constitution der von Reimer und Tiemann dargestellten Verbindungen habe:

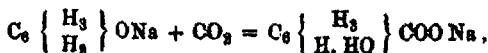
$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H, COH \end{matrix} \right\} OH$	$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3, COH \\ H_3 \end{matrix} \right\} OH$
Salicylaldehyd.	
$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ COH, COOH \end{matrix} \right\} OH$	$.C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3, COH \\ H, COOH \end{matrix} \right\} OH$
Formylsalicylsäure.	
$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3, COOH \\ H, COH \end{matrix} \right\} OH$	$C_6 \left\{ \begin{matrix} H, COH, COOH \\ H_3 \end{matrix} \right\} OH$
Formylperoxybenzoësäure.	
Para-Formyl-Paraoxybenzoësäure (noch unbekannt).	

Für die Oxybenzoësäure ist in jenem Phenolrahmen, wie man sieht, kein Platz, sie ist aber auch kein Substitutionsprodukt des Phenols, sondern der Benzoësäure. — Phenol und Benzoësäure sind beide (formell) substituierte Benzole, beide sind in Wirklichkeit Verbindungen desselben Phenylradikals, das eine ist Phenylhydroxyd, die andere Phenylcarbonsäure. — Die Oxybenzoësäure ist Substitutionsprodukt dieser Phenylcarbonsäure, sie enthält ein At. Wasserstoff des Phenyls durch ein At. Hydroxyl ersetzt, ist also von der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure ganz verschieden constituit. Jene ist Oxyphenylcarbonsäure, diese sind carboxylirtes Phenol:

$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H, HO \end{matrix} \right\} COOH$	$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H, COOH \end{matrix} \right\} OH$	$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 COOH \\ H_3 \end{matrix} \right\} OH$
Oxybenzoësäure.	Salicylsäure.	Paraoxybenzoësäure.

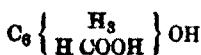
Ausser diesen drei isomeren Verbindungen wird noch eine vierte, nämlich eine Oxybenzoësäure, existiren, welche das Hydroxylatom, als Substitut eines der drei Methinwasserstoffatome im Phenyl enthält.

Dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatron und Phenolkali Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure entstehen, und nicht auch Oxybenzoësäure gebildet wird, ist unschwer zu verstehen. Sollte aus Phenolnatron und Kohlensäure oxybenzoësaures Natron hervorgehen, so würde, wie folgende Gleichung ausweist:

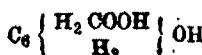


der im Phenolnatron das Natrium mit dem Phenyl verbindende Sauerstoff durch die Kohlensäure aus dieser Verbindungsweise zu verdrängen sein, um sich mit einem Wasserstoffatom des Phenyls zu verbinden, welcher Prozess von vorn herein wenig Wahrscheinlichkeit hat, und dem es an Analogien fehlt.

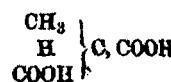
Schliesslich sei hier noch der Analogie im chemischen Verhalten der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure mit der Isobernsteinsäure, gegenüber der isomeren Oxybenzoësäure resp. Bernsteinsäure gedacht. Die drei ersten zerfallen beim Erhitzen eben so leicht in Kohlensäure und Phenol bzw. Propionsäure, wie die beiden letzteren dieser Zersetzung starken Widerstand leisten. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens liegt unzweifelhaft in der Verschiedenheit der chemischen Constitution jener zwei Gruppen von Verbindungen; die leichte Zersetzbarkheit der ersten führt daher, dass sie Carboxyl in den Radikalen der betreffenden Verbindungen als Substitut von Wasserstoff besitzen:



Salicylsäure.



Paraoxybenzoësäure.

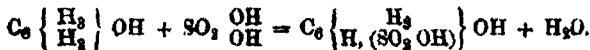


Isobernsteinsäure.

Es ist zu prüfen, ob das Carboxyl sich überall da, wo es einen Bestandtheil der Radikale ausmacht, gleich leicht in Kohlensäure und Wasserstoff spaltet.

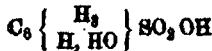
Ein ganz analoges Verhalten zeigt, was meines Wissens bis jetzt nicht bekannt ist, das Produkt der Vereinigung des Phenols mit Schwefelsäure, welche den Namen

Paraphenolsulfosäure führt, welches ich aber, da es Eisenchlorid eben so intensiv färbt wie die Salicylsäure, eher dieser als der Paraoxybenzoësäure an die Seite stellen möchte. Demgemäß interpretire ich den Verlauf des Prozesses, welcher sich beim Mischen von Phenol und Schwefelsäure in der Wärme vollzieht, durch folgende Gleichung:

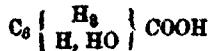


Diese Phenolsulfosäure unterscheidet sich durch ihre Unbeständigkeit, beim Kochen ihrer wässrigen Lösung, von der Phenylsulfosäure und anderen bekannten Sulfosäuren, auch von der scheinbar analog zusammengesetzten Isäthionsäure. — Sie zerfällt in Phenol und Schwefelsäure, wenn ihre wässrige Lösung beim Einkochen den Siedepunkt 120° erreicht hat. Beim weiteren Sieden destillirt Phenol in reichlicher Menge mit Wasser über. Wenn schliesslich die Siedetemperatur auf 170—180° gestiegen ist, und der Rückstand nach dem Erkalten auf's Neue mit Wasser vermischt und gekocht wird, so ist nach öfterer Wiederholung dieser Procedur die Phenolsulfosäure in Phenol und Schwefelsäure umgewandelt, welche letztere sich im Rückstande befindet. Bei vorsichtig geleiteter Operation wird schweflige Säure dabei nicht frei.

Wenn die kürzlich von v. Barth entdeckte isomere Metaphenolsulfosäure der Oxybenzoësäure analog zusammengesetzt ist im Sinne folgender Formeln:



Oxyphenylsulfosäure
(Metaphenolsulfosäure)



Oxybenzoësäure,

so wird sie voraussichtlich eben so beständig sein, wie diese, und beim Kochen ihrer wässrigen Lösung kein Phenol ausgeben.

Ich bin eben mit Untersuchung dieser Verhältnisse beschäftigt.

Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide;

von

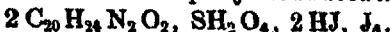
S. M. JØRGENSEN.

(Fortsetzung.)¹⁾

D. Chinidinverbindungen.

Bei Chinidin wird hier das Chinidin von Pasteur, das Conchinin von Hesse verstanden. Das zu nachstehenden Untersuchungen verwendete Alkaloid wurde zum grossen Theil aus dem charakteristischen, schwer löslichen, jodwasserstoffsäuren Salze dargestellt.

1tes Chinidinperjodidsulfat.



Diese Verbindung wurde von Herapath dargestellt und von ihm und Muspratt mit dem bereits angegebenen²⁾ Resultat analysirt. Sie wird leicht und sicher erhalten beim Auflösen des Chinidins in der theoretischen Menge normaler Schwefelsäure und heissem Weingeist und Zusatz der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure und etwas weniger Jod in heisser weingeistiger Lösung, als die Formel verlangt. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung und ist nach einer Umkrystallisation rein. Sie bildet centimeterlange, granatrote Nadeln von bläulichem Glanz. Sie absorbiren kaum polarisiertes Licht, sind stark glänzend, häufig aber gestreift und unregelmässig ausgebildet. Bei schnellem Erkalten erhält man jedoch oftmals dünnere Blätter, von COPO_2 und mehreren makrodiagonalen Atomen begrenzt. Ausser PO_2 (gef. in 6 Messungen an 4 Krystallen $\text{PO}_2 : \text{COPO}_2 = 119,5^\circ$ bis 120°) beobachtete ich $\frac{2}{3}\text{PO}_2$, $\frac{2}{3}\text{PO}_2$ und $\frac{1}{3}\text{PO}_2$, bieweilen alle auf dem-

¹⁾ Fortsetzung der S. 268 abgebrochenen Abhandlung.

²⁾ S. 218.

selben Krystall, dessen Enden dann abgerundet erschienen.
Aus $\text{Poo} : \infty \overline{\text{Poo}} = 120^\circ$ berechnen sich:

$$\frac{2}{3} \text{ Poo} : \infty \overline{\text{Poo}} = 130,9^\circ. \quad \text{Gef. im Durchschnitt } 131,5^\circ$$

$$\frac{2}{3} \text{ Poo} : \infty \overline{\text{Poo}} = 111^\circ. \quad " \quad " \quad 110^\circ$$

$$\frac{1}{3} \text{ Poo} : \infty \overline{\text{Poo}} = 100,1^\circ. \quad " \quad " \quad 101,5^\circ$$

Das auf 100° erhitzt gewesene Salz decrepitirt stark beim Erkalten, was Herapath auch bemerkt, so dass Theile der Krystalle weit herumspringen. Schon dies deutet an, dass die Verbindung wasserfrei ist. Auch verliert die neben Vitriolöl getrocknete Verbindung bei 100° im Durchschnitt nur 0,4 Proc. Wasser (von 0,36 bis 0,45 Proc.), was bei den Analysen in Abrechnung gebracht ist.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden				Herap. Muspr.	
	Rechn.	a.	a. + b.	c.	fanden im Durchschn.	
C	81,79	81,86	—	81,56	—	82,78 82,15
H	8,44	8,58	—	8,61	—	8,98 8,97
N	8,71	—	—	—	—	4,44 —
SO ₃	5,90	5,34	—	5,43	—	6,94 6,26
J	50,46	50,06	50,07	50,08	50,18	89,73 89,78
Freieres Jod	33,65	33,70	—	—	—	—

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol.: gef. 1,97 Mol.,
Rechn. 2.

Rationelle Formel daher:

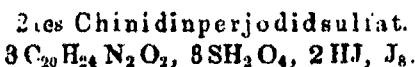


Es lag mit Rücksicht auf Herapath's und Muspratt's Jodbestimmungen nahe, anzunehmen, dass sie und ich ganz verschiedene Verbindungen untersuchten. Hiergegen spricht aber, dass die von Herapath angegebenen physikalischen Eigenschaften (u. a. auch das eigenthümliche Decrepitationsphänomen) ganz meinen Beobachtungen entsprechen, so wie, was ich oben¹⁾ bemerkte. Ausserdem kann ich hier hervorheben, dass man selbst aus den theoretischen Mengen Chinidin, Schwefelsäure und Jodwasserstoff, aber

¹⁾ S. 223.

358 Jürgensen: Über den sogenannten Herapathit

nur der Hälfte der berechneten Jodmenge, noch immer dieselbe Verbindung erhält (s. die dritte obiger Analysen). Auch kann ich hinzufügen, dass mehrere Versuche, das Jod in dieser Verbindung durch Kochen desselben in feingepulvertem Zustande mit wässrigem Silbernitrat und schliesslich mit verdünnter Salpetersäure, folglich unter weit günstigeren Verhältnissen als denen, unter welchen Herapath und (wahrscheinlicher Weise) Muspratt gearbeitet haben, zu bestimmen, mir allzu niedrige Resultate (44 bis 46 Proc. Jod) gaben. Dass das Jodsilber in obigen Analysen rein war, geht daraus hervor, dass es in den zwei Analysen nach der (S. 221) beschriebenen Weise zwei Mal gefällt wurde. Dass die von mir analysirte Verbindung keine Spur freien Jods enthielt, wurde dadurch angezeigt, dass sie Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff auch nicht die geringste Färbung mithielt, so wie dadurch, dass die heiße weingeistige Lösung, mit Quecksilber geschüttelt, keine Spur Quecksilberjodür bildete. Dagegen bildet sich hier ein Quecksilberjodiddoppelsalz, in heissem Weingeist löslich (bei nicht hinreichendem Weingeist schmilzt es beim Erwärmen zu gelben Tropfen), daraus sich bei langsamem Erkalten als Rosetten ziemlich grosser, rectangulärer, stark gestreifter Prismen abscheidend. Zur Darstellung des unter c untersuchten Präparats wurde das umkristallisierte Acidperjodid selbst in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerstört, das durch Stehen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat durch Ammoniak gefällt, das gewaschene Alkaloid in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit Jodkalium gefällt. Das so gewonnene umkristallisierte Jodid, das, bei 100° getrocknet, 28,0 Proc. Jod (Rechn. 28,09) hält, wurde endlich in obiges Acidperjodid verwandelt. Auch eine mit letzterem in Eigenschaften ganz analoge, unten zu beschreibende Selenäsäureverbindung hat entsprechende Zusammensetzung.



Schon oben¹⁾ wurde bemerkt, dass Herapath ein optisch wirksames Chinidinsalz dieser Gruppe oberflächlich untersucht hat. Er leitet seine Mittheilung mit der Bemerkung ein, dass die conc. Lösung des sauren schwefelsauren Chinidins beim Sieden grünlich wird, was nach ihm eine Veränderung in dem Chinidinmolekül andeutet, und da er unmittelbar darauf mittheilt, dass das optisch wirksame Salz aus solchen und nur aus solchen Lösungen entsteht, während verdünnte Lösungen immer die oben als 1 tes Chinidinperjodidsulfat beschriebene Verbindung liefern, während nie beide Salze aus derselben Lösung abscheiden, so scheint es seine Meinung zu sein, dass das optische Salz eine andere Chinidinmodification als die gewöhnliche enthält. Dem ist aber nicht so, wenigstens wenn die jetzt zu beschreibende Verbindung, welche in allen physikalischen Eigenschaften mit der von Herapath beschriebenen übereinstimmt, wirklich mit letzterer identisch ist. Eine Analyse von Herapath's Verbindung liegt nicht vor. Die Bildungsbedingungen meiner Verbindung sind, dass die Flüssigkeit sehr überschüssige Schwefelsäure, aber sehr wenig Jodwasserstoff hält, dass sie weit weniger als die theoretische Jodmenge hält, und dass eine Temperatur von etwa 60° eingehalten wird. War die Flüssigkeit nicht hinreichend sauer oder zu reich an Jodwasserstoff, so wird zugleich oder allein 1 tes Chinidinperjodidsulfat gebildet, hält sie zu viel Jod, oder war die Temperatur zu hoch, so wird zwar das Salz erhalten, aber gewöhnlich mit theerähnlichen Produkten gemischt, von welchen es nicht getrennt werden kann. Die Wirkung von zu viel Jodwasserstoff ist so gross, dass ich ganz aufgeben musste, diese Säure direct zuzusetzen, die gekocht gewesene Jodlösung enthält hinreichend. Von den vielen verschiedenen Gemischen, die ich unter ungleichen Bedingungen versuchte, empfehle ich: 3,5 Grm. Chinidin (von 8 bis 10 Proc. Wassergehalt),

¹⁾ S. 210.

360 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

25 Cem. verdünnter Schwefelsäure (17 Proc. SO₃ haltend) und 60 Cem. Weingeist von 92 Proc. T., hierzu werden 2 Grm. Jod in 60 Cem. Weingeist von 92% T. gesetzt. Die Jodlösung darf keine höhere Temperatur als 50° haben, und viel höher darf auch nicht die Temperatur der sauren Flüssigkeit sein. Beim Umrühren fängt das Gemisch fast augenblicklich an, Krystalle abzuscheiden, und bei langsamem Erkalten und Stehen vergrössert sich die Menge derselben sehr beträchtlich, obwohl man auch nicht annähernd die theoretische Menge erreicht, u. A., weil in so saurer Flüssigkeit gearbeitet werden muss. Die Verbindung wird mit kaltem, verdünntem Weingeist gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet.

In Masse bildet sie olivenbraune (in der Flüssigkeit suspendirt metallisch glänzende) rhombische Blätter oder kleine, abgeplattete Prismen. Seltener oder nie ist PCC mit mehr als einer Fläche an jedem Ende des Prisma ausgebildet, so dass letzteres als Rhombus oder Parallelogramm von 111,33° (Durchschnitt vor 18 Messungen an 5 Kristallen) erscheint. Die optisc^e Wirkung ist sehr hervortretend: || der einen Seite des Rhombus oder der Längsaxe des Prisma ganz hell olivengelb; + undurchsichtig.

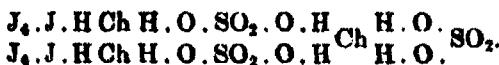
Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung, welche unter dem Mikroskop ganz frei von dem vorhergehenden Salze erschien, ergab:

Gefunden

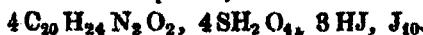
Rechn.	a.	a.	b.	b.	c.	d.	e.	f.	f.
C	28,87	—	—	—	—	—	28,29	—	—
H	3,15	—	—	—	—	—	3,29	—	—
SO ₃	9,46	9,88	9,41	—	—	9,54	—	9,47	9,31
J	50,04	49,77	—	—	—	—	49,80	49,88	—
freieres Jod	40,03	—	—	40,00	40,10	—	—	—	40,80 40,7

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol.: gef. 4,06, 4,09 (Rechn. 4) Mol.

Berücksichtigt man, dass die Chinaalkaloide öfter übersaure Salze bilden, z. B. C₂₀H₂₄N₂O₂, 2SH₂O₄, in welchen das mit 4 At. Wasserstoff verbundene Alkaloid vierwerthig auftritt, so erscheint folgende Formel der Verbindung einigermaassen wahrscheinlich:



Beim Aufbewahren scheint die Verbindung eine eigen-thümliche Veränderung zu erleiden, wobei das in freierem Zustande vorhandene Jod allmählich verringert wird, ohne dass die totale Jodmenge merklich vermindert wird. In einem Präparat, das länger als ein Jahr verschlossen gestanden hatte, war so die Menge des freieren Jods bis auf 35,5 Proc. herabgesunken, während die frisch dargestellte Verbindung immer sehr nahe 40 Proc. hält. Dies eigen-thümliche Verhalten machte eine oftmals wiederholte Darstellung und Analyse dieser Verbindung nöthig, um so mehr, als eine andere Formel, die aber nur 38,02 Proc. freieres Jod verlangt, fast eben so gut wie die obige den gefundenen Zahlen entspricht, nämlich:



	Rechn.	Gef. im Mittel.
C	28,73	28,29
H	8,30	8,29
SO ₃	9,57	9,45
J	49,40	49,80

Letztere Formel schien um so wahrscheinlicher, als eine sehr ähnliche Selensäureverbindung, welche außerdem mit der Schwefelsäureverbindung isomorph zu sein schien, Zahlen geliefert hat, welche kaum mit einer anderen Formel als der mit der letzteren Formel analogen sich vereinigen lässt. Nichts desto weniger glaube ich nicht, dass die letztgenannte Formel die richtige ist, und zwar aus folgenden Gründen. Die Jodbestimmungen fallen gewöhnlich ein wenig zu niedrig, die Schwefelsäurebestimmungen ein wenig zu hoch aus; mit der letzteren Formel sollte das Umgekehrte der Fall sein. In der frisch dargestellten Verbindung habe ich immer etwa 2 Proc. mehr freieres Jod gefunden, als letztere Formel verlangt, und ein solcher Fehler scheint mir bei den angewandten Methoden kaum möglich. Endlich ist die obenerwähnte Isomorphie eigen-thümlicher Art. Bei dem Seleniat kommen Blätter vor, von Poo (alle 4 Flächen) und coPoo begrenzt, und Poo:Poo

362 Jorgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

ist = 103° gemessen; bei dem Sulfat kommen $\overline{P}OO$ (mit 2 parallelen Flächen) und $O\overline{O}P\overline{O}O$ vor, und $P\overline{O}O : \overline{P}OO$ ist = $111,33^{\circ}$ gefunden. Mit $\overline{P}OO$ bei dem Seleniat als Grundform wird nun die entsprechende Form beim Sulfate zwar = 1° , $\overline{P}OO$ (Rech. = $111^{\circ} 40'$). Aber hier sollte dann das eigenthümliche Verhalten stattfinden, dass das Seleniat die optische Wirkung: || undurchsichtig, + hell olivengelb, das Sulfat aber die entgegengesetzte zeigen sollte, was mir im höchsten Grade unwahrscheinlich vorkommt.

Dass die Verbindung unverändertes Chinidin enthalt, wurde auf dieselbe Weise wie bei dem ersten Chinidinperjodidsulfat dargethan. In dem schwer löslichen jodwasserstoffsauren Salze wurden 27,97 Proc. Jod gefunden (Rechn. 28,09).

Auch lässt sich diese Verbindung leicht in die vorhergehende umwandeln. Dadurch wird zugleich dargethan, dass diese zwei Verbindungen nicht, wie Herapath annahm, zwei verschiedene Chinidinmodificationen enthalten. Löst man nämlich das zweite Salz in heissem Weingeist unter Zuzatz von etwas Jodwasserstoffäure, so scheiden sich beim Verdunnen mit etwas Wasser, Erkalten und Stehen rothbraune, ziemlich kurze Prismen des ersten Chinidinperjodidsulfats mit allen seinen physikalischen Eigenschaften ab (gef. 49,82 Proc. Jod, 32,2 freieres Jod; Rechn. 50,48 und 33,65).

Vom 2ten Chinidinperjodidsulfat wird kalter Schwefelkohlenstoff kaum, siedender schwach, Chloroform und Aether nicht gefärbt. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Weingeist. Schon beim Schütteln mit kaltem Weingeist und Quecksilberjodiddoppelsalz, in heissem Weingeist löslich, beim Erkalten sieh in amorphen Kugelchen abscheidend.

Die ursprüngliche Verbindung lässt sich nicht umkristallisiren, wenigstens nicht aus siedendem Weingeist. Bei langsamem Erkalten scheidet die Lösung theils ein rothbraunes Pulver ab, mit schwarzen halbfüssigen Massen gemischt, theils Gruppen diamantglänzender brauner Prismen

mit blauem Reflex, dem iten Chinidinperjodidsulfat sehr ähnlich und auch fast dieselbe Menge freieres Jod haltend (gef. 34,8; Rechn. 33,65 Proc.). Jedoch bestehen sie aus einer ganz verschiedenen Verbindung. Schon beim Waschen mit kaltem, verdünntem Weingeist verlieren sie den Glanz, und sie wirken auf polarisiertes Licht sehr kräftig ein: || der Längsaxe schwarzbraun bis undurchsichtig, + gelbbraun bis braun. Diese Verbindung habe ich leider nicht näher untersuchen können. Erstens wird sie in verhältnismässig geringer Menge gebildet; dann erscheint es kaum möglich, dieselbe vollständig von den gleichzeitig gebildeten Substanzen zu trennen.

E. Aethylchinidinverbindung.

Versetzt man eine weingeistige Lösung von Chinidin mit Jodäthyl und reichlichem Aether, so wird die Flasche beim Stehen mit farblosen, mehrere Cm. langen, seidelängenden Nadeln von Jodäthylchinidin angefüllt. Zu den von Stenhouse¹⁾ gegebenen, ziemlich spärlichen Mittheilungen von den Aethylchinidinverbindungen kann ich Folgendes hinzufügen.

Durch Digeriren des Jodids mit Chlorsilber und Wasser erhält man eine Lösung des neutralen Chlorids. Dieselbe verhält sich gegen Reagentien in folgender Weise: Natron, Ammoniak und kohlensaure Alkalien sind ohne fallende Wirkung. — Platinechloridlösung fällt blass orangefarbenes, fast unlösliches Platindoppelsalz, aus äusserst kleinen Krystallen bestehend. Aus stark verdünnten, stark salzauren und siedenden Lösungen erhält man deutlichere Krystalle von etwas dunklerer Farbe. Bei 120° getrocknet hält das Doppelsalz 25,70 Proc. Platin (Rechn. für $C_{20}H_{24}N_2O_8$, $C_2H_5 \cdot HPtCl_6 = 25,81$). — Goldchlorid erzeugt einen gelben, körnigen Niederschlag, bei Erwärmen sich zum Theil lösend, zum Theil aber zu einem braungelben Oel schmelzend. Das frisch gefällte Salz löst sich in Weingeist. — Quecksilberchlorid giebt einen weissen, fast unlöslichen

¹⁾ Loud. Roy. Soc. Proceed. 12, 481

Niederschlag, der bei Erwärmen unter der Flüssigkeit zu farblosem Öl schmilzt. Der kalt gefüllte Niederschlag löst sich leicht in erwärmer verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten schiessen dann farblose Nadeln an. — Kaliumquecksilberjodid liefert einen weissen voluminösen Niederschlag; aus heißer weingeistiger Lösung scheiden sich blassgelbe Nadeln aus. — Wasserstoffwismuthjodid fällt in kalten wässrigen oder in heißen weingeistigen Lösungen scharlachroth, amorph. — Jodkalium fällt das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, in heißem lösliche Jodid. Beim Erkalten krystallisiert es in prachtvollen, seidenglänzenden, doppelbrechenden Nadeln von mehreren Cm. Länge. — Kaliumperjodid erzeugt in heißen, weingeistigen Lösungen lange braune Nadeln des Trijodids. — Sulfocyankalium gibt einen weissen, voluminösen, krystallinischen Niederschlag, in siedendem Wasser löslich, daraus beim Erkalten in feinen, diamantglänzenden, doppelbrechenden Nadeln krystallisirend. — Kaliumchromat fällt nicht, Kaliumdichromat gibt einen gelben voluminösen, schnell sich zu Klumpen zusammenballenden Niederschlag. — Sature Silbersulfat liefert ein stark fluorescirendes Filtrat.

Aethylchinidinperjodidsulfat.



Löst man 2 Mol. Jodäethylchinidin in 1 Mol. normaler Schwefelsäure (= 20 Cem.) in 50 Cem. heißem Weingeist von 98° T. und versetzt die Lösung mit 4 At. Jod, in warmem Weingeist gelöst, so krystallisiert bei langsamem Erkalten und Stehen das Acidperjodid in ziemlich grossen Krystallen, und zwar so vollständig, dass man ohne Schwierigkeit bis 97 Proc. der theoretischen Menge gewinnt. Die Krystalle sind dunkelbraune, diamant-, fast metallglänzende Prismen, jedoch sind sie häufig gestreift und canellirt, und etwa vorhandene Pyramiden und Domen immer undeutlich ausgebildet. Im Aetussern ist diese Verbindung kaum vom 1ten Chinidinperjodidsulfat zu unterscheiden. Sie absorbiert schwach das polarisierte Licht: § dunkler,

+ heller braun. Die lufttrockne Verbindung verliert neben Vitriolöl kein Wasser.

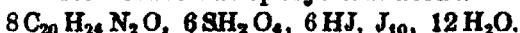
Die Analyse ergab:

	Rechn.	a.	b,
SO ₃	5,11	5,20	—
J	48,88	48,80	48,57
Freieres Jod	82,44	—	82,40

Die rationelle Formel entspricht ganz der des 1ten Chinidinperjodidsulfats. Die Verbindung löst sich sehr schwer in kaltem, schwer selbst in siedendem Weingeist. Sie färbt nicht kaltes oder siedendes Chloroform, Aether oder Schwefelkohlenstoff. Das Quecksilberjodiddoppelsalz (bei dessen Bildung kein Quecksilberjodür entsteht) löst sich schwer in kaltem, weit leichter in siedendem Weingeist und krystallisiert beim Erkalten, in hellgelben, klaren, anscheinend rhombischen Prismen, oftmals zu Bündeln vereinigt. Mit Silbernitrat bildet das Perjodidsulfat sowohl Silberjodat wie Jodsilber.

F. Cinchoninverbindungen.

1tes Cinchoninperjodidsulfat.



Diese Verbindung wird leicht erhalten beim Auflösen von 2 Mol. Cinchenin, 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Jodwasserstoffsaure in heissem Weingeist und Zusatz von 2 At. Jod in heißer, weingeistiger Lösung. Hat man nicht mehr als 100 Com. Weingeist auf jedes Mol. Cinchonin (= 9,08 Grm.) angewandt, so erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von braunen, wolligen, höchst undeutlichen Warzen, die selbst unter dem Mikroskop kaum Spuren krystallinischer Structur darbieten. Beim Waschen mit schwachem Weingeist (50° T.) wird die Verbindung schon theilweise zersetzt unter Bildung des folgenden Acidperjodids, und die Zersetzung schreitet in diesem Falle beim Trocknen neben Vitriolöl noch weiter fort. Daher ist die Verbindung mit eiskaltem, starkem Weingeist zu waschen, sogleich umzukristallisieren,

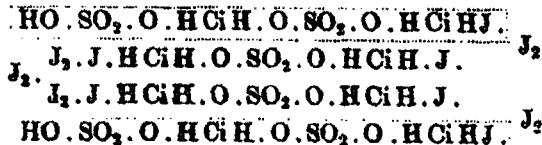
zu pressen und neben Vitriolöl zu trocknen. Wegen der ungemein voluminösen Form dieser Verbindung wascht man zweckmässig durch Decantation. Um vollständiges Trocknen zu erreichen, ist es nothwendig, nach Trocknen bis zu constantem Gewicht die Verbindung zu pulverisiren und dann wieder zu trocknen.

Das neben Vitriolöl völlig getrocknete Salz verliert die Hälfte seines Wassers bei etwa 100° in trockenem Luftstrom (es beginnt schon bei etwa 70° Wasser abzugeben); bei 120° fängt es wieder an Wasser zu verlieren; dieser Wasserverlust ist bei 180° vollständig vorüber; bei 140° bis 145° schmilzt die Verbindung und schon bei 180 bis 170° wird sie vollständig unter Entwicklung von Chinon zersetzt.

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

		Gefunden				
	Rechn.	a.)	b.	c.	d.	d.
C	36,21	—	—	—	36,04	—
H	4,41	—	—	—	4,45	—
SO ₃	9,05	8,92	9,07	—	9,18	—
J	38,97	38,98	38,09	38,08	—	—
Freies Jod	23,94	24,80	—	24,10	24,10	—
Wasser bei 100°	2,08	—	1,86	—	1,89	1,83
" " 180°	2,08	—	—	—	2,18	—

Eine rationelle Formel, welche zugleich die leichte Umbildung der Verbindung in die folgende berücksichtigt, wird sein:



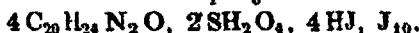
Beim Behandeln mit schwachem Weingeist oder bei langem Stehen unter der Mutterlauge wird die Verbindung nämlich so verändert, dass die eingeklammerten Atom-

¹⁾ Dies Präparat hält Spuren der folgenden Verbindung.

komplexe (saure Cinchoninsalze) weggespalten werden unter Hinterlassung der folgenden Verbindung. Letztere tritt übrigens hier, besonders bei längerem Stehen, gebildet in schönen, fast schwarzen, glasglänzenden Krystallen auf (gef. 39,8 Proc. freieres Jod; Rechn. 39,56), die beim längeren Stehen an Glanz verlieren.

1tes Cinchoninperjodidsulfat ist ziemlich schwer in kaltem, ausserst leicht in heissem Weingeist löslich, daraus unverändert krystallisirbar. Es färbt weder Aether, Chloroform, noch Schwefelkohlenstoff. Die weingeistige Lösung liefert, mit Quecksilber geschüttelt, kein Quecksilberjodür, sondern ein weissgelbes, auch in siedendem Weingeist ziemlich schwer lösliches Quecksilberjodiddoppelsalz, das beim Erkalten in derselben Form, wie die Quecksilberjodiddoppelsalze der anderen Cinchoninperjodidsulfate krystallisiert (Poo: ∞ Poo gef. = 136° bis 196,5°). Auch das Thalliumjodiddoppelsalz ist dem der folgenden Verbindung ganz ähnlich. Wahrscheinlich ist daher die Verbindung in heißer weingeistiger Lösung zersetzt, bindet sich aber wieder beim Erkalten.

2tes Cinchoninperjodidsulfat.



Man löst Cinchonin in siedendem Weingeist unter Zusatz der berechneten Mengen Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure, aber auf jedes Mol. Cinchonin höchstens 2 At. Jod in warmer weingeistiger Lösung. Bei langsamem Erkalten krystallisiren dann, nach der Concentration der Auflösung, dünne, braune, diamantglänzende Blätter oder dickere, fast schwarze Prismen. Im Mikroskop erscheinen erstere rechtwinklig. Dünnerne Blätter zeigen das optische Verhalten: || dunkelbraun bis braun, + hellbraun bis braungelb, je nach der Dicke. Dickere Exemplare sind fast ganz undurchsichtig.

Durch das freundliche Wohlwollen des Hrn. Dr. Topsöö kann ich folgende krystallographische Mittheilungen von dem aus der vorhergehenden Verbindung durch längeres

368 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit
Stehen unter der Mutterlauge gebildeten Salze hinzufügen:

„Monoklinisch. Die Krystalle sind kleine, 4seitige Tafeln, das Flächenpaar (100) von Randkantenflächen, den Formen (110). (001). (101) gehörend, begrenzt. Die Flächen spiegeln sehr schlecht, die Messungen sind daher ganz approximativ.

$$\left\{ \begin{array}{l} 100:110 \text{ c. } 55^\circ \\ 110:110 \text{ c. } 70^\circ \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 100:001 \text{ c. } 83^\circ \frac{1}{4} \\ 100:101 \quad 42^\circ \\ 001:101 \text{ c. } 54 \frac{1}{4}^\circ \end{array} \right.$$

„Guter Durchgang parallel dem Flächenpaar (100).“

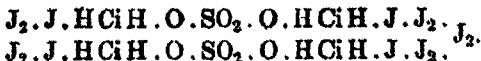
Versucht man die Verbindung umzukristallisiren, so erhält man ein Gemenge der vorhergehenden und der folgenden Verbindung, möglicher Weise bildet sich zugleich Cinchonintrijodid.¹⁾

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

	Rechn.	Gefunden		
SO ₃	4,99	5,12	—	—
J	55,39	55,09	55,24	55,23
Freieres Jod	39,56	—	39,70	—

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol. der Verbindung gef. 5,04 Mol. (Rechn. 5).

Daraus folgt die wahrscheinliche rationelle Formel:

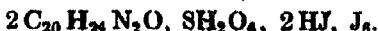


Die Verbindung färbt nicht kalten, kaum siedenden Aether; kalter Schwefelkohlenstoff wird kaum, siedender schwach gefärbt; Chloroform färbt sich weder in der Kälte, noch beim Sieden. Mit Quecksilber bildet die weingeistige Lösung Jodür und ein Jodiddoppelsalz, das sich beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit als ein kaum krystallinischer, weissgelber Niederschlag, welcher sehr fest an den Gefäßwänden haftet, absetzt. Wird dasselbe in siedendem Weingeist, worin es ziemlich schwer löslich, gelöst, so

¹⁾ Dies Journ. [2] 8, 148.

scheiden sich bei langsamem Erkalten Rosetten diamantglänzender, fast farbloser, centimeterlanger, rhombischer Blätter ab ($P_{\text{O}_2} : \infty P_{\text{O}_2}$ gef. = 136°). Das Thalliumjodiddoppelsalz bildet grosse, scharlachrothe, unregelmässig ausgebildete Prismen und federförmige Aggregate; bei schnellem Erkalten werden orangegelbe, eigenthümlich entwickelte, hästige Aggregate von Prismen und Blätter erhalten, welche jedoch beim Stehen unter der Flüssigkeit in das eben erwähnte scharlachrothe Salz übergehen. — Das gepulverte Acidperjodid liefert, mit wässrigem Silbernitrat erwärmt, ein Gemenge von Jodsilber und Silberjodat.

3tes Cinchoninperjodidsulfat.



Diese, wahrscheinlich mit dem von Herapath erhaltenen Cinchoninsalz identische Verbindung erhielt ich nach folgenden Weisen: 1) Man löst Cinchonin in den berechneten Mengen normaler Schwefelsäure und schwachem Jodwasserstoff, versetzt mit Weingeist, erwärmt, jedoch nicht stark, und fügt die berechnete Menge heißer Jodtinctur hinzu. Bei langsamem Erkalten und Stehen scheiden sich dann schwarze Prismen ab, zu breiten Blättern mit bläulichem Reflex parallel zusammengewachsen. So wird fast die theoretische Menge der Verbindung erhalten; aus 3,08 Grm. Cinchonin erhielt ich 8,21 Grm. (Rechn. 8,66) der reinen Verbindung. — 2) Man löst das vorhergehende Salz in heißem Weingeist und versetzt mit Wasser in kleinen Anteilen und unter Umrühren, oder 3) man löst die theoretischen Mengen der Bestandtheile in heißem Weingeist und füllt ebenso mit Wasser. Auch so habe ich fast die berechnete Menge erhalten (95,8 Proc.).

Die Analysen des neben Vitriolöl getrockneten Salzes haben ergeben:

370 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

				Herapath fand im Mittel.
Beobh.	1.	2.	3.	
C	27,72	27,71	—	27,48
H	3,00	3,08	—	3,22
N	8,23	—	—	—
SO ₃	4,82	4,72	—	4,72
J	58,66	58,66	58,80	58,40
Freieres Jod	43,49	—	43,30	43,90

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol. gef. 3,04 (Rechn. 3).

Die wahrscheinliche rationelle Formel ist:



Herapath's Analysen zeigen die gewöhnlichen Fehler für Schwefelsäure und Jod, während seine Zahlen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff meiner Formel vollständig entsprechen.

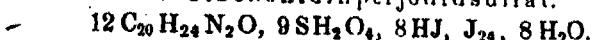
Die Verbindung führt kaum kalten Aether, siedender wird schwach, kalter Schwefelkohlenstoff deutlich, siedender etwas stärker, kaltes Chloroform äusserst schwach, siedendes etwa wie kalter Schwefelkohlenstoff gefärbt. In heissem Weingeist löst sich das Salz ziemlich leicht. Die weingeistige Lösung liefert, mit Quecksilber geschüttelt, viel Jodür und ein Jodiddoppelsalz von ganz denselben Eigenschaften wie das aus der vorhergehenden Verbindung entstandene. Auch die Thalliumsalze scheinen identisch. Ebenso ist das Verhalten gegen Silbernitrat das nämliche.

Die Verbindung enthält, der Ansicht Herapath's entgegengesetzt, unverändertes Cinchonin. Die Lösung des gepulverten Acidperjodids in verdünnter wässriger schwefliger Säure giebt mit Ammoniak einen völlig farblosen krystallinischen Niederschlag von Cinchonin, das nach Wiederauflösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak, um Spuren von Jodwasserstoff zu entfernen, ein Platinghloriddoppelsalz von 27,41 Proc. Platingehalt (Rechn. 27,35), so wie das für Cinchonin charakteristische Trijodid in aller Schönheit dieser Verbindung lieferte

G. Cinchonidinverbindungen.

Unter Cinchonidin wird hier das Cinchonidin von Pasteur, das Chinidin von Hesse verstanden. Das zu nachstehenden Untersuchungen verwendete Alkaloid wurde grossen Theils aus dem charakteristischer schwer löslichen Tartrat, theilweise auch aus dem messinggelben Perjodidsulfat dargestellt.

Ites Cinchonidinperjodidsulfat.



Diese Verbindung (Herapath's messinggelbes Salz) wird durch langsames Erkalten einer Lösung der theoretischen Mengen der Bestandtheile in heissem Weingeist leicht erhalten. Sie krystallisiert dann in ungemein schönen, mehrere Mm. langen, rhombischen, goldgrünen Blättern mit einem, im Gegensatz zu dem grasgrünen des Herapathits, hervortretenden messinggelben Glanz. Auch bei Anwendung von nur 6 Mol. Jodwasserstoff auf 12 Mol. Cinchonidin wird die Verbindung erhalten, selten aber in so schön ausgebildeten, auch nicht in so grossen und glänzenden Formen. Ueberhaupt wird diese Verbindung am sichersten und schönsten bei Gegenwart etwas überschüssiger Schwefelsäure gebildet. Sie scheint von den 4 von mir untersuchten Cinchonidinperjodidsulfaten die zu sein, welche besonders bei höherer Temperatur gebildet wird. Denn selbst bei so abweichenden Verhältnissen, wie $12 \text{Ci} : 6 \text{SH}_2\text{O}_4 : 9 \text{HJ} : 18 \text{J}$, fängt sie in der Nähe des Siedepunktes der Flüssigkeit an, sich zu bilden. Jedoch wird sie dann bei langsamem Erkalten ziemlich schnell in eine Verbindung verwandelt, die grosse äussere Ähnlichkeit mit den später zu beschreibenden olivengrünen Nadeln zeigt. Ob wirklich letzteres Salz hier entsteht, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, weil auch die oliven-grünen Nadeln unter diesen Verhältnissen noch vor dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit in eine dritte Verbindung (gelbe glänzende Nadeln) übergehen; jedoch ist letztere Veränderung erst nach einigen Tagen vollständig.

Werden die drei unten zu beschreibenden Cinchoninperjodidsulfate in siedendem Weingeist gelöst, so krystallisiert ebenfalls aus der fast siedenden Flüssigkeit, besonders bei starkem Umrühren und Reiben der Gefasswände, das messinggelbe Salz, welches jedoch unter diesen Umständen ziemlich schnell wieder auf verschiedene Weise umgebildet wird, worüber unten Näheres.

Die völlig metallglänzenden Blätter des ersten Cinchonidinperjodidsulfats sehen dem krystallisierten Messing sehr ähnlich. Bei langsamem Erkalten ausgeschieden, zeigen sie nur $\overline{P}OO$ oder $\overline{P}OO \cdot OP$. Letztere Form tritt bisweilen so stark hervor, dass die Krystalle die Form von flachen Nadeln erhalten. Bei schnellem Erkalten oder aus einer Flüssigkeit, die ein vom Salz selbst viel abweichendes Verhältniss der Bestandtheile hat, erhält man sie gewöhnlich äusserst dünn, zerrissen oder höchst unregelmässig ausgebildet und zusammengewachsen. $\overline{P}OO : OP$ wurde in 3 Messungen an einem Krystall = $111,7^\circ$, in 3 an einem anderen = 112° , $\overline{P}OO : \overline{P}OO$ im Mittel von 28 Messungen an 6 Krystallen von 4 Präparaten = $48,9^\circ$ gefunden. Die Blätter wirken äusserst kräftig polarisirend der Axe undurchsichtig, in sehr dünnen Blättern dunkelblau, + hell olivengelb bis olivenbräunlich, in sehr dünnen Blättern fast farblos.

Bei wiederholtem Umkrystallisiren verliert das Salz ein wenig Jod und Schwefelsäure, wird dabei weniger metallglänzend, mehr gräulich und krystallisiert schliesslich in undeutlichen Warzen. Dagegen lässt es sich unverändert mit schwachem Weingeist waschen, ja aus der weingeistigen Lösung lässt es sich unverändert durch Wasser fallen und unterscheidet sich dadurch gänzlich vom entsprechenden Seleniat (s. u.).

Die Analysen des neben Vitriolöl getrockneten Salzes ergaben:

	Rechn.	a.	a.	b.	c.	c.	d.	d'	d ²	e.
C	82,75	—	—	31,80	32,00	—	—	—	—	—
H	3,75	3,91	—	3,85	4,01	—	—	—	—	—
SO ₃	8,19	8,92	—	—	8,11	—	8,21	—	—	8,18
J	46,21	46,89	46,23	46,86	46,45	—	46,34	—	45,45	46,34
Freieres J	34,86	34,50	—	—	34,70	34,60	—	34,80	33,80	—
H ₂ O b. 100°	1,64	—	—	—	1,77	—	1,67	—	—	—

Verbrauchtes Thalliumjodür auf 1 Mol. gef. 12,19 Mol.
(Rechn. 12).

Das unter d' war 2 Mal, das unter d² 3 Mal umkristallisiert worden.

Die ungemein complicirte Formel, zu welcher die gefundenen Zahlen führten, so wie der Umstand, dass Herapath, der die Verbindung entdeckt hat, nicht nur wie gewöhnlich allzu wenig Jod (im Mittel 39,23 Proc.) und zu viel Schwefelsäure (im Mittel 8,68 Proc.), sondern auch sehr abweichende Zahlen für Kohlenstoff (im Mittel 35,49) und Wasserstoff (im Mittel 4,31) gefunden hat, waren die Ursache, warum diese Verbindung so häufig dargestellt und analysirt wurde. In Bezug auf die Schwefelsäure und das Jod weise ich auf meine allgemeinen Bemerkungen zu Herapath's Analysen hin. Wenn aber Herapath's Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen hier zu hoch aus gefallen sind, so hat dies einen besonderen Grund. Das von ihm analysirte Präparat wurde nämlich „at 212° F. during 4 hours, or till the weight remained constant“ getrocknet. Aber bei 4 stündigem Erwärmen auf 100° verliert die Verbindung, je nach der in Arbeit genommenen Menge, 5 bis 7 Proc. im Gewicht, indem sie gleichzeitig Wasser und Jod verliert; auch hört sie nicht nach 4 Stunden auf an' Gewicht zu verlieren, für jede weitere Stunde erfährt sie einen Gewichtsverlust von ein paar Milligramm. Ich habe so das Salz über 11 Proc. im Gewicht verlieren sehen; dann brach ich den Versuch ab, der mir zu keinem Resultat führen zu können schien. Herapath hat daher eine theilweise zersetzte Verbindung analysirt, wurde aber darauf nicht aufmerksam, weil die Substanz auch nach dem Trocknen bei 100° nicht viel ihr Ansehen verändert.

— Dass die von mir analysirten Präparate kein freies Jod enthielten, zeigte sich dadurch, dass sie, auch in fein gepulvertem Zustande mit kaltem Schwefelkohlenstoff geschüttelt, denselben nicht oder doch nur ganz verschwindend färbten; selbst kochender Schwefelkohlenstoff färbte sich äusserst schwach; Aether oder Chloroform gar nicht, selbst beim Kochen.

Mit Quecksilber geschüttelt liefert die heisse weingeistige Lösung Quecksilberjodür, das Filtrat setzt beim Erkalten weisse Warzen eines Quecksilberjodiddoppelsalzes ab, das unter dem Mikroskop als äusserst kleine Nadeln erscheint. Das Perjodidsulfat löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Weingeist. Beim Zusatz von Jodwasserstoffsaure löst es sich sehr leicht in warmem Weingeist, beim Erkalten scheidet sich gewöhnlich nichts ab, erst beim Stehen bilden sich die langen olivengrünen Nadeln des 3ten Cinchonidinperjodidsulfats, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen und nach und nach in 2tes Cinchonidinperjodidsulfat übergehen.

2tes Cinchonidinperjodidsulfat.



Diese Verbindung scheidet sich fast immer aus der Mutterlauge der vorhergehenden und der nachfolgenden Verbindung als lange, dünne, seidenglänzende, rothgelbe, oft fast goldgelbe Nadeln. Unter dem Mikroskop zeigen sie sich als parallel der Axe gestreifte Prismen, deren Enden immer undeutlich modifiziert sind, und die das Licht nur schwach polarisiren: \parallel der Axe hellgelb, \perp braungelb. Obwohl aber diese Verbindung oft in der Mutterlauge der vorhergehenden erscheint (bisweilen geht letztere unter der Mutterlauge allmählich vollständig in diese über) und obwohl diese Mutterlauge immer sauer ist, so beruht die Bildung der gelben Nadeln keineswegs, wie Herapath annimmt, auf die Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure. Man erhält im Gegentheil immer am leichten und sichersten die gelben Nadeln, aus einer Flüssigkeit, die weniger

Schwefelsäure enthält, als der Zusammensetzung des messinggelben Salzes entspricht; auch enthalten die gelben Nadeln weit weniger Schwefelsäure als das messinggelbe Salz. Dagegen ist es wichtig, dass die Mutterlauge sauer ist, am besten jodwasserstoffsauer, weil 1tes Cinchonidinperjodidsulfat weit leichter in jodwasserstoffsaurem Weingeist als in reinem löslich ist. Dies beruht nämlich, wie oben angedeutet, darauf, dass es hierdurch in olivengrünes Perjodidsulfat übergeht, und letzteres verwandelt sich weit leichter als das messinggelbe Salz in die gelben Nadeln. Dies Verhalten musste aber Herapath unbekannt bleiben, weil er das olivengrüne Salz nicht gekannt hat, und zwar deshalb, weil er nie Jodwasserstoff, nur Jodtinctur allein zu seinen Präparaten anwendete. Zwar erwähnt auch er ein olivengrünes Salz, dies ist aber etwas ganz anderes als mein 3tes Cinchonidinperjodidsulfat, was aus dem Folgenden erhellen wird.

Die gelben Nadeln werden zwar aus den berechneten Mengen Cinchonidin, Schwefelsäure, Jodwasserstoff und Jod in heißer weingeistiger Lösung erhalten, am besten, indem man auf 1 Mol. = 3,08 Grm. Cinchonidin etwa 150 Com. Weingeist von 90° T. anwendet (incl. den zur Auflösung des Jods gebrauchten). Indessen bilden sich hier zuerst, während die Flüssigkeit noch heiß ist, die messinggelben Blätter und bei weitgrem Erkalten die olivengrünen Nadeln. Bei vollständigem Erkalten und besonders bei einigen Tagen Stehen werden nun zwar die letzteren in die gelben Nadeln verwandelt, und diese Umbildung ist eine vollständige, dagegen kann es sehr lange (mehrere Monate) dauern, bevor die letzten Spuren der messinggelben Verbindung verschwinden. Filtrirt man dagegen die Flüssigkeit, sobald die olivengrünen Nadeln sich zu bilden anfangen, so giebt das Filtrat entweder nur die gelben Nadeln, oder wenn sich auch anfangs olivengrünes Salz abscheidet, so wird letzteres nach weniger als 24 Stunden vollständig zu den gelben Nadeln verwandelt. Auch wenn man Cinchonidin, Schwefelsäure und Jod in berechneten Mengen, aber statt 3 Mol. Jodwasserstoff

376 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

4 Mol. anwendet, erhält man, besonders wenn man die Temperatur nicht 60° übersteigen lässt, gar kein messinggelbes Salz gebildet, und zwar aus oben angeführten Gründen, sondern ein Gemenge des gelben und oliven-grünen Salzes, das bei einigen Tagen Stehen unter der Mutterlauge vollständig zu gelben Nadeln wird, welch letztere bei der etwas verlangsamten Bildung sehr schön, mehrere Cm. lang und gewöhnlich etwas dicker und daher dunkler wie gewöhnlich sind.

Aus Gemengen, welche die gelben Nadeln mit mehr oder weniger der übrigen Cinchoninperjodidsulfate enthalten, können erstere gewöhnlich fast rein erhalten werden bei Auflösen des Ganzen in heissem Weingeist unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsaure, wobei sich alle diese Verbindungen weit leichter als in reinem Weingeist lösen, vorsichtigem Zusatz von Wasser zu der noch heißen Flüssigkeit bis zur bleibenden Trübung, dann von ein wenig Weingeist, und Stehenlassen des Ganzen. Die so erhaltenen scheinen zwar fast rein, jedoch immer ein wenig überschüssigen Jodwasserstoff zu enthalten.

Die reine Verbindung verliert alles Wasser neben Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur. Bei kürzerem (einiger Stunden) Erhitzen auf 100° verliert sie dann nicht an Gewicht, aber bei mehrtägigem Verweilen bei 100° giebt sie fortwährend kleine Mengen Jod ab.

Meine Analysen der lufttrocknen (nicht neben Vitriolöl getrockneten) Verbindung ergaben folgende Resultate:

	Rechn.	1.	2.	3a.	3b.
C	36,28	—	35,88	—	—
H	4,20	—	4,28	—	—
SO ₃	6,05	—	5,96	5,94	—
J	43,19	43,14	—	—	—
Freieres Jod	28,79	28,80	28,80	28,90	29,00
H ₂ O	2,72	2,49	2,68	2,76	2,87

1 war aus der Mutterlauge des 1ten Cinchonidinperjodidsulfats, 2 aus der Mutterlauge der oliven-grünen Nadeln, 3 als Umbildungsprodukt der oliven-grünen Nadeln erhalten.

Die neben Vitriolöl getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse:

	Rechn.	Gefunden.		
SO ₃	6,22	6,96	—	—
J	44,41	44,15	44,45	44,27

Diese Resultate weichen ganz von denen Herapath's ab; er betrachtet nämlich diese und die vorhergehende Verbindung nur als verschiedene Hydrate desselben Atomcomplexes, und in diesem geht, seiner Meinung nach, die das Cinchonidin constituirende Atomgruppe gar nicht ein. Dass aber diese Verbindung unverändertes Cinchonidin enthält, geht daraus hervor, dass ich aus derselben reines Cinchonidin von allen gewöhnlichen Eigenschaften dieses Alkaloids erhalten habe. Es giebt z. B. leicht das charakteristische, schwer lösliche Tartrat, in welchem ich eine Wasserbestimmung ausführte, die 4,55 (Rechn. 4,48) Proc. Wasser lieferte.

Herapath findet nun, dass das lufttrockne gelbe Perjodidsulfat neben Vitriolöl 4,71 Proc. an Gewicht verliert und dabei olivenfarbig wird, und dass er dann bei 100° noch 0,71 Proc. verliert. In einem anderen Versuche — er hat nur diese zwei ausgeführt — findet er zwar, dass die lufttrockne Verbindung bei 100° 5,86 an Gewicht verliert, meint aber selbst, dass dies Präparat nicht völlig trocken gewesen ist. Es ist der so getrocknete olivenfarbene Rückstand, welchen er analysirt hat. In diesem findet er:

	Bechn. nach meinen Analysen (s. oben).			
C	36,08	35,69	—	87,29
H	4,05	4,03	4,07	4,00
N	2,85	—	—	4,35
SO ₃	9,08	8,82	—	6,22
J	40,50	40,41	—	44,41
O als Verlust	8,06	—	—	8,78
				100,00

Obwohl seine Kohlenstoffbestimmungen nicht eben gut mit meiner Formel stimmen, so ist hier die grosse Schwerverbrennlichkeit dieser Verbindungen wohl zu be-

378 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

rücksichtigen. Die gefundenen Zahlen für Wasserstoff stimmen ausgezeichnet, dagegen die für Jod, Stickstoff und Schwefelsäure gar nicht. Die Abweichungen in den Jodbestimmungen sind, wie ich glaube, im Vorhergehenden hinlänglich beleuchtet. Rücksichtlich der einzigen Stickstoffbestimmung, welche nach Peligot's Methode ausgeführt wurde, so leuchtet so viel ein, dass, da die Verbindung Cinchonidin enthält, was oben nachgewiesen wurde, so muss die Stickstoffbestimmung Herapath's fehlerhaft sein, sofern die Kohlenstoffbestimmungen richtig sind, und umgekehrt. Denn in einer Verbindung von Cinchonidin mit kohlen- und stickstoffreien Stoffen entsprechen

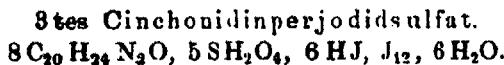
$$35,89 \text{ (Mittel) Proc. Kohlenstoff: } 4,18 \text{ Stickstoff und} \\ 2,85 \text{ Proc. Stickstoff: } 24,48 \text{ Proc. Kohlenstoff.}$$

Es erscheint nun ganz unwahrscheinlich, dass Herapath bei Verbrennung mit Bleichromat in 2 Versuchen über 11 Proc. Kohlenstoff zu viel gefunden haben sollte. Weit natürlicher ist die Annahme, dass die für Stickstoff gefundene Zahl mit einem zufälligen Fehler, einer Fehlrechnung oder dergl. behaftet ist.

In Bezug auf die für Schwefelsäure gefundenen Zahlen, so weichen sie sehr stark sowohl unter einander, als von den nach meiner Formel zu berechnenden ab, und zwar so stark, dass ich es nicht für möglich halte, die Abweichungen durch die oben erwähnten Mängel der Herapath'schen Methode im Allgemeinen zu erklären. Herapath's Präparat hielt unzweifelhaft überschüssige Schwefelsäure. Wie schon angedeutet, sieht er einen Ueberschuss von Schwefelsäure als nothwendige Bedingung der Bildung dieser Verbindung an. Er arbeitete daher in stark schwefelsauren Flüssigkeiten (auf 1 Mol. Cinchonidin 2,25 Mol. Schwefelsäure) und aller Wahrscheinlichkeit nach ist sein Präparat nicht vollständig ausgewaschen worden, vielleicht lässt es sich nicht völlig auswaschen. Mehrere Umstände scheinen hierauf zu deuten. Zuerst der hohe Schwefelsäuregehalt, dann dass nicht nur seine Zahl für das nahen Vitriolöl entweichende Wasser zu hoch ist, sondern dass die so getrocknete Substanz, die 9 Tage neben Vitriolöl

verweilte, noch bei 100° weiteren Gewichtsverlust erfuhr; endlich dass die reine Verbindung nach meinen Beobachtungen neben Vitriolöl oder bei 100° gar nicht olivenfarben wird und kaum eine sehr wenig dunklere Nuance annimmt, während die Spuren von freier Schwefelsäure haltende eben jene Farbenänderung erführt. Alles dies zusammengenommen, scheint mir keine andere Erklärung der von ihm und mir erhaltenen so verschiedenen Resultate möglich, als dass Herapath's Präparat eine geringe Menge freier Schwefelsäure enthielt.

Das reine Perjodidsulfat färbt gar nicht kalten oder kochenden Schwefelkohlenstoff, Äther oder Chloroform. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Weingeist, und diese Lösung liefert beim Schütteln mit Quecksilber keine Spur von Quecksilberjodur, sondern ein fast weisses, in kaltem Weingeist schwer lösliches Quecksilberjodiddoppelz, das sich beim Erkalten in seidenglänzenden Rosetten schwach gelblicher, häufig rectangulärer, flacher Nadeln abscheidet. Die siedende weingeistige Lösung des Perjodidsulfats giebt beim Erkalten zuerst messingglänzendes Salz, welches beim Erkalten und Stehen dor Flüssigkeit sich allmählich wieder in die ursprüngliche Verbindung verwandelt. Wird letztere bei gelinder Wärme und unter Zusatz von ganz wenig Schwefelsäure in Weingeist gelöst, so erscheint beim Erkalten zuerst messingglänzendes, dann olivenfarbenes Salz (die folgende Verbindung), in welch' letzteres schliesslich alles übergeht. Wird dagegen die Verbindung in kochendem Weingeist unter Zusatz von Schwefelsäure und Jod aufgelöst, so krystallisiert beim Erkalten nur messingglänzendes Salz, und zwar ungemein schön.



Zur Darstellung dieser Verbindung kann man 1 Mol. Cinchonidin (= 3,08 Grm.) in 100 Cem. Weingeist von 93° T. unter Zusatz von 10 Cem. normaler Schwefelsäure und 10 Cem. normaler Jodwasserstoffsaure auflösen. Wird

nun die Flüssigkeit mit einer Lösung von 1,5 At. Jod (= 1,905 Grm.) in 50 Ccm. Weingeist so vermischt, dass das Gemenge nach der Mischung eine Temperatur von etwa 55° enthält, so scheiden sich sehr bald mehrere Cm. lange, dünne olivengrüne, halb metallglänzende Nadeln der gesuchten Verbindung ab. Diese müssen vor dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit (bei etwa 80°) abfiltrirt werden, sonst mischt sich die vorhergehende Verbindung bei. Das Filtrat liefert nur letztere. Verfährt man wie oben, wendet aber auf 1 Mol. Cinchonidin nur 1 At. Jod an, so erhält man bei einer Temperatur von etwa 40° und Stehen nur die olivengrüne Verbindung, und selbst wenn diese 14 Tage unter der Mutterlauge hingestellt wird, findet man sehr wenig gelbe Nadeln beigemischt. Das 3te Cinchonidinperjodidsulfat, welches von Herapath nicht erwähnt wird, wirkt sehr kräftig polarisrend: || der Axe fast farblos, + dunkelolivenbraun, fast undurchsichtig. Bei 100 bis 110° verliert das Salz alles Wasser. Aus der kochenden weingeistigen Lösung der reinen Verbindung krystallisiren zuerst grüne Blätter, die an messingglänzendes Salz sehr erinnern, jedoch mehr gräulich sind. Aber diese werden schnell, schon vor völligem Erkalten, zu den olivengrünen Nadeln. Sie scheinen dabei eine Zwischenstufe durchzulaufen, indem anscheinend zuerst die folgende Verbindung gebildet wird. Genauer habe ich die Sache nicht untersuchen können, weil der Uebergang so allmählich geschieht, dass die Flüssigkeit zugleich alle 3 Verbindungen enthalten kann.

Analysen der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung:

	Rechn.	a.	b.	c.	e.
S _{Os}	7,47	7,67	—	7,73	—
J	42,80	42,83	—	42,81	—
Freieres Jod	28,48	28,20	28,50	28,20	28,20
H ₂ O	2,02	—	—	2,32	2,06

a war aus 1 Mol. Cinchonidin und 1,5 At. Jod, b und c aus 1 At. Cinchonidin und 1 At. Jod dargestellt.

Die Verbindung färbt nicht Schwefelkohlenstoff, Aether

oder Chloroform weder in der Kälte, noch beim Kochen. Quecksilber liefert mit der heißen weingeistigen Lösung kein Jodür, sondern ein Jodiddoppelsalz, das beim Erkalten der weingeistigen Lösung sich als gelblich weisse, kleine Rosetten häufig rectangulärer, flacher doppelbrechender Nadeln absetzt. Das Perjodidsulfat wird in saurer, besonders jodwasserstoffsaurer Flüssigkeit schon in der Kälte leicht zu der vorhergehenden Verbindung umgebildet.

4tes Cinchonidinperjodidsulfat.



Diese, von Herapath auch nicht erwähnte Verbindung, die dem unten beschriebenen 2ten Cinchonidinperjodidseleniat entspricht, wird leicht und sicher aus der berechneten Menge der Bestandtheile in siedender weingeistiger Lösung erhalten (in Allem etwa 150 Cem. Weingeist von 98° T. auf 3,08 Grm. Cinchonidin). Bei langsamem Erkalten kann sich zwar ein wenig messingglänzendes Salz bilden, und immer nur wenig, aber bei weiterem Erkalten wird Alles zu rothbraunen, oder bei sehr langsamem Erkalten dunkelbraunen Rosetten kurzer, stark glänzender, schöner Nadeln, dem entsprechenden Seleniat zum Verwechseln ähnlich, und die unverändert umkristallisiert werden können. Die Verbindung polarisirt das Licht: || der Axe braungelb, + dunkelbraun bis undurchsichtig. Sie verliert kein Wasser, sondern eine bedeutende Menge Jod bei 100°. In einem Versuche gab 1 Grm. in 6 Stunden bei 100° 0,0842 ab und verlor auch bei fortgesetzter Erwärmung noch an Gewicht (für jede Stunde etwa $\frac{1}{2}$ Mgrm.). Bei 110° giebt die Verbindung alles Wasser ab.

Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

	Rechn.	a.	b.
SO ₃	5,85	6,04	—
J	46,42	46,49	—
Freieres Jod	87,14	87,90	87,40
H ₂ O	1,92	—	1,32

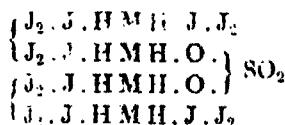
Die Verbindung färbt weder kalten, noch kochenden Schwefelkohlenstoff, Aether oder Chloroform. Quecksilber giebt beim Schütteln mit der heißen weingeistigen Lösung Jodür und ein Jodiddoppelsalz, dem von der vorhergehenden Verbindung gebildeten sehr ähnlich. Vertheilt man das Perjodidsulfat in Weingeist und setzt ein wenig verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Jodwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich schon in der Kälte sogleich das messingglänzende Salz, welches, beim Kochen gelöst, bei langsauem Erkalten sehr hübsch krystallisiert. Löst man 4tes Cinchonidinperjodidsulfat in siedendem Weingeist unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure, wobei die Lösung sehr leicht vor sich geht, so scheiden sich beim Verdünnen der heißen Lösung mit Wasser und Stehenlassen, schöne gelbbraune Nadeln des 2ten Cinchonidinperjodidsulfats ab.

Die auf 100° erhitzt gewesene Verbindung, die, wie schon oben bemerkt, hierbei viel Jod verloren, schmilzt theilweise beim Kochen mit Weingeist. Der bei Weitem grössere Theil löst sich jedoch und scheidet sich beim Erkalten theils als rothbraunes Pulver, grösstentheils aber als olivengrüne Nadeln vom 3ten Cinchonidinperjodidsulfat aus.

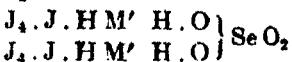
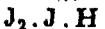
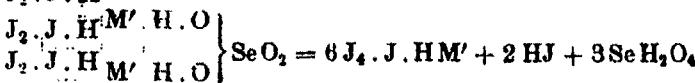
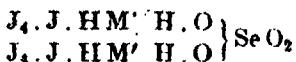
Von diesen 4 Verbindungen scheinen die 2te und 3te, die 1te und 4te in näherem Zusammenhang zu stehen. Bezeichnet man durch M ein Mol. neutralen schwefelsauren Cinchonidins = $C_{20}H_{24}N_2O \cdot H \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot H$, $C_{20}H_{24}N_2O$, so scheint 2tes Cinchonidinperjodidsulfat am einfachsten so ausgedrückt werden zu können:



Im 3ten scheinen solche 2 Moleküle durch 1 Schwefelsäuremolekül verbunden zu sein:



So erklärt sich leicht der leichte Uebergang von einem zu anderen. Zwischen 1ter und 4ter Verbindung ist in Vorhergehendem kein Zusammenhang bestimmt nachgewiesen; dass aber ein solcher sich findet, und zwar ein sehr enger, zeigt die dem 1ten Cinchonidinperjodidsulfat entsprechende Selensäureverbindung, die weiter unten beschrieben werden soll. Dieselbe zersetzt sich nämlich mit schwachem Weingeist so, dass 2 Mol. Jodwasserstoff und 8 Mol. Selensäure aus dem Molekül hervortreten, wobei dasselbe in 6 Mol. des dem 4ten Cinchonidinperjodidsulfat entsprechenden Selenate zufällt. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Formel am einfachsten ausdrücken, wo M' 1 Mol. neutrales Cinchonidinseleniat bedeutet:



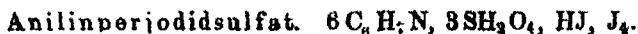
Wenn die Schwefelsauroverbindung, wenigstens so weit ich beobachtet habe (vergl. oben), kein solches Verhalten zeigt, so kann das darin seinen Grund haben, dass die Selensäure in ihren Alkaloidverbindungen loser als die Schwefelsäure gebunden ist. Wenigstens deutet der Umstand, dass sich nach Oppenheim¹⁾ die Tellursäure weder mit Morphin, Chinin, noch Cinchonin verbindet, darauf hin. Wenn die 2 Mol. Jodwasserstoff im messingglänzenden Salz loser gebunden, so hat dies wohl

¹⁾ Dies Journ. 71, 266.

384 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit
einfach seinen Grund darin, dass sie als übersaures Salz
zugegen sind.

H. Perjodidsulfate monovalenter Basen.

Auch Anilin und Toluidin bilden ähnliche Verbindungen, obwohl von weit weniger stabiler Natur, und von ganz eigenthümlicher, schwer zu deutender Zusammensetzung, wenn man nicht die leichte Zuflucht zu molekularen Verbindungen nimmt.



Werden 6 Mol. Anilin (5,58 Grm.) in 6 bis 7 Mol. normaler Schwefelsäure und 200 Com. Wasser gelöst, das Gemisch auf 30 bis 40° erwärmt und eine ebenfalls schwach erwärnte Lösung von 4 At. Jod in 1 Mol. normalen Jodwasserstoffs und 50 Com. Weingeist von 93° T. zugesetzt, so wird bald ein glänzender, herapathitähnlicher, kristallinischer Niederschlag dieser Verbindung erhalten. Er ist mit schwachem Weingeist (etwa 40° T.) zu waschen (Wasser zersetzt theilweise), nach dem (schnellen) Auswaschen sofort zwischen Papier zu pressen und neben Vitriolöl im Dunkeln zu trocknen. Hierbei behalten die Krystalle den Glanz und verlieren, so getrocknet, kaum an Gewicht durch kürzeres Erwärmen auf 100°. Sie sind im Dunkeln aufzubewahren, da sie, obwohl langsam, im Lichte und an der Luft theilweise zersetzt werden.

In Masse ist die Verbindung metallgrün, fast genau von der Farbennuance des Herapathits. Sie bildet rhombische Blätter, die nicht oder wenigstens äusserst schwach das Licht polarisiren. In durchfallendem Licht sind sie schön und hell rothbraun, von einer eigenthümlichen, sehr charakteristischen Nuance, die etwas in's Violett neigt. Die Blätter sind immer von $\overline{\text{Poo}} \cdot \text{oo} \overline{\text{Poo}}$ begrenzt, $\overline{\text{Poo}} : \overline{\text{Poo}}$ gef. = 99,75° bis 100° (20 Messungen an 6 Krystallen verschiedener Darstellungen); $\overline{\text{Poo}} : \text{oo} \overline{\text{Poo}}$ = 130° bis 130,5° (5 Messungen an 3 Krystallen).

Analysen der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung:

	Rechn.	a.	b. ^c	c.	d.
C	29,03	—	—	—	28,97
H	3,29	—	—	—	3,28
SO ₃	16,19	16,33	16,32	—	16,01
J	42,60	42,36	—	42,65	42,53
Freieres Jod ^d)	34,14	—	—	33,20	33,90

Dass die Verbindung unverändertes Anilin enthält, lies ich auf folgende Weise nach. Das gepulvorte, in Wasser vertheilte Salz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat von dem (grauen) Schwefel bedeutend ausgeengt und mit Natron versetzt, die milchige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, der anilinhaltige Aether mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Dabei schied sich krystallisiertes schwefelsaures Anilin ab, welches sich jedoch durch Zusatz von mehr Wasser und Schütteln löste. Diese Lösung mechanisch vom Aether getrennt, gab, mit Natron neutralisiert, die bekannten Anilinreactionen mit Chlornatron und mit weingeistigem Natron und Chloroform, und (ohne Neutralisation) wieder die ursprüngliche Verbindung.

Reines Wasser löst die Verbindung in nicht geringer Menge. Die Lösung ist braun, riecht nach Jod und trocknet neben Vitriolöl oder bei freiwilligem Verdunsten zu einer dünnen Schicht ein, der ähnlich, welche die Rosanilinsalze unter denselben Umständen liefern. Sie zeigt sich nämlich metallisch grün in reflectirtem, roth in durchfallendem Licht, jedoch von ganz anderer Nuance als die Rosanilinsalze. Beim Kochen mit Wasser entwickeln sich Joddämpfe, die Verbindung scheint zu schmelzen, schliesslich

) Zu dieser Bestimmung wurden 0,5 bis 0,8 Grm. der fein gepulverten Verbindung mit ca. 10 Ccm. kaltem Weingeist von 93° T. übergossen, wobei der grössere Theil sich löste. Die Entfärbung geschah leicht und die Lösung wurde bald vollständig durch Zusatz von Natriumhyposulfit. Zwar wurde die Lösung nicht farblos, wegen Einwirkung von Licht und Luft, sondern graulich. Der Übergang in's Gelbe war jedoch bei 1 Tropfen 1/10 normaler Jodlösung kennbar.

386 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit etc.

lässt sich alles fast farblos auf. Auch Weingeist von 93° T. löst ziemlich reichlich, absoluter schwieriger. Äther wird schwach bräunlich gefärbt, Chloroform und Schwefelkohlenstoff färben sich nicht in der Kälte und auch beim Kochen ziemlich schwach. — Beim Schütteln mit Quecksilber und heißem Weingeist bildet sich viel Quecksilberjodür. Das Filtrat hält ein Quecksilberjodiddoppelsalz, das beim Stehen sich als mikroskopische, farblose, kurze, äusserst dünne verfilzte Nadeln abscheidet.

Toluidinperjodidsulfat. $6C_7H_9N \cdot 3SH_2O_4 \cdot HJ \cdot J_4$.

Das Paratoluidin gibt ganz wie Anilin ein Perjodidsulfat, welches der Anilinverbindung sehr ähnlich ist, selten aber regelmässig krystallisiert, sondern in zerrissenen und gebrochenen Blättern auftritt. Es verändert sich weit schneller, als das Anilinsalz in Licht und Luft. Ich habe ein paar Bestimmungen ausgeführt, die jedoch zeigen, dass das Salz der Anilinverbindung entspricht. Die Analysen beziehen sich auf in trocknem und dunklem Vacuum getrocknete Substanz.

	Rechn.	Gefunden.
J	40,39	40,70
SO_3	15,27	15,32

Versuche, die Menge des freien Jods zu bestimmen, gaben bei der grossen Veränderlichkeit der Verbindung ungenügende Resultate (zwischen 29 und 34 Proc., Rechr. 31,7). Bei sehr langem Erwärmen auf 100° verliert die Verbindung etwa 80 Proc. an Gewicht, oxydiert sich aber gleichzeitig theilweise.

Es gibt mehrere hierher gehörige Verbindungen. So bildet Anilin eine ganz ähnliche mit Salpetersäure, statt Schwefelsäure. Alle diese sind aber so leicht zersetzbare, dass es mir nicht gelang, sie in zur Analyse verwendbarem Zustande zu erhalten. Toluidinperjodidphosphat zeichnet sich übrigens durch seine eigenthümlichen optischen Verhältnisse aus. In Masse ist es dem Anilinperjodidsulfat sehr ähnlich, unter dem Mikroskop erscheint es aber als

elliptische Blätter, die Zwillinge und Vierlinge zu sein scheinen. Erstere zeigen das optische Verhalten: || der Längsaxe dunkelbraun, fast undurchsichtig, + hellbraun bis gelbbraun, \times die eine Hälfte (nach der langen Axe getheilt) dunkel, die andere hell. Letztere zeigen Folgendes: || der langen Axe hell blossgrün, + rothviolett, steht aber der Hauptschnitt des Nicols in einer Zwischenstellung, so erscheint die Krystalllamelle in 4 Quadranten getheilt, die zwei gegenüberliegenden sind blossrot, die zwei zwischenliegenden rothviolett; steht der Hauptschnitt des Nicols in der auf letzteren senkrechten Stellung, so sind die Farben umgetauscht.

Kopenhagen, Polytechnische Lehraustalt,

October 1876.

(Wird fortgesetzt.)

Zur Ultramarinfrage;

von

W. Stein.

Die werthvollsten Aufschlüsse über den Ultramarin verdanken wir den Arbeiten R. Hoffmann's, bei dem sich gründliche Kenntniss der praktischen Verhältnisse mit scharfer Beobachtungsgabe und besonnenem wissenschaftlichem Urtheile vereint findet. Wenn es durch diese Arbeiten noch nicht gelungen ist, die Frage zu entscheiden, in welcher metallischen Verbindung der Schwefel im Ultramarin sich befindet, so wird man wohl annehmen dürfen, dass dieselbe auf diesem Wege überhaupt nicht zu lösen sei. Einen weiteren Beweis hierfür liefern die „praktisch-theoretischen Studien“ der Herren Dollfuss und Goppelsröder (Dingl. Journ. 1876, S. 837 u. 431 ff.), zu denen ich einige berichtigende Bemerkungen zu machen mich genöthigt sehe, da die von mir zu dieser Frage ge-

äusserte Ansicht darin eine Beurtheilung erfahren hat, die der tatsächlichen Begründung entbehrt.

In einer früher in diesem Journale veröffentlichten Arbeit über die Constitution des Ultramarins bin ich durch einen, wie ich glaube, einfache und logische Beweisführung zu dem Schlusse gekommen, dass der Schwefel, soweit er nicht als Sauerstoffverbindung darin vorhanden ist, mit Aluminium vereinigt sei. Den ideellen Ausgangspunkt für diese Ansicht bildete für mich die bekannte Thatsache, dass eine ganz innige (molekulare) Mischung von Schwarz und Weiss eine blaue Farbe besitzt. Ein schlagendes Beispiel solcher Mischung ist u. A. der Kobaltultramarijn, den man zwar als eine chemische Verbindung von Thonerde mit Kobaltoxydul ansieht, der jedoch tatsächlich schwarzes Kobaltoxyd enthält, wie es sich bildet, wenn Kobaltoxydul lange an der Luft geeglüht wird. Dass dem so sei, kann schon aus der Entstehung der blauen Farbe beim Glühen von Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxydul in der Oxydationsflamme des Löthrohrs, also unter Umständen, unter denen das Oxydul nicht bestehen kann, geschlossen werden. Ich habe die Bestätigung dafür durch die Bestimmung der Sauerstoff- und Kobaltsmenge in einem käuflichen Kobaltultramarijn schon früher beigebracht und kann heute noch einen weiteren Beweis anführen, der darin besteht, dass ein aus Thonerhydrat und kohlensaurem Kobaltoxydul gemischter Niederschlag beim Glühen in einer Atmosphäre von Stickstoff ein pfirsichblüthfarbenes Präparat liefert. Nur wenn der Niederschlag während des Auswaschens und Trocknens Sauerstoff aufnimmt, oder der Stickstoff davon nicht frei ist, sind an dem Präparate einzelne blaue Stellen zu sehen. Die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul ist demnach in der That nicht blau. Ob man übrigens zwischen der Thonerde und dem Kobaltoxyd eine chemische Verbindung annehmen will oder nicht, scheint mir von geringerem Interesse, als die Erforschung der Ursache, welcher die blaue Farbe ihre Entstehung verdankt. Nicht als ob ich die chemische Ansicht gering

achtete, ich erkenne im Gegentheil ihre volle Berechtigung an. Doch meine ich, wenn der chemische Charakter der Verbindung festgestellt würde, so wäre nur die Zahl der Kobaltverbindungen um eine vermehrt, während durch die Erklärung der blauen Farbe eine ganz neue Thatsache festgestellt und ein neues Feld der Erkenntniss und Forschung eröffnet wird. Man findet zwar hier und da in der Literatur Bemerkungen, aus welchen hervorgeht, dass derartige Forschungen nur gering geschätzt, oder wohl gar auf gleiche Stufe mit den alchimistischen Träumereien gestellt werden. Dies ist zwar unrecht, aber verzeihlich, weil Diejenigen, von denen sie ausgehen, jedenfalls noch keine Vorstellung von der Aufgabe haben, die hier zu lösen ist. Für jeden Einsichtigen dagegen kann es nicht zweifelhaft sein, dass Untersuchungen über die Körperfarben heut zu Tage nicht blos wissenschaftlich berechtigt, sondern auch zeitgemäß sind.

In einer Abhandlung über „Restfarben“ habe ich eine Erklärung der blauen Farbe des Ultramarins gegeben, welche die innere Glaubwürdigkeit schon um deswillen für sich hat, weil sie mutatis mutandis auch zur Erklärung der Entstehung anderer Farben dienen kann. Sie geht von der begründeten Annahme aus, dass das körperliche Schwarz eine dreitheilige Farbe ist, welche, wie das Braun und das Weiss, drei Farbenelemente, Roth, Gelb und Blau enthält, und dass der verschiedene Eindruck, den diese Farben auf unser Sehorgan machen, von einer verschiedenen quantitativen Mischung ihrer farbigen Elemente herrührt. Ich habe nun weiter geschlossen, dass, wenn durch innige Mischung von weissem und schwarzem Lichte blaues Licht entsteht, d. h. die Elemente Roth und Gelb aus dem Schwarz verschwinden, die Ursache davon in der Einwirkung des weissen Lichtes zu suchen sei, wie ich es in der erwähnten Abhandlung auseinandergesetzt habe.

Das Vorstehende glaubte ich vorausschicken zu müssen, um zu zeigen, auf welchem Wege ich zu der Voraussetzung geführt worden bin, und aus welchen Gründen sich dieselbe zu der Ueberzeugung gestaltet hat, dass der

Thonerdeultramarin eine ähnliche Mischung von Weiss und Schwarz sei, wie der Kobaltultramarin. Dass die dritte, welche den Körper des Ultramarins bildet und die Thoneide des letzteren vertritt, weiss ist, habe ich zum Ueberflusse durch den Versuch nachgewiesen, und wenn ich als Stellvertreter des schwarzen Kobaltoxyds das Schwefelaluminium annahm, so hatte ich dafür gute Gründe. Deutn die Verbindungen des Schwefels mit Natrium sind weder schwarz, noch blau; solche mit Silicium können unter den gegebenen Umständen nicht entstehen, während die Bildung von Schwefelaluminium möglich ist. Dieses aber beschreibt Berzelius, der es auch analysirt hat, in seinem Handb. d. Chem. Bd. 2, S. 379 als eine schwarze Masse. Nun hat zwar Frémy dasselbe bei einer hohen Temperatur („rouge blanc“) als eine glasartig geschmolzene Masse erhalten, und ich selbst habe es im geschmolzenen Zustande von gebllicher Farbe dargestellt, allein auch gezeigt, dass es im Zustande der Zertheilung oder überhaupt, wenn das Zusammenschmelzen seiner Theilchen verhindert wird, das Aussehen besitzt, welches Berzelius von ihm angiebt. Ebenso hat es Vinoent (Jahresber. von Kopp und Will 1857, S. 154) erhalten.

Dessenungeachtet würde ich meine Ansicht ohne Widerspruch fallen lassen, wenn sie durch Thatsachen widerlegt werden sollte, denn Jeder, der forscht, strabt ja doch nach dauernder Erkenntniss und nicht nach dem zweifelhaften Ruhme, vorübergehend Recht zu behalten. Die Herren Dollfuss und Goppelsrüder widerlegen aber nicht durch Thatsachen, sondern widersprechen nur, ihren eigenen Versuchen zum Trotz. Sie sagen u. A. wörtlich l. c. S. 341: „Das Schwefelaluminium ist so zu sagen nicht bekannt, und wenn es im Ultramarin enthalten wäre, müsste sich letzterer ganz anders gegen Chlor verhalten, als dies der Fall ist.“

Ebenfalls: Nach Gentele bildet sich durch Einwirkung einer Chlorströmes auf Ultramarin bei höherer Temperatur kein Chloraluminium. Unter diesen Umständen konnten wir nur einen sehr kleinen Theil des Aluminiums

in Chlorid verwandeln.“ Es ist den Herren also doch gelungen, einen Theil des Aluminiums in Chlorid zu verwandeln, d. h. die Gegenwart von Schwefelaluminium zu constatiren. Anstatt jedoch dies anzuerkennen, schliessen sie ihren Satz mit folgenden Frag. u.: „Kann man hieraus schliessen, dass das Aluminium als einfaches Silikat oder als Doppelverbindung von Aluminiumsilikat mit Natriumsilikat im einen oder andern Falle an Schwefelverbindungen gebunden, verhanden sei? oder dass der Sauerstoff partiell durch Schwefel ersetzt ist?“

Diese Fragen, soweit ich sie zu verstehen im Stande bin, lassen sich durch einen einzigen Versuch überhaupt nicht, am allerwenigsten durch einen bloß qualitativen, wie der vorliegende, beantworten, denn dieser sagt nach unseren jetzigen chemischen Erfahrungen nur im Allgemeinen aus, dass im Ultramarin Schwefelaluminium vorkommt, weil nur dieses und nicht die Sauerstoffverbindung durch Chlor zerlegbar ist. Da nun trotzdem die Behauptung aufgestellt worden ist, der Ultramarin müste sich, wenn er Schwefelaluminium enthielte, anders gegen Chlor verhalten, als es der Fall sei, so hätte wenigstens die Menge des gebildeten Chloraluminiums bestimmt werden sollen, denn wer sich zum Richter über Andere aufwirft, darf sich der Verpflichtung nicht entziehen, gründlich und gewissenhaft zu prüfen. Die Menge des bei vollständiger Zerlegung des Ultramarins durch Chlor auftretenden Chloraluminiums muss selbstverständlich in einer bestimmten Beziehung zur Menge des vorhandenen Schwefelaluminiums stehen, die ihrerseits im Maximum nicht grösser sein kann, als dem in metallischer Verbindung vorhandenen Schwefel entspricht. Dies ist für den einzelnen Versuch, der mit einem halben bis einem Gramm Material angestellt wird, keine sehr grosse Menge, wie sich leicht durch Rechnung finden lässt.

Ich habe grüne, blaue und röthlichblaue Ultramarine aus verschiedenen Fabriken mit Chlor behandelt und dabei im Allgemeinen gefunden, dass die rein blauen am leichtesten zerlegt wurden, die grünen und röthlichblauen

dagegen der Einwirkung des Chlors in solchem Grade widerstanden, dass eine vollständige Zerlegung unter den beim Versuche obwaltenden Umständen überhaupt nicht gelang. Diese Umstände waren folgende: Die Proben wurden auf einem Schiffchen von Meissener Porzellan, welches bei halbständigem Glühen im Chlorstrom zur Bildung von Chloraluminium nicht Veranlassung gegeben hatte, in einer langen Verbrennungsrohre und in einem Erlenmayer'schen Ofen nach und nach bis zur höchsten erreichbaren Temperatur erhitzt. Das Chlor wurde aus Braunstein und Salzsäure entwickelt, passirte zuerst eine mit Marmorstückchen gefüllte Waschflasche, dann eine solche, welche Schwefelsäure enthielt, und zuletzt eine mit Asbest, der zuvor längere Zeit im Chlorstrom ausgeglüht worden war, gefüllte Kugelröhre. Ueber das ausgezogene Ende der Verbrennungsrohre war mittelst eines paraffinirten Korkes eine weitere Glasröhre geschoben, in deren entgegengesetztes Ende eine rechtwinklig gebogene Glasröhre befestigt war, welche in eine Wasser enthaltende Vorlage unter dem Wasser mündete. Aus der Vorlage wurde das überschüssige Chlor durch eine lange Glusröhre in einen Ventilationskanal abgeleitet. Während des Versuchs wurde nur das Schiffchen und dessen nächste Umgebung erhitzt, in dem kalten Theile der Röhre sammelten sich die Sublimate von Chloraluminium, Chlorschwefel und Eisenchlorid (auf Chlornatrium wurde zunächst keine Rücksicht genommen), doch gelangte ein Theil derselben bisweilen auch in die weitere Glasröhre. In der wasserhaltenden Vorlage fand sich gewöhnlich keine Thonerde, sondern nur Schwefelsäure und Salzsäure, zum Theil an Natrium gebunden. Ob dies bei rein blauen Ultramarinen constant der Fall ist, was zu einer Beichtigung meiner früher ausgesprochenen Ansicht, dass in denselben, wenn sie nicht einen grünlichen Ton besitzen, Schwefelnatrium nicht vorkomme, führen würde, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, da es mir für diesmal nur auf den Nachweis des Chloraluminiums ankam. Der Ultramarin wurde, nachdem ich mich überzeugt hatte,

dass der bei 120° getrocknete sich ebenso wie der lufttrockne verhielt, im letzteren Zustande angewendet. Die Bildung von Chloraluminium beginnt nämlich erst, nachdem der Ultramarin längere Zeit bis zum Glühen erhitzt worden ist, so dass bei langsam ansteigender Temperatur alles Wasser schon entfernt ist, ehe die Zersetzung des Ultramarins eintritt. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, als noch Chloraluminium austrat, was in einzelnen Fällen in kurzer Zeit aufhörte, in anderen während mehrerer Stunden sich in geringen Mengen bildete. Nach dieser Zeit war die Entfärbung des Ultramarins entweder vollständig, oder nur partiell, indem einzelne Theile der Zersetzung widerstanden. Die Sublimate, welche mit geringer Trübung in Wasser löslich waren, wurden gelöst und dieser Lösung nur dann das Wasser der Vorlage beigegeben, wenn, nach Entfernung des Chlors, durch Ammoniak ein Niederschlag erzeugt wurde. In einigen Versuchen fand sich auch im Glührückstand Chloraluminium, welches mit kaltem Wasser ausgelaugt wurde und frei von Schwefelsäure war. Die Lösungen wurden gemeinschaftlich zur Trockne verdunstet, um event. die Kieselerde abzuscheiden, die indessen in keinem Falle beobachtet wurde. Der Trockenrückstand wurde in der üblichen Weise gelöst, die Lösung, um die Mitfällung von Kalk zu verhindern, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, dann mit reinstem Ammoniak in geringem Ueberschusse so lange gekocht, bis eine schwach saure Reaction eingetreten war. Der Niederschlag in der üblichen Weise behandelt, wurde nach dem Glühen gewogen und nach Deville's Methode von Eisen befreit, wenn die Menge des letzteren so gross war, dass der Niederschlag nach dem Auswaschen dadurch gefärbt erschien. Es zeigte sich auf diese Weise, dass in manchen Ultramarinen nicht unbedeutende Mengen von Schwefeleisen vorkommen können.

Die oben erwähnte verschiedene Zersetzbarkheit der Ultramarine durch Chlor findet ihre Erklärung in den schützbaren Mittheilungen R. Hoffmann's über deren Zustandekommen (Wagn. Jahresber. 1863, S. 383). Danach

wird der grüne Ultramarin für den Handel bei so hoher Temperatur dargestellt, dass er gewöhnlich etwas „gesritten“ ist. Das röthliche Blau dagegen hat grosse Neigung zu „sintern“. Was im ersten Falle die höhere Temperatur, das bewirkt im letzteren ein Zusatz von Kieselerde, die, wie Bischof in Bonn zuerst gezeigt hat, die Thone bei Gegenwart von Flussmitteln leichter schmelzbar macht. In beiden Fällen findet also eine beginnende Verglasung statt und darin liegt der Grund für die grössere Widerstandsfähigkeit nicht blos gegen Chlor, sondern auch gegen andres Reagentien.

Man wird aber aus den gewiss ganz zuverlässigen Beobachtungen R. Hoffmann's noch weiter schliessen dürfen, dass jede Art von Ultramarin, insbesondere der blaue, aus Theilen besteht, wovon die einen mehr, die anderen weniger gesintert oder verglast sind. Denn die poröse Beschaffenheit, welche die Masse während des Brennens annimmt, berechtigt zu der Annahme, dass sie die Wärme schlecht leitet, dass demnach die an den Wandungen der Tiegel anliegenden Theile höher erhitzt werden, als die nach der Mitte zu befindlichen. Auch ist leicht einzusehen, dass die Menge der mehr gesinterten Theile in einem directen Verhältnisse zur Temperatur des Glühofens stehen werde. Wenn daher rein blaue Ultramarine aus der einen Fabrik leicht und vollständig, aus der anderen dagegen nur unvollkommen durch Chlor zersetzt werden, so deutet dies darauf hin, dass in diesen Fabriken bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet wird.

Im Folgenden führe ich die untersuchten Ultramarine nur mit Nummern an. Die Fabriken, aus welchen sie stammen, sind mir jedoch bekannt, auch besitze ich noch Vorrath von den Proben, so dass ich, wenn es gewünscht werden sollte, die Namen der ersteren nennen und von letzteren zur Anstellung von Versuchen die erforderlichen Mengen abgeben kann.

A. Blaue Sorten.

Ia. blassblau, beim Schlämmen am längsten suspendirt gehueben

	Berechn. Schwefel
Verwendet: 1,035, leicht und vollständig zersetzt.	für 100 lufttrockne-
Gefunden: eisenhaltige Thonerde 0,115	Ultramarin.
eisenfrei " 0,031	2,974
Eisenoxyd 0,084	3,246
	—
	6,920

Ib. tiefblau, beim Schlämmen sandig niedergefallen.

Verwendet: 1,990, nahezu vollständig zersetzt.

	—
Gefunden: eisenhaltige Thonerde 0,158	—
eisenfrei " 0,146	0,894
Eisenoxyd 0,010	0,201
	—
	7,095

II. schön und rein blau.

Verwendet: 1,290, vollständig zersetzt.

	—
Gefunden: eisenhaltige Thonerde 0,132	—
eisenfrei " 0,103	0,738
Eisenoxyd 0,024	0,170
	—
	9,508

B. Röthlichblaue Sorte.

III. sehr feurig blau.

Verwendet: 0,852, nur unvollständig zersetzt.

Gefunden: fast eisenfrei Thenerde 0,045	5,000
---	-------

Diese Versuche beweisen, wie ich glaube, deutlich genug, dass das Verhalten des Ultramarins, entgegen der Behauptung der Herren Dollfuss und Goppelsröder, in der That der Voraussetzung entspricht, dass sein in metallischer Verbindung befindlicher Schwefel ganz oder zum grössten Theile an Aluminium gebunden sei.

Sie beweisen auch noch weiter, dass die Farbe des Ultramarins in ursächlichem Zusammenhange mit seinem Gehalte an Schwefelaluminium steht denn die Farbe verschwindet, wenn das Schwefelaluminium zerstört wird.

Die genannten Herren haben ausser dem Chlor eine grosse Zahl anderer Reagentien auf den Ultramarin einwirken lassen, u. A. das schwefelsaure Kupferoxyd, von dem sie auf S. 436 l. c. sagen, dass eine siedende Lösung ihn nicht verändere.

Da ich schon 1859 im polytechn. Centralblatte angegeben habe, dass der Ultramarin durch Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd leicht zersetzt werde, so kann ich, um einer falschen Beurtheilung meiner Angabe vorzubeugen, nicht umhin, mich über den Versuch der Herren Dollfuss und Gopplersöder auszusprechen.

Wenn man den Ultramarin mit der Kupferlösung kocht, so arbeitet man unter Bedingungen, welche bei jedem erneuten Versuche leicht und sicher wieder hergestellt werden können. Das Kochen bedeutet zugleich eine während einiger Zeit fortgesetzte Arbeit unter unveränderten Bedingungen. Damit ist den Anforderungen entsprochen, welche an einen wissenschaftlichen Versuch zu stellen sind. Wenn man dagegen den Ultramarin mit der siedenden Kupferlösung nur übergiesst, wie es die genannten Herren gethan zu haben scheinen, so ist nicht blos die Anfangstemperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, unbestimmt, da sie bei jedem Versuche abhängig ist von der Masse und Temperatur des Gefässes, sowie von der Menge der Lösung und des Ultramarins; sie verändert sich auch während des Versuchs jeden Augenblick, und es bleibt zweifelhaft, bei welcher Temperatur die Einwirkung des Reagens stattgefunden hat. Ein solcher Versuch kann deshalb als ein exakter nicht gelten. Nun könnte mir entgegnet werden, dass die Angabe der genannten Herren, ihrem Wortlaute nach, nicht nothwendig ein blosses Uebergießen des Ultramarins mit der siedenden Lösung bedeute, vielmehr ein fortgesetztes Erwärmen der siedenden Lösung bei einer gleich bleibenden Temperatur nicht ausschliesse. Wäre indessen eine solche Auffassung richtig, dann hätte die Zersetzung des Ultramarins beobachtet werden müssen, wie ich nicht blos nach älteren

Laspeyres: Chem. Untersuchungen von Nickelerzen. 397

Erfahrungen, sondern auch auf Grund der folgenden, neuerdings angestellten Versuche behaupten darf.

Ich habe nämlich je 1 Grm. grünen, blauen und röthlichblauen Ultramarin mit je 20 Cc. einer kalt gesättigten Lösung von vollkommen neutralem und reinem schwefelsaurem Kupferoxyd in einem Becherglase übergossen und 1) in einem kochenden, 2) in einem auf 80° und 3) in einem auf 60° erhitzten Wasserbade längere Zeit erhitzt und gefunden, dass bei jeder dieser Temperaturen die Zersetzung des Ultramarins eintrat. Wenn ich dagegen die Kupferlösung mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnte, so erfolgte die Zersetzung nicht mehr bei 60°, sondern erst bei 80°.

Auch bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass die verschiedenen Arten von Ultramarin und einzelne Theile derselben Art schneller und vollständiger oder schwieriger und unvollständig zersetzt wurden.

Chemische Untersuchungen von Nickelerzen;

von

H. Laspeyres in Aachen.

1. Polydymit, ein neues Nickelerz.

An einer Stufe Spatheisenstein mit Quarz von unbekanntem Fundorte in der hiesigen Mineraliensammlung erregten vor einiger Zeit prächtvolle, bis 5 Mm. grosse polysynthetische Zwillinge des Octaeders eines lichtgrauen Erzes unter Milleritnadeln mein Interesse, denn solche Zwillinge gehören bekanntlich zu den größten Seltenheiten. Das Interesse steigerte sich noch durch eine qualitative Analyse dieser Krystalle, welche, abgesehen von kleinen Mengen unwesentlicher Elemente, nur Nickel, zu sehr kleinem Theile durch Eisen vertreten, und Schwefel

nachwies, denn ein tesserales Schwefelnickel war bisher noch unbekannt. Das Auffinden einer zweiten Stufe mit denselben Krystallen und der Etiquette: „aus dem Siegen-schen“ in der hiesigen Sammlung und einer dritten Stufe mit der Fundortangabe: „Grünau in der Grafschaft Sayn-Wittgenstein“ im Mineralienkabinett der Universität Giessen lässt keinen Zweifel, dass die erste Stufe auch aus dem Siegen'schen stammt, und vielleicht auch von der Grünau, wo bekanntlich v. Kobell den ebenfalls tesseralen Wismuthnickelkies oder Saynit entdeckt hat.

Dieses neue Nickelerz, ich will es wegen der hervorragenden polysynthetischen Zwillingsbildung Polydymit nennen, ist den mikroskopischen und chemischen Untersuchungen zufolge vielfach verunreinigt durch die Spath-eisenstein- und Quarzunterlage, durch Einmengungen von Blende, Bleiglanz?, Wismuthglanz, Arseniknickelkies (Tessendorf), Antimonnickelkies (Ullmaunit), Kupferkies? und Millerit, sowie durch Bewachsung mit letzterem, mit Bonangerrit, mit Nickelvitriol und mit Schwefel. Die beiden letztergenannten Substanzen sind nachweislich Zersetzungspprodukte des Polydymit.

In diesem Gemenge bildet das neue Nickelerz zwar bei Weitem die Hauptmasse, trotzdem kann man nicht erwarten, ohne weitere Vorsichtsmassregel für chemische Untersuchungen befriedigendes und zuverlässiges Material zu bekommen, denn selbst die vorsichtigst abgebrochenen Octaederzwillinge sind nicht absolut rein, wie sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte. Zu den Voruntersuchungen und qualitativen Versuchen wurden deshalb schon ausgesuchte Krystalle verwandt.

Vor dem Löthrohre decrepitirt das Mineral so stark, dass man es vor den Löthrohrversuchen in einem geschlossenen Kolben zerspringen lassen muss. Stärker im Kolben erhitzt giebt es etwas gelbes Sublimat von Schwefel und winzige Spuren eines gelbbraunen Sublimats von Schwefelarsen. Der Rückstand schmilzt auf Kohle leicht zu schwarzgrüner magnetischer Kugel, welche auf dem

Laspeyres: Chem. Untersuchungen von Nickelerzen. 299

Brüche krystallinisch und speisgelb ist (unter Abgabe von nur winzigen Spuren Antimondämpfe).

Mit Borax und Phosphorsalz bekommt man die Reaktionen auf Nickel und Eisen; Kobalt ist kaum vor dem Löthrohre nachweisbar. Mit Soda auf Kohle geschmolzen gibt es starkes Hepar.

In Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel zu einer nach Erkalten und Verdünnen mit Wasser klaren grünen Lösung (Unterschied von dem wismuthhaltigen Saynit), welche mit überschüssigem Ammoniak blau wird und nur wenig Eisenhydroxyd fallen lässt.

Kochende concentrirte Salzsäure zieht nur Spuren Zink (durch Einschluss von Blende) und Wismuth (durch Einschluss von Wismuthglanz) aus unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefelflocken. Von Nickel löst sich aber keine Spur, die Säure bleibt farblos, wenn man zuvor etwaigen Nickelvitriol mit Wasser abgewaschen hat.

Das Nickelerz ist also wie der Millerit vollkommen unlöslich in Salzsäure. Dass die Spuren des gelösten Schwefelzinks und Schwefelwismuths nicht Bestandtheile des eigentlichen Erzes, sondern fremde Einschlüsse von den in Salzsäure löslichen Blende und Wismuthglanz sind, sieht man auch den in Salzsäure ausgekochten Krystallen unter der Lupe an, sie haben nämlich hier und da kleine scharf begrenzte Löcher bekommen, an deren Stelle vorher die eingeschlossenen löslichen Schwefelmetalle sich befunden haben. Die mit Salzsäure gereinigten Krystalle geben, zum feinsten Pulver zerrieben, selbst bei tagelangem weiterem Kochen in concentrirter Salzsäure, an diese keine Spur mehr ab.

Die so gereinigte Substanz enthält nur Schwefel, Nickel, kleine Mengen Eisen, Spuren Arsen, Antimon und Kobalt.

Für die qualitativen Analysen und die physikalischen Untersuchungen wurden die so gereinigten und durch Schwefelkohlenstoff von anhängendem Schwefelstaub be-

400 Laspeyres: Chem. Untersuchungen von Nickelerzen.

freiten, bei $99\frac{1}{2}\%$ getrockneten Krystalle in kleine Stücke geschlagen. Jetzt erst zeigt sich die reine lichtgrane Substanz des Polydymit, gegen welche die damit verwachsene messinggelbe Substanz des Millerit so gut absticht, dass man unter der Lupe die durch Millerit sichtlich verunreinigten kleinen Körner aus dem Untersuchungsmateriale so weit mit Sicherheit entfernen kann, dass man den Polydymit als wesentlich rein für die Analysen annehmen darf. Ungepulvert wurde das Material der Analyse unterworfen, um durch Controlanalysen dasselbe auf seine Homogenität zu prüfen, was im fein gepulverten und innig gemengten Zustande unmöglich ist.

Beide Analysen wurden im Wesentlichen nach der von Classen (Grundr. d. analyt. Chem. II, 1875, S. 160 f.) für Kobaltglanz angegebenen Methode ausgeführt.

Beim Lösen in rauchender Salpetersäure bleibt etwas Quarz zurück, dessen Menge von der angewandten Substanz in Abzug gebracht wurde. Die Analysen ergaben:

A. gefunden.

B. berechnet.

	I. (0,2807 Grm.)		II. (0,1968 Grm.)	
	A.	B.	A	B
Nickel	58,508	58,628		
Kobalt	0,606	0,607	53,181	53,184
Eisen	3,844	3,853	4,122	4,126
Schwefel	40,270	40,360	39,194	39,233
Arsen	1,041	1,043	2,908	2,905
Antimon	0,508	0,509	1,151	1,152
	98,777	100,000	99,901	100,000

Eine dritte Probe ergab 39,900% Schwefel.

Die gut stimmenden Analysen beweisen im Wesentlichen die Homogenität der Substanz. Die kleinen Mengen Eisen und die nur durch die Methode mit Kaliumnitrit quantitativ bestimmbar Spuren Kobalt darf man wohl nur als isomorphe Vertreter von Nickel annehmen, da leicht kenntlicher gelber Schwefelkies oder Binarkies in dem weissen Erze nicht beobachtet werden können.

Welche Rolle Arsen und Antimon darin spielen, lässt

sich mit Sicherheit nicht ermitteln; bei ihrer geringen Menge ist es aber von keinem Einflusse auf die Formel des Polydymit, welche Arsen-(Antimon-) Nickel-Schwefelverbindung man als Verunreinigung des Schwefelnickels annehmen will. Die Annahme von Arsennickelkies (Gersdorffit) und Antimonnickelkies (Ullmannit) ist am wahrscheinlichsten, denn dieselben sind nach daraufhin angestellten Untersuchungen in kochender Salzsäure unlöslich und die einzige bekannte und ziemlich verbreitete im Siegen'schen.

Danach berechnet sich in der analysirten Substanz:

	I.	II.	Mittel.
Gersdorffit	2,294 %	5,070 %	3,682 %
Ullmannit	0,884 "	2,001 "	1,448 "
Reiner Polydymit	98,822 "	92,929 "	94,875 "
	100,000	100,000	100,000

Letzterer hat die Zusammensetzung:

A. in Procenten.

B. in Molekülen.

	A.			B.		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Nickel	54,906	54,725	54,828	0,937	0,934	0,936
Kobalt	0,627					
Eisen	3,979	4,489	4,208	0,071	0,079	0,075
Schwefel	41,088	40,836	40,962	1,285	1,277	1,281
	100,000	100,000	100,000			

Das Verhältniss von R:S ist demnach bei

$$\text{I. } 1 : 1,274 = 4 : 5,098$$

$$\text{II. } 1 : 1,261 = 4 : 5,044$$

$$\text{III. } 1 : 1,267 = 4 : 5,068$$

Die empirische Formel des Polydymit ist



und entspricht der Zusammensetzung:

Nickel	59,447 %
Schwefel	40,553 "
	100,000

welche durch Substitution des Nickels durch Kobalt gar nicht, durch Eisen sehr wenig anders wird, und mit der gefundenen sehr gut übereinstimmt.

Lässt man Arsen und Antimon unberücksichtigt, so bekommt man dieselbe Formel.

Dieses Verhältniss R_4S_3 kennt man bisher bei keinem Nickelerze und findet sich bisher nur bei einigen Antimon-(bez. Arsen-)Schwefelmetallen $R_2R_2S_3$ (Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 90 ff.)

An der zweiten Stufe dieses neuen Nickelerzes aus dem Siegen'schen haben die Krystalle z. Th. nicht mehr die lichtgraue Metallfarbe und den Metallglanz, sondern sind schreiend rothbraun und gemeinschimmernd bis matt, weil sie von aussen nach innen mehr oder weniger tief, manchmal ganz, zu einer porösen Substanz verwittert sind, welche nach einer qualitativen Analyse nur eins der natürlichen Ferrihydrosulfate sein kann. Für eine quantitative Analyse fehlte es an Material.

Bricht man diese sehr porösen Pseudomorphosen durch, so sieht man die frischen Milleritnadeln die Masse der Pseudomorphosen ganz durchsetzen von der Quarzunterlage an bis in die Drusen, wo die Pseudomorphosen sitzen, hinein. Der Millerit ist somit kein jüngeres Gebilde als der Polydymit oder gar ein Umwandlungsprodukt desselben, sondern beide Schwefelnickel haben sich gleichzeitig neben und durch einander gebildet.

Der Millerit ist bekanntlich NiS; der schwefelreichere Polydymit zersetzt sich, wie die Pseudomorphosen nach demselben neben frischem Millerit beweisen, viel leichter zu Sulfaten, als der haarfeine Millerit. Das durch Oxydation entstandene unlösliche Ferrihydrosulfat bildet in ganz lockerem Zustande die Pseudomorphosen, der lösliche Nickelvitriol ist meist ausgelaugt, zum Theil bildet er an der Stufe apfelgrüne krystallinische Ueberzüge und der abgeschiedene Schwefel ist als feiner Staub mehrfach an der Stufe zu beobachten.

Der Polydymit krystallisiert stets nur als Octaëder und, wie es scheint, immer in polysynthetischen Zwillingen

nach dem bekannten tesseralen Zwillingsgesetze: Zwillingsaxe die Normale zur Octaëderfläche, Drehung um 180° . Die meisten Krystalle sind stark tafelförmig nach der der Zwillingsebene parallelen Octaëderfläche, es finden sich aber auch isometrische und auch nach einer Octaëderkante säulige Krystalle.

Eine ziemlich unvollkommene Spaltbarkeit geht der Hexaëderfläche parallel und stumpft die Octaëderecken gerade ab. Von tesseralen Nickelerzen zeigt Geradorffit, Ullmannit und Kobaltnickelkies dieselbe, Eisennickelkies und Saynit eine octaëdrische Spaltbarkeit. In der Regel beobachtet man nur einen unebenen bis muscheligen Bruch. Härte 4—5, ziemlich milde.

Volumgewicht bei $18,7^\circ$ im Geisslerschen Pyknometer bestimmt 4,808—4,816.

Auf frischem Bruche oder mit Salzsäure und Schwefelkohlenstoff gereinigt, ist die Farbe des Polydymit sehr lichtgrau, fast wie Weissnickelkies oder lichter Speiskobalt; nach einiger Zeit wird sie aber grau oder gelb, wie an den Krystalloberflächen.

Der Metallglanz des reinen Erzes ist lebhaft, der an der Oberfläche der Krystalle matt.

Der Beyrichit von der Lammrichskaul-Fundgrube am Westerwalde, also aus unmittelbarer Nachbarschaft des Polydymit, hat nach der Analyse von Liebe (Jahrb. f. Min. 1871, S. 840 ff.) eine dem neuen Nickelerze ganz ähnliche chemische Constitution, nämlich:

Nickel	54,80
Eisen	2,79
Schwefel	42,91
	100,00

Daraus leiten Einige R_sS_7 , Andere, indem sie den Eisengehalt einer Beimengung von Schwefelkies zuschreiben, R_sS_4 ab; genau berechnet ist das Verhältniss

404 Laspeyres: Chem. Untersuchungen von Nickelerzen.

im ersten Falle $1 : 1,875 = 8 : 4,125 = \dots : 5,500 \approx 5 : 6,875$

im anderen Fall $1 : 1,842 = 8 : 4,024 = \dots : 5,868 \approx 5 : 6,710$,

also ziemlich nahe dem obigen 4:5.

Beide Mineralien haben gleiches geographisches und mineralogisches Vorkommen, sowie dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften, wenn man von der Angabe Liebe's, der Beyrichit sei in Salzsäure löslich, und von der so gut wie noch gar nicht bekannten Krystallform des letzteren absicht, welche ohne triftigen Grund von Manchen für hexagonal gehalten wird, aber eben so gut tesseral sein kann.

Meine Vermuthung, dass trotz dieser 8 Einwände dagegen beide Mineralien dasselbe sein könnten, kann ich durch Controluntersuchungen am Beyrichit nicht prüfen, denn das Originalstück — zugleich, wie es scheint, ein Unicum — in der Sammlung des kürzlich verstorbenen Ferber liegt gefälligen brieflichen Mittheilungen des Herrn Liebe zufolge in Gera unter dem Banne der Erblassenschaft.

Meine deshalb zu Herrn Liebe gerichteten Fragen:

- 1) ob das molekulare Verhältniss des Beyrichit nicht auf R_4S_5 zu corrigen erlaubt sei,
- 2) ob derselbe nicht in reiner Salzsäure unlöslich sei,
- 3) ob die prismatischen Krystalle desselben nicht etwa prismatisch verzerrte Octaëder oder Octaederzwillinge sein könnten,

wurden in freundlichster Weise wie folgt von Herrn Liebe beantwortet:

„Was Ihre Anfragen betrifft, so habe ich selbst den Beyrichit analysirt und zwei vollständige Analysen machen können, die beide, trotzdem die Wege nicht dieselben waren, vollständig übereinstimmten bis auf Differenzen von 2 bis 3 Einheiten in der ersten Stelle, also sehr genau. Das Material war so rein, dass man es nicht besser wünschen konnte.“

„Was die Löslichkeit in Salzsäure betrifft, so ist dieselbe nicht vollständig, wie sich das bei der reichlichen Anwesenheit von Schwefel von selbst versteht. Es färbt

sich die Lösung bei Behandlung mit Salzsäure grün und hinterbleibt ein poröses ungelöstes Stück, worin noch Nickel vorhanden. Indess kann ich betreffs der Beschaffenheit des ungelösten Restes Genaueres jetzt nicht mehr angeben.“

„Was endlich die Krystallisation anlangt, so habe ich mir sogleich das Stück zeigen lassen und genau verglichen, bin aber zu keinem anderen Resultat gelangt. Genaueres als das in meiner Abhandlung niedergelegte kann ich nicht sehen, so ausserordentlich plausibel mir auch ihre Vermuthung war. Die Gruppe grosser Krystalle, welche in Ferber's Handstücken vorliegt, hat entschieden keinen tesseralen Habitus.“

Hier nach müssen also vorläufig beide Nickelerze, so nahe sie sich auch stehen, noch als verschiedene Mineralien aufgefasst werden. Es bleibt der Zukunft, d. h. der Wiederauffindung des Beyrichits auf der genannten Grube, vorbehalten, etwas mehr Licht über denselben zu verbreiten.

Denkt man sich im Polydymit grössere Mengen Nickel durch Kobalt substituirt, so entsteht eine dem Kobaltnickelkies nahe stehende Verbindung.

Beide Mineralien haben dieselbe Krystallform, dasselbe Zwillingsgesetz, wenn auch in anderer Ausbildungsweise, die gleiche Spaltbarkeit, dasselbe Volumgewicht. Allein für Kobaltnickelkies wird nicht die Formel R_4S_3 , sondern R_2S_4 angenommen, was auch mit den Analysen des Erzes aus Müsen, Maryland, Missouri sehr genau stimmt.

Wollte man für beide Mineralien dieselbe Formel R_4S_3 annehmen, so müste man eine mechanische Verunreinigung des Kobaltnickelkieses, ausser durch den nachweisbaren Kupferkies, Fahlerz, Blende u. s. w. auch durch ein schwefelreicheres Erz, z. B. Schwefelkies annehmen.

Dass dieses durchaus nicht ausserhalb der Möglichkeit liegt, zeigt eine Analyse des Kobaltnickelkieses von Maryland (Finksburg, Carroll Co.) nach Genth (Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 61), welche zum Verhältnisse 4 : 4,968 führt, sobald man den Eisen- und Kupfer-

gehalt (1 Mol. : 1 Mol., was genau stimmt) mit Schwefel (2 Mol.) als Kupferkies in Abzug bringt, mit dem das Erz auf Adern im Chloritschiefer bricht.

Ob diese Beziehungen zwischen Kobaltnickelkies und Polydymit in der That bestehen, müssen zukünftige sorgfältigere Analysen des ersteren entscheiden.

Dann würde der Polydymit ein kobaltfreier Kobaltnickelkies, also ein reiner „Nickelkies“ sein, wenn dieser Namen nicht schon von Einigen für Millerit in Vorschlag gebracht worden wäre.

2. Saynit, kein Mineral, sondern ein Mineralgeimenge.

Der Saynit oder, wie er zuerst (dies Journ. 6, 1835, S. 32 ff.) von seinem Entdecker F. von Kobell genannt wurde, Nickelwismuthglanz ist ein äusserst selenes Mineral von der Grube Grünau im Sayn-Altenkirchen'schen.

Nur durch die Güte des Herrn von Kobell bin ich zu den folgenden Untersuchungen in den Besitz eines kleinen Originalstückes gekommen.

„Krystalle“, so schreibt mir Herr v. Kobell, „sind immer sehr klein und selten, doch findet sich ein Stück in unserer Sammlung, an dem mit der Lupe ein deutliches Octaëder erkennbar ist.“

Reine Krystalle konnten deshalb von v. Kobell seiner Zeit nicht zur Analyse genommen werden, sondern nur etwas von dem derben Vorkommen, nach v. Kobell ein sehr inniges Gemenge mit Quarz und Kupferkies.

Sieht man von dem grossen Gehalte an Schwefelwismuth (Bi_2S_3) im Saynit, das dem reinen Polydymit ganz fremd ist, und von der Nichtübereinstimmung der Spaltbarkeit, welche vielleicht bei der Seltenheit und Kleinheit der Saynit-Krystalle und beim feinkörnigen Zustande derber Stücke nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte, ab, so stimmen alle wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Saynits und des obigen neuen Nickelerzes überein.

Diese Uebereinstimmung, so wie die mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung ausziehbaren Spuren von Schwefelwismuth in den rohen Krystallen des obigen Polydymit brachten mich auf den Gedanken, beide Mineralien könnten trotzdem dasselbe sein, nämlich der derbe körnige Saynit, ein Gemenge von Polydymit mit dem in Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff löslichen Wismuthglanze (Bi_2S_3).

Für diese Vermuthung spricht nämlich:

1. die schon nachgewiesene Verunreinigung des Saynit mit einem anderen Schwefelmetalle (Kupferkies);
2. die verschiedenen Farben des Saynit-Bruches, zum Theil lichtgrau (Polydymit?), zum Theil silberweiss (Wismuthglanz?); v. Kobell nennt die letzteren Stellen ganz frischen Saynit;
3. die verschiedenen Anlauffarben der Bruchflächen einerseits in's Graue (Polydymit), anderseits in's Gelbe (Wismuthglanz);
4. die theilweise Zersetzungbarkeit mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoffentwickelung, denn ein homogener Körper ist unter sonst gleichen Umständen entweder löslich oder unlöslich;
5. die schwankende, zu keiner befriedigenden Formel führende quantitative Zusammensetzung, denn die späteren Analysen des Saynit von Schnabel (Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 61) weichen so von der v. Kobell'schen ab, dass an ein homogenes Mineral nicht gedacht werden kann.

Wenn diese Vermuthung von mir richtig ist, muss

1. der Saynit nach Abzug alles Schwefelwismuths als Wismuthglanz (Bi_2S_3) und der anderen verunreinigenden Schwefelmetalle (Kupferkies, Bleiglanz u. s. w.) die Zusammensetzung des reinen Polydymits haben, und sowohl die v. Kobell'sche, als auch die Schnabel'schen Analysen müssen zu diesem Resultate führen;

2. ist es dann zu vermuthen, dass die Analyse der derben körnigen, also unreinen Partien des Polydymit ebenfalls einen höheren Schwefelwismuthgehalt haben, den

408 Laspeyres: Chem. Untersuchungen von Nickelerzen.

man mit Salzsäure auskochen kann, als die früher analysirten ausgesuchten Krystalle mit Spuren Schwefelwismuth, und

8. muss man mit kochender Salzsäure aus dem Saynit alles Schwefelwismuth auslaugen können, ohne dass sich Nickel löst, und der unlösliche Rückstand muss die quantitative Zusammensetzung des Polydymit oder des durch Berechnung gereinigten (ad 1) Saynit haben:

Die folgenden Berechnungen und Beobachtungen beweisen die Richtigkeit dieser 8 Punkte und begründen damit die Richtigkeit meiner Vermuthungen.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist die Zusammensetzung des Saynit I. nach v. Kobell, II. und III. nach Schnabel:

	I.	II.	III.
Nickel	40,65	22,08	22,78
Kobalt	0,28	11,24	11,73
Eisen	3,48	5,55	6,06
Wismuth	14,11	10,49	10,41
Kupfer	1,68	11,59	11,56
Blei	1,58	7,11	4,36
Schwefel	38,46	81,99	88,10
	100,24	100,00	100,00

Dass von Kobell nur wenig, Schnabel so viel Kobalt gefunden hat, kann man durch isomorphe Vertretung oder durch die frühere Ungenauigkeit seiner Trennung von Nickel erklären; für die Berechnung der Formel hat dieser Umstand bei der Gleichheit ihrer Atomgewichte gar keine Bedeutung.

Nach den v. Kobell'schen Angaben muss man alles Kupfer als Kupferkies berechnen und in den Schnabel'schen Analysen mit so hohem Kupfergehalte zum Theil als Kupferglanz, der ja auch auf den Siegen'schen Gruben vorkommt. Das Blei kann man nur auf Bleiglanz beziehen, wie es auch bisher meist von anderen Mineralogen geschehen sein dürfte.

Danach besteht der Saynit aus:

	I.	II.	III.
Bleiglanz PbS	1,82 %	8,81 %	5,04 %
Wismuthglanz Bi_2S_3	17,86 "	12,91 "	12,82 "
Kupferk's CuFeS_3	4,86 "	13,56 "	13,56 "
Kupferglanz Cu_2S	— "	9,65 "	8,60 "
Reines Nickelerz	76,20 "	56,87 "	59,98 "
	100,24	100,00	100,00

Das so bleibende reine Nickelerz hat die Zusammensetzung:

A. in Procenten.

B. in Molekülen.

	IA.	IB.	IIA.	IIB.	IIIA.	IIIB.
Nickel	53,35	0,916.	88,86	1,009	37,98	0,981
Kobalt	0,37		19,84		19,56	
Eisen	2,62	0,047	2,49	0,045	3,90	0,057
Schwefel	43,66	1,865	88,81	1,213	39,26	1,228
	100,00		100,00		100,00	

Das Verhältniss von R:S ist bei

$$\text{I.} = 1 : 1,420 = 4 : 5,680$$

$$\text{II.} = 1 : 1,150 = 4 : 4,636$$

$$\text{III.} = 1 : 1,188 = 4 : 4,732$$

$$\text{Im Mittel} \quad 4 : 5,009$$

also genau das des Polydymit.

Zur Erledigung des zweiten Punktes wurden Analysen des derben körnigen, also unreinen Polydymit ausgeführt.

Mit Wasser giebt derselbe eine grüne Lösung von Nickelvitriol mit einer Spur Kupfervitriol, in verdünnter Salzsäure gekocht, lösen sich Carbonspathe (Spatheisenstein) neben Spuren Wismuth. Der Rückstand, mit concentrirter Salzsäure gekocht, entwickelt stark Schwefelwasserstoff, scheidet etwas Schwefel ab, und in Lösung gehen viel Wismuth, etwas Blei und Antimon, keine Spur Nickel und Kobalt; es haben sich Wismuthglanz und Boulangerit gelöst. Der Rückstand ist der oben besprochene und analysirte mit etwas Gersdorffit, Ullmannit und Quarz gemengte Polydymit.

Wegen Mangels an Material wurde quantitativ nur analysirt.

I. Löslich in Wasser und Salzsäure 35,455 %
II. Unlöslich abzüglich Quarz 64,248 „ ¹⁾

	I.	II.
Nickel	0,884	34,810
Kobalt	—	0,195
Eisen (Mangan)	3,449	2,568
Schwefel	4,770	25,567
Arsen	—	1,076
Antimon	0,668	0,588
Wismuth	16,093	—
Blei	1,541	—
Zink	Spur	—
Kupfer	0,183	—
Calcium	0,107	—
Magnesium.	0,189	—
Kohlensäure	3,178	—
Sauerstoff	2,264	—
Wasser	2,184	—
	35,455	64,248

Daraus berechnet sich für das derbe Erz das Gemenge:

Spathaisen ($\text{Fe}(\text{Mg Ca})\text{CO}_3$)	= 8,072 %	löslich 35,455.
Nickelvitriol ($\text{NiH}_{14}\text{SO}_1$)	= 4,268 „	
Kupfervitriol ($\text{CuH}_{14}\text{SO}_1$)	= 0,598 „	
Wismuthglanz (Bi_2S_3)	= 19,807 „	
Blende (Zn S)	= Spur	
Boulangerit ²⁾	= 2,710 „	
Gersdorffit	= 2,365 „	
Ullmannit	= 0,927 „	
Polydymit	= 60,951 „	unlöslich 64,248
	99,998	

Bei einem anderen Versuche lösten sich 25 %, bei den möglichst rein ausgebrochenen Krystallen nur Spuren, also ein sicherer Beweis, dass der derbe Polydymit ein Gemenge ist.

¹⁾ Mittel aus Analyse I und II u. o. i.

²⁾ Die Mengen Pb : Sb verhalten sich im Obigen = 2,9 : 1; im Boulangerit von Oberlaub im Sayn-Altenkirchen'schen = 2,19 : 1; bekanntlich schwankt dieses Verhältniss sehr in den verschiedenen Boulangeriten, die sich in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffentwicklung lösen.

Rechnet man bei Annahme von 25% Löslichem den Kupfer- und Nickelvitriol in die früheren Schwefelmetalle um, so ist die prozentige Zusammensetzung dieses Gemenges aller ursprünglichen Schwefelmetalle nahezu gewesen:

Nickel	44,221 %
Kobalt	0,248 "
Eisen	8,253 "
Wismuth	12,398 "
Kupfer	0,102 "
Blei	1,180 "
Schwefel	36,103 "
Arsen	1,366 "
Antimon	1,189 "
	<hr/>
	100,000

Diese Zusammensetzung kommt derjenigen des Saynit nach v. Kobell sehr nahe, sie würde noch näher kommen, wenn man ein etwas anderes Verhältniss des Löslichen zum Unlöslichen im Gemenge angenommen hätte.

Zur Entscheidung des dritten Punktes analysirte ich qualitativ und quantitativ genau so wie oben den Polydymit ein Stück des von v. Kobell erhaltenen derben Saynit von der Grünau.

In concentrirter kochender Salzsäure und Schwefelkohlenstoff lösten sich	18,450 %
In rauchender Salpetersäure fernere	48,943 ..
Quarz-Rückstand betrug	48,907 ..
	<hr/>
	100,000

Die Lösung in Salzsäure ergab bei qualitativer Probe viel Schwefel und Wismuth, ziemlich viel Blei, Eisen, Kupfer, Spur Antimon und Nickel, kleine Spur Arsen, kein Kobalt.

Die quantitative Analyse des in Salzsäure unlöslichen nach Abzug des Quarzes ergab:

- A. in Procenten.
- B. in Molekulen

412 Laspeyres: Chem. Untersuchungen von Nickelerzen.

	A.	B.
Nickel	49,242	0,908
Kobalt	8,846	
Eisen	4,759	0,085
Kupfer	0,981	0,015
Schwefel	41,077	1,284
Arsen	0,113	—
Antimon	0,287	—
		100,405 ¹⁾

Den Arsen- und Antimongehalt bezieht man am wahrscheinlichsten wieder wie beim Polydymit auf einen Gehalt an Gersdorffit (0,248 %) und Ullmannit (0,498 %).

Der geringe Gehalt an Kupfer kann herrühren

- 1) von einer Vertretung des Eisens, Nickels, Kobalts,
- 2) von etwas Kupferkies (2,838 %), der sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht ganz in Salzsäure gelöst hat,
- 3) von etwas Kupferglanz (1,229 %).

Im ersten Falle ist das Verhältnisse R : S = 4 : 4,752
 „ zweiten „ „ „ „ „ = 4 : 5,148
 „ dritten „ „ „ „ „ = 4 : 5,188
 „ Mittel „ „ „ „ „ = 4 : 5,023

Der reine Saynit ist mithin frei von Schwefelwismuth und hat die Zusammensetzung des Polydymit R_4S_5 , ist also identisch mit diesem Nickelerze; und was man bisher Saynit oder Nickelwismuthglanz genannt hat, ist ein Ge- menge wesentlich von Polydymit mit Wiemuthglanz, wel- chen man bisher auf den Siegen'schen Gruben noch nicht kannte.

Wenn ich im Vorstehenden für das tesserale Schwefel- nickel R_4S_5 trotzdem einen neuen Namen in Vorschlag gebracht habe, so geschah es einmal, weil man den Namen Nickelwismuthglanz ferner nicht mehr dafür gebrauchen kann und andermal, weil der Name Saynit im anderen Sinne als bisher gebraucht leicht zu Missverständnissen oder Weitläufigkeiten Anlass geben könnte, man müsste

1) Keine Spur Wismuth.

nämlich den Saynit nach v. Kobell von dem Saynit nach Laspeyres unterscheiden, und da gewöhnt man sich besser an einen neuen Namen.

Aachen, im November 1876.

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXII. Ueber Kobalt und Nickel.

Meine Untersuchungen über Kobalt und Nickel sind in ähnlicher Art wie diejenigen über Mangan, Zink, Cadmium und Eisen (Abhandlung XVIII, dies Journ. 119, 402) durchgeführt, und haben den Zweck, die Affinität der beiden Metalle für Chlor und Sauerstoff zu messen. Schon früher habe ich die Neutralisationsphänomene der beiden Metalle untersucht (Abhandlung X, B in Pogg. Ann. 143, 877), und die vorliegende Abhandlung umfasst demnach meine Untersuchungen über die Wärmetonung bei der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch die fraglichen Metalle, diejenige bei der Lösung der wasserfreien Chlorverbindungen in Wasser und diejenige bei der Bildung der höheren Oxydationsstufen der beiden Metalle. Da aber die Affinität dieser Metalle für Chlor und Sauerstoff geringer als diejenige der oben genannten Metalle ist, wurde es nothwendig, die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch die Metalle in einer etwas anderen Art zu vollziehen und zwar, wie ich es unten näher beschreiben werde.

a. Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Nickel und Kobalt.

Da diese Metalle, selbst in dem pulvelförmigen Zustande, in welchem sie durch Reduction ihrer Oxyde mit-

414 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

teigt Wasserstoff auftreten, nur langsam von verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst werden, wurde es nothwendig, concentrirtre Säuren zu verwenden, welches eine Aenderung des Apparates herbeiführte. Während bei der Untersuchung über die oben genannten 4 Metalle die verdünnte Chlorwasserstoffsäure, welche zur Auflösung der Metalle benutzt wurde, zugleich als calorimetrische Flüssigkeit diente, und demnach die Lösung des Metalls in der calorimetrischen Flüssigkeit stattfand, wurde es bei der Benutzung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure als Lösungsmittel nothwendig, das Calorimeter mit Wasser zu füllen und die Reaction in einem geschlossenen Theile des Calorimeters zu vollziehen.

Der innere Theil des Calorimeters war ganz aus Platin gefertigt; er bestand aus einem etwa 170 Cubikcentimeter fassenden, cylindrischen und geschlossenen Gefässe, in welchem die Reaction vollzogen wurde, und einem etwa 1,9 M. langen, spiralförmig gewundenen Rohr, durch welches der sich entwickelnde Wasserstoff zum Messapparat fortgeführt wurde. Das Ganze tauchte in's Wasser des etwa 2 Liter fassenden Calorimeters. Der Verlauf des Versuchs war nun folgender: Nachdem die verschiedenen Theile des Calorimeters mit einander verbunden waren, wurde der innere Platinbehälter mit etwa 2 Gramm reducirtem, pulvverförmigem Metall beschickt und die Temperatur des Calorimeters abgelesen. Alsdann wurden 6 bis 12 Cubikom. concentrirter Chlorwasserstoffsäure durch eine mit einem Glashahne versehene Öffnung des inneren Platingefäßes zum Metall hinein gelassen. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde von einem besonderen Messapparat aufgenommen, und nach 2-3 Minuten war die Reaction beendet. Es folgten alsdann die gewöhnlichen Notirungen der Temperatur des Calorimeters, des Volumens des entwickelten Wasserstoffs, seiner Temperatur, Luftdruck u. s. w.

Das Volumen des entwickelten Wasserstoffs betrug in den verschiedenen Versuchen 6-700 Cubikom., und die Dauer des Versuches war 3-4 Minuten.

In der folgenden Tafel bezeichnet nun:

t_1 und t_2 die Temperatur des Calorimeters vor und nach der Reaction;

t die Temperatur des gemessenen Wasserstoffs;

b den Luftdruck;

V das Volumen des entwickelten feuchten Wasserstoffs bei der Temperatur t und Druck b in Cubikcentimetern;

V_0 das auf Null Grad und 760 Mm. Druck reducirete Volumen trocknen Wasserstoffs in Cubikcentimetern;

r die auf 1 Mol. Wasserstoff resultirende Wärmemenge.

In allen Versuchen war die Wassermenge 1800 Grm. und der calorimetrische Werth der Metalltheile 55,5 Grm., zusammen 1855,5 Grm. Es wird nun V_0 und V durch die Formel

$$V_0 = \frac{b - \beta}{760} \cdot \frac{V}{1 + \alpha t},$$

berechnet, in welcher β die Dampfspannung bei der Temperatur t und α den Ausdehnungskoefficient der Luft bezeichnet. Da ferner das specifische Gewicht des Wasserstoffs nach Regnault (Pogg. Ann. 74, 202) gleich 0,099578 ist, so wird 1 Mol. Wasserstoff 22927 Cc. entsprechen.

Die für 1 Mol. Wasserstoff an's Calorimeter abgegebene Wärme oder r wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$r = \frac{(t_2 - t_1) 1855,5 \cdot 22927}{V_0}.$$

Die Zahlenwerthe der Versuche sind folgende:

(Ni, 2 H Cl Aq)

No.	t_1	t_2	b	t	V	V_0	r
852	15,845	16,105	755,6	16,0	762,1	702,0	15848°
853	15,170	15,400	755,6	16,0	671,9	618,9	16895
854	15,186	15,412	757,0	15,5	648,8	600,2	16598

(Co, 2 H Cl Aq)

855	15,580	15,845	757,0	15,5	601,9	556,9	19715
856	15,312	15,575	757,0	15,5	626,1	570,2	18810
857	15,715	16,015	757,0	15,5	718,2	664,4	18704

416 Thomsen: Thermochimische Untersuchungen:

Die gefundenen Werthe können nicht direct benutzt werden, denn sie erfordern eine Berichtigung, theils wegen der Benutzung der concentrirten Säuren, theils wegen der mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdämpfe.

Für die erste Berichtigung ist es nothwendig, die Wärmetönung zu messen, welche einerseits die benutzte Säure, anderseits die resultirenden Lösungen der Metalle durch Verdünnung mit Wasser zeigen. Die Wassermenge war in diesen Versuchen 500, der Wasserwerth des Calorimeters 5 Grm. Die Wärmemenge r wird demnach gleich 505 ($t_2 - t_1$):

No.	Flüssigkeit.	t_1	δ_3	r	für 86 Cc.	für 18 Cc.
858	20,0 Cc. Chlorwasserstoffsäure	15,905	16,985	545°	981°	490°
869	25,5 Cc. Nickellösung	15,910	17,212	657	928	—
860	21,0 Cc. Kobaltlösung	15,960	16,510	278	—	238

Auf's Molekül berechnet sich die fragliche Correction

$$\text{für Nickel } \frac{(928^\circ - 981^\circ) \cdot 22827^{\circ\circ}}{1921,1^{\circ\circ}} = -616^\circ$$

$$\text{für Kobalt } \frac{(238^\circ - 490^\circ) \cdot 22827^{\circ\circ}}{1800,1^{\circ\circ}} = -3120^\circ,$$

indem der Nenner der Brüche die in den Versuchen entwickelte Wasserstoffmenge ist.

Die zweite Berichtigung, nämlich für den Verlust an Wärme wegen des mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdampfes beträgt + 228° (vergl. Abhandlung XVI, 2 in dies. Journ. Bd. 119) Das berichtigte Resultat wird demnach für

$$\text{Nickel } 15445^\circ - 616^\circ + 228^\circ = 15057^\circ$$

$$\text{Kobalt } 19078 - 3120 + 228 = 16184.$$

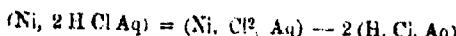
Die Lösungswärme der Metalle für stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure wird demnach:

$$(\text{Ni, 2 HCl Aq}) = 15057^\circ$$

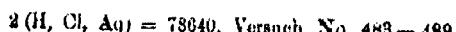
$$(\text{Co, 2 HCl Aq}) = 16184.$$

Aus diesen Werthen wird nun in bekannter Art die

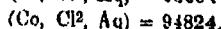
Bildungswärme der Chlorverbindungen einerseits und der Oxyhydrate anderseits berechnet. Es ist



und ebenso für Kobalt. Da nun

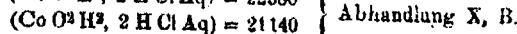
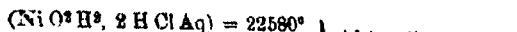


ist, so wird die Bildungswärme der Chlorverbindungen des Nickels und Kobalts in wässriger Lösung

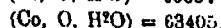
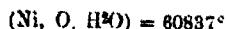


Da ferner

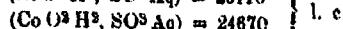
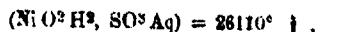
$(Ni, 2 H Cl Aq) = (Ni, O, H_2O) + (Ni O^2 H^2, 2 H Cl Aq) - (H^2, O)$,
und ebenso für Kobalt, und da die Neutralisationswärme der beiden Hydrate für Chlorwasserstoffsäure folgende ist:



so erhalten wir als Bildungswärme des Nickel- und Kobaltoxydulhydrat:



Die Bildungswärme der Sulfate wird nun mittelst der entsprechenden Neutralisationswärme



berechnet, sie wird:



b. Lösungswärme der wassertreien Chlorverbindungen und der krystallisierten Sulfate.

Die Chlorverbindungen wurden durch Auflösen der reinen Metalle in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, Concentration der Lösungen und Trocknen des Residuum bei etwa 200° dargestellt. Die Verbindungen wurden alsdann

418 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

wasserfrei und lösten sich vollständig in Wasser. Die Sulfate wurden durch Präcipitation der reinen concentrierten Lösungen derselben mittelst Alkohol erhalten; die Analyse des Krystallpulvers zeigte den Wassergehalt von 7 Molekülen. Die Versuche geben folgende Resultate:

No.	S a l z.	a.	s	T	t ₁	t ₂	R
861	Ni Cl ₂	506 Grm.	6,93 Gz.	18,6	17,625	19,650	19222°
862	"	"	9,43 "	18,6	17,285	20,025	19118
863	Co Cl ₂	506 "	6,85 "	18,6	17,880	19,295	18890
864	"	"	8,83 "	18,6	17,505	19,960	18289
865	Ni SO ₄ + 7 H ₂ O	908	17,50 "	19,0	19,905	19,010	-4286
866	"	"	"	"	19,405	19,115	-4218
867	Co SO ₄ + 7 H ₂ O	908	16,44 "	19,2	19,455	19,225	-3570
868	"	"	"	"	19,440	19,210	-3570

Indem s den Wasserwert des Calorimeters und a das Gewicht der Substanz angiebt, wird das Resultat

$$B = \frac{m}{s} \cdot (t_2 - t_1) \cdot a,$$

wenn m das Molekül des fraglichen Körpers ist. Die Lösungswärme wird demnach:

$$(Ni Cl^2, Aq) = 19168°$$

$$(Co Cl^2, Aq) = 18340$$

$$(Ni SO^2 \cdot 7 H_2O, Aq) = -4250$$

$$(Co SO^2 \cdot 7 H_2O, Aq) = -3570.$$

Mit Hülfe dieser Werthe kann man nun in bekannter Art die Wärmetönung der Bildung der wasserfreien Chlorverbindungen und der krystallisirten Sulfate berechnen. Es ist nämlich:

$$(Ni, Cl^2) = (Ni, Cl^2, Aq) - (Ni Cl^2, Aq)$$

$$(Ni, O^2, SO^2 \cdot 7 H_2O) = (Ni, O, SO^2, Aq) + (SO^2, O, Aq) - (Ni SO^2 \cdot 7 H_2O, Aq)$$

und ähnliche Formeln gelten für Kobalt. Durch Benutzung der gefundenen Werthe findet man

$$(Ni, Cl^2) = 74529°$$

$$(Co, Cl^2) = 76484$$

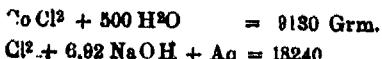
$$(Ni, O^2, SO^2 \cdot 7 H_2O) = 182527$$

$$(Co, O^2, SO^2 \cdot 7 H_2O) = 162974.$$

Die beiden letzten Zahlen bezeichnen die Wärmeeinölung bei der Bildung der krystallisierten Sulfate aus 1 Atom Metall, 1 Mol. Sauerstoff, 1 Mol. gasförmige schweflige Säure und 7 Mol. Wasser.

c. Bildung der höheren Oxyde des Kobalts und Nickels.

Die Oxydation wurde durch Fällung der gelösten Chlormetalle mittelst einer stark alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron erreicht. In der einen Versuchsreihe wurde für je 2 Mol. Kobaltchlorür 1 Mol. NaClO benutzt, in der anderen dagegen 2 Mol. NaClO. Die Concentration der Lösungen war



Die Stärke der letztgenannten Lösung wurde durch Titrirung mit Zinnchlorür und übermangansaurem Kali festgestellt, und es entsprechen demnach 18240 Grm. der Lösung 1 Atom Sauerstoff. In der ersten Versuchsreihe wurde in jedem Versuche $\frac{1}{80}$ Mol. Co Cl² und $\frac{1}{40}$ Mol. NaClO, in der zweiten $\frac{1}{80}$ Mol. Co Cl² und $\frac{1}{30}$ Mol. NaClO. Das Calorimeter entsprach, wie gewöhnlich, 8 Grm. Wasser. Die Kobaltlösung war im oberen Behälter des Calorimeters enthalten, so dass sie beim Mischen der Flüssigkeiten in die Lösung des unterchlorigsauren Natrons hineingelassen wurde, wodurch die Oxydation leichter erreicht wird, als in umgekehrter Art.

Aus den beobachteten Temperaturen wird die Wärmeentwicklung für je 2 Mol. Co Cl² durch folgende Formeln berechnet:

$$B = 40 (450 (t_c - t_a) + 439 (t_c - t_b))$$

$$B_1 = 80 (800 (t_c - t_s) + 608 (t_c - t_b)).$$

Die beobachteten Temperaturen waren folgende:

420 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

(2 Co Cl² Aq. Na ClO Aq. 5 Na OH Aq.)

No.	T	t _a	t _b	t _e	R
869	17,3	17,410	17,400	18,730	48080 ^a
870	17,3	17,505	17,405	18,780	48080
2 (Co Cl ² Aq. Na ClO Aq. 5 Na OH Aq.)					
871	17,3	16,945	17,400	18,205	52020
872	17,2	17,060	15,650	17,100	53520

Um die Grösse der Oxydation zu bestimmen, wurde die durch die Mischung entstandene Flüssigkeit untersucht, und zwar die Quantität der unzersetzen unterchlorigen Säure durch Titiren mit Zinnchlorür und übermangansaurem Kali gemessen. In der folgenden Tafel bezeichnet v die zur Analyse benutzte Quantität der entstandenen Flüssigkeit (etwa 100 Grm.), s das Gewicht der Zinnchlorürlösung, welches zur Reduction nötig ist, indem 10362 Grm. Zinnochlorürlösung einem Atom Sauerstoff entspricht. Da die entstandene Flüssigkeit für je 2 Mol. Co Cl² berechnet in den Versuchen No. 869—870 etwa 36270 Grm. und in den Versuchen No. 871—872 etwa 54500 Grm. beträgt, so wird die in der Flüssigkeit nach dem Vermischen unzersetze Quantität unterchloriger Säure für je 2 Mol. Co Cl² durch die beiden Formeln:

$$m = \frac{36270}{10362} \cdot \frac{s}{v} \quad \text{und} \quad m = \frac{54500}{10362} \cdot \frac{s}{v}$$

in Molekülen ausgedrückt gefunden. Da in den ersten Versuchen 1 Mol. unterchlorige Säure, in den letzten Versuchen dagegen 2 Mol. benutzt worden sind, so wird die vom Kobalt aufgenommene Sauerstoffmenge, in der folgenden Tafel mit n bezeichnet, bezugswise 1—m und 2—m für je 2 Mol. Co Cl². Das Resultat der Titirung war folgendes.

	v	s	m	n	
Ad No. 869	102,33	0,27	0,0092	0,9908	} 0,986
" .. 870	101,89	0,81	0,0108	0,9892	
" .. 871	100,26	12,44	0,6530	1,3476	
" .. 872	100,20	12,49	0,6550	1,3450	

In den beiden ersten Versuchen waren demnach 0,980 Atome Sauerstoff von 2 Mol. CoO_2H_2 aufgenommen; die unterchlorige Säure war bis auf $\frac{1}{4}$ Prozent derselben reducirt. Die entstandene Verbindung entspricht demnach sehr genau dem Anhydrid Co_2O_4 , indem 2 Atome Kobalt sich mit 2,99 Atomen Sauerstoff verbunden hatten. In der zweiten Versuchsreihe waren dagegen für 2 Mol. CoO_2H_2 1,346 Atome Sauerstoff aufgenommen, welche etwa einem Anhydrid Co_2O_5 entsprechen würden. Durch weitere Einwirkung kann die Oxydation bis Co_4O_7 steigen, aber die dazu nöthige Zeit wird alsdann zu gross für den calorimetrischen Versuch.

Die in den Versuchen No. 869 — 870 entwickelte Wärme 48080° für 2 Mol. CoCl_2 stammt nun aus folgenden Quellen:

- 1) die Zersetzung der Kobaltlösung durch Natronhydrat;
- 2) die Reduction des unterchlorigsauren Natrons zu Sauerstoff und Chlornatrium, und
- 3) die Oxydation des Kobaltoxyhydrates durch den Sauerstoff.

In Formeln ausgedrückt, wird die Reaction

$$R = 4(\text{Na Aq}, \text{HCl Aq}) - 2(\text{Co}, 2\text{HCl Aq}) + (2\text{Co}, n\text{O}) - n(\text{NaCl Aq}, \text{O}_2)$$

Die entsprechenden Werthe sind aus meinen früheren Untersuchungen bekannt, indem die letzte Reaction, d. h. die Bildung des unterchlorigsauren Natrons aus Sauerstoff und Chlornatrium aus folgender Gleichung resultirt:

$$(\text{NaCl Aq}, \text{O}_2) = \left\{ -(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) - (\overline{\text{Na}} \text{Aq}, \text{HCl Aq}) + (\text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}) + (\overline{\text{Na}} \text{Aq}, \text{ClO}_2 \text{H Aq}) \right\} = -13200^\circ.$$

Die obige Gleichung wird dann

422 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

$$48080^\circ = 4 \cdot 18745^\circ - 2 \cdot 21140^\circ + (2 \text{ Co, nO}) + 0,99 \cdot 18200^\circ \\ (2 \text{ Co, O, H}_2\text{O}) = 22527^\circ.$$

Das eine Molekül Wasser des Sesquihydrats ist in den vorstehenden Formeln der Kürze halber weggelassen. Das Resultat ist demnach, dass die Bildung des Kobaltesquioxhydrats aus Kobaltoxydulhydrat, Sauerstoff und Wasser einer Wärmeentwicklung von 22527° entspricht. Der Sauerstoff wird demnach vom Kobaltoxydulhydrat, CoO^2H^2 , mit bedeutender Wärmeentwicklung gebunden.

Untersuchen wir nun jetzt die andere Versuchsreihe, welche eine höhere Oxydation bezweckte. Es gaben die Versuche No. 871—872 für 2 Mol. CoCl^2 eine Aufnahme von 1,346 Atomen Sauerstoff und eine Wärmeentwicklung von 52770° . Die thermische Reactionsformel ist ganz der obigen analog:

$52770^\circ = 4 \cdot 18745 - 2 \cdot 21140 + (2 \text{ Co, nO}) - n(\text{NaClAq, O}),$
indem n gleich 1,346 ist. Es wird demnach die Wärmetönung bei der Aufnahme von 1,346 Atomen Sauerstoff

$$(2 \text{ Co, 1,346 O}) = 22290^\circ;$$

oben fanden wir aber

$$(2 \text{ Co, O}) = 22527^\circ,$$

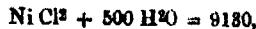
und es folgt daraus, dass das Sesquioxyd des Kobalts 0,946 Atome aufgenommen hat und zwar mit einer Wärmeabsorption von 237° . Die Oxydation des Sesquioxys durch unterchlorige Säure scheint vollendet, wenn 2 Mol. $\text{Co}^3\text{O}^6\text{H}^2$ ein Atom Sauerstoff aufgenommen haben; die entsprechende Wärmetönung würde dann -685° betragen. Für die Oxydation des Kobalts haben wir demnach folgende Werthe in abgerundeten Zahlen:

$$(\text{Co, O, H}_2\text{O}) = 68400^\circ \\ (2 \text{ CoO}^2\text{H}^2, \text{O, H}_2\text{O}) = 22500 \\ (2 \text{ Co}^3\text{O}^6\text{H}^2, \text{O, H}_2\text{O}) = -700,$$

welche wir gleich näher besprechen werden. —

Die Bildung der höheren Oxyde des Nickels

habe ich nun ganz in derselben Art untersucht. Die Nickellösung hatte ebenso wie die entsprechende Kobaltlösung die Concentration:



und die übrigen Flüssigkeiten waren ganz dieselben. Die Berechnung der Versuche, welche auch hier 2 Reihen umfasst, indem sowohl 1 als 2 Mol. unterchlorigsaures Natron gegen 2 Mol. Nickelchlorür benutzt wurden, wird demnach ganz wie oben durchgeführt. Die experimentellen Daten sind die folgenden:

(2 Ni Cl^I Aq., Na ClO Aq., 5 Na OH Aq.)

No.	T	t _a	t _b	t _c	R
873	17,2	17,115	17,165	17,640	18180 ^c
874	17,2	17,245	17,205	17,800	20900
2 (Ni Cl ^I Aq., Na ClO Aq., 5 Na OH Aq.)					
875	17,2	17,218	16,525	17,160	22140
876	17,2	17,100	16,650	17,150	19140

Die Titrirung der entstandenen Flüssigkeiten gab folgende Resultate:

	v	s	m	n
Ad No. 873	100,09	8,87	0,810	0,890
" " 874	102,06	2,94	0,101	0,899
" " 875	100,12	17,52	0,921	1,079
" " 876	101,10	23,30	1,212	0,788

Da n die Anzahl Sauerstoffatome angiebt, welche bei der Oxydation mittelst unterchlorigsauren Natrons durch 2 Mol. Ni O² H^I gebunden worden sind, so resultirt aus der letzten Tafel, dass die Oxydation nur in dem einen Versuche, No. 875, die Bildung des Sesquioxys über schritten hat, und dass in den anderen Versuchen die Oxydation nicht diese Grenze erreicht hat. Es zeigt dies gleich, dass die Affinität des Oxyduls zum Sauerstoff ge-

424 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

ringter ist als beim Kobalt, was aber erst recht deutlich durch die Berechnung der entsprechenden Wärmetönung hervorgeht. Es ist nämlich ebenso wie oben



Da nun die Neutralisationswärme des Nickeloxydul-
22580° beträgt, so erhalten wir

$$R = 4 \cdot 13745^{\circ} - 2 \cdot 22580^{\circ} + (2\text{Ni}, \text{O}^{\circ}) + n \cdot 13200^{\circ}$$

und die Wärmetönung (2 Ni, O[°]) wird dann

nach No. 873 für n = 0,690 gleich — 788°
" " 874 " n = 0,899 " — 787
" " 875 " n = 1,079 " — 1928
" " 876 " n = 0,788 " — 1082.

Für ein Atom Sauerstoff berechnet, werden die Werthe der einzelnen Versuche — 1113, — 875, — 1790 und — 1320. Die Uebereinstimmung ist nicht gross; aber erstens sind die Werthe nur klein, und ferner ist die Zersetzbarkeit der gebildeten Verbindung ziemlich gross, so dass der Versuch stets ein etwas unsicheres Resultat geben wird. Der Mittelwerth dieses Versuchs ist abgerundet

$$(2\text{Ni}, \text{O}, \text{H}^{\circ}) = - 1300^{\circ},$$

d. h. die Affinität des Nickeloxydulhydrats zum Sauerstoff ist negativ; die Bildung des Sesquioxhydrats durch directe Oxydation des Oxydulhydrats würde von einer Wärmeabsorption begleitet sein. Beim Kobalt zeigte die entsprechende Reaction eine Wärmeentwicklung von 22500°.

d. Zusammenstellung der Resultate.

Die Resultate meiner Untersuchung über Nickel und Kobalt lassen sich in wenigen Worten folgendermaassen zusammenstellen.

Nickel und Kobalt stehen in dynamischer Beziehung dem Eisen am nächsten, und zwar ist die

gegenseitige Stellung dieser Metalle in der Affinitätsreihe folgende:



Die Affinität zum Sauerstoff und zum Chlor ist am grössten für Eisen, am kleinsten für Nickel, wie es aus der folgenden Tafel hervorgeht.

R	(R, O, H ₂ O) (R ²⁺ , O, 3H ³⁺)	(R, Cl ²⁻)
Fe	68280	191130°
Co	63400	148100
Ni	66346	120180

Die erste Spalte enthält die Bildungswärme des Oxyduls, die zweite diejenige des Sesquioxys und die dritte diejenige der wasserfreien Chloride.

Die Analogie dieser drei Metalle zeigt sich ebenfalls in ihrer Neutralisationswärme und der Wärmetönung bei Auflösen der wasserfreien Chloride in Wasser:

R	(R, SO ₃ Aq) (R, 2HClAq)	(R Cl ₂ , Aq)
Fe	24920°	21390°
Co	24870	21140
Ni	26110	22580

indem diese Werthe sehr nahe gleich gross sind.

Die Verschiedenheit dieser 3 Metalle tritt aber deutlich hervor in der Affinität des Oxyduls zum Sauerstoff, d. h. in der Wärmetönung, welche der Bildung des Sesquioxys aus dem Oxydul entspricht; sie ist nämlich:

R	(2RO ²⁻ H ² , O, H ₂ O)
Fe	54570°
Co	22500
Ni	- 1300

Während die Affinität des Eisenoxyduls zum Sauerstoff sehr gross ist, ist diejenige des Nickeloxyduls negativ

und diejenige des Kobaltoxyduls liegt zwischen beiden. Aus diesen 3 Zahlen lässt sich nun das verschiedene Verhalten der drei Oxydile und der entsprechenden Sesquioxide ableiten; wir werden einige Fälle näher besprechen.

Während das Sesquioxid des Eisens sich in verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung löst, tritt beim Sesquioxid des Kobalts eine Sauerstoffentwicklung und Bildung des Oxydulsalzes ein, und beim Nickel ist diese Zersetzung stürmischer Art. Damit das Sesquioxid durch die Säure zersetzt werden kann, muss die doppelte Neutralisationswärme des Oxyduls grösser als die Oxydationswärme des Oxyduls sein. Da die letzte Grösse für Nickel negativ ist, wird die Zersetzung hier sehr intensiv und einer Wärmeentwicklung von 53520° entsprechen. Beim Zersetzen des Kobaltesesquioxids durch verdünnte Schwefelsäure würde die Wärmeentwicklung 26840° werden, die Reaction verläuft demnach bedeutend langsamer. Beim Eisensesquioxid würde aber die Wärmetönung negativ werden, nämlich -4730° , wenn die Zersetzung eine directe wäre; aber das Eisenoxyd hat einen so starken basischen Charakter, dass es sich mit der Säure direct unter einer Wärmeentwicklung von 33750° verbindet, und eine Zersetzung des entstandenen Ferridsulfats zu Ferrosulfat würde demnach in der That eine Wärmeabsorption von 38480° hervorbringen.

Ebenso erklärt es sich, dass die sauren Lösungen der Nickel- und Kobaltsulfate nicht an der Luft oxydiren, weil dadurch eine Wärmeabsorption von bezugsweise 26840 und 53520 Einheiten für jedes Atom Sauerstoff eintreten würde, dass aber die Oxydation des Eisensulfats leicht und mit einer Wärmeentwicklung von 38430° stattfindet.

Verschieden ist aber das Verhalten des freien Oxyduls oder der ammoniakalischen Lösungen derselben; die starke Oxydation beim Eisenoxydul ist durch die Zahl 54570° repräsentirt, die schwächere des Kobaltoxyduls durch die Zahl 22500 , während das Nickeloxydul unverändert bleibt, indem demselben die negative

Grösse — 1300° entspricht. Das Verhalten in der alkalischen Lösung ist demnach für Kobalt und Nickel ein ganz verschiedenes.

Eine ältere, jetzt wohl völlig verlassene Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt beruht ebenfalls auf der oben nachgewiesenen ungleichen Affinität der beiden Oxydile zum Sauerstoff, nämlich die Trennung durch Chlor und kohlensauren Baryt. Da die Affinität des Kobaltoxyduls zum Sauerstoff positiv, diejenige des Nickeloxyduls aber negativ ist, so wird jenes erst oxydiert und präcipitirt, während das Nickeloxydul unverändert in der Lösung zurückbleibt, wenn die Reaction nicht zu lange fortgesetzt wird.

Nickel und Kobalt sind wasserzersetzende Metalle, sie lösen sich in verdünnten Säuren mit Wasserstoffentwicklung. Sie gehören aber zu den schwächsten Metallen dieser Art und stehen in der Reihe zwischen Cadmium und Zinn. Die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der verdünnten Chlorwasserstoffsäure durch diese Metalle beträgt nämlich für jedes entwickelte Molekül Wasserstoff (vergl. auch dies Journ. 11, 429)

für Zink	84200°
„ Eisen	21310
„ Cadmium	17810
„ Kobalt	16180
„ Nickel	15060
„ Zinn	2500

Die Reaction ist bei den vier letzten Metallen so schwach, dass die verdünnte Wasserstoffsäure kaum eine Zersetzung erleidet; dagegen tritt die Reaction leicht hervor, wenn die Metalle entweder platinirt oder in Berührung mit Platin gebracht werden.

Schliesslich werde ich die bezüglich des Kobalts und Nickels gewonnenen Zahlenwerthe zusammenstellen. Sie gelten für Ni und Co = 59 und einer Temperatur von etwa 18°.

Reaction.	Wärmetönung	Erklärungen.
(Co, Cl ²)	76480°	Wasserfreies Chlorür.
(Co, O, H ² O)	63400	Oxydul- und Oxyhydrat
(Co ² , O ³ , 3 H ² O)	149300	aus Metall, Sauerstoff und Wasser gebildet.
(Co, O ² , SO ² , 7 H ² O)	162970	Kryst. Sulfat.
(2 Co O ² H ² , O, H ² O)	22500	Oxyd. d. Oxyduls zu Oxyd.
(2 Co ² O ³ H ² , O, H ² O)	— 700	Fernere Oxydat. d. Oxyds.
(Co O ² H ² , 2 HCl Aq.)	21140	Neutralisationswärme des
(Co O ² H ² , SO ³ Aq.)	24670	Oxyduls.
(Co Cl ² , Aq.)	18340	Lösungswärme d. wasser-
(Co SO ⁴ , 7 H ² O, Aq.)	— 3570	freien Chlorüre und des kryst. Sulfats.
(Co, Cl ² , Aq.)	94820	Bildung von Chlorür und
Co, O SO ³ Aq.	88070	Sulfat in wässr. Lösung.
(Ni, Cl ²)	74580	Wasserfreies Chlorür.
(Ni, O, H ² O)	60840	Oxydul und Oxyd.
(Ni ² , O ³ , 3 H ² O)	120380	Oxydul und Oxyd.
(Ni, O ² , SO ² , 7 H ² O)	162530	Kryst. Sulfat.
(2 Ni O ² H ² , O, H ² O)	— 1300	Oxydation des Oxyduls zu Oxyd.
(Ni O ² H ² , 2 HCl Aq.)	22580	Neutralisationswärme.
(Ni O ² H ² , SO ³ Aq.)	26110	Neutralisationswärme.
(Ni Cl ² , Aq.)	19170	Lösungswärme d. wasser-
(Ni SO ⁴ , 7 H ² O, Aq.)	— 4250	freien Chlorüre und des kryst. Sulfats.
(Ni, Cl ² , Aq.)	93700	Bildung von Chlorür und
(Ni, O, SO ³ Aq.)	86950	Sulfat in wässr. Lösung

XXIII. Ueber Zinn.

1. In meiner Abhandlung IV: „Ueber die Säuren des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin und die entsprechenden Fluor- und Chlorverbindungen“ (Pogg. Ann. 139, 193) habe ich die Neutralisationsphänomene der Zinnsäure, das Verhalten der Zinnchloridlösung gegen Natronhydrat, Natriumsulfat, Schwefelsäure, Ammoniumnitrat und Chlorkalium, sowie auch die Wärmetönung bei der Lösung von Zinnchlorid und Kaliumzinnchlorid in Wasser besprochen. Ferner habe ich in meiner Abhandlung XIII: „Ueber die Oxydations- und Reductionsmittel“ (Pogg. Ann. 151, 194) meine Untersuchung über die Wärmetönung bei der Reaction von Chlor auf eine Lösung von Zinnchlorur mitgetheilt.

Die bedeutende Wärmeentwicklung, welche beim Auflösen von Zinnchlorid in Wasser hervortritt, und die für ein Mol. SnCl_4 den Werth von 29920° beträgt, deutet darauf hin, dass eine starke Zersetzung des Chlorids beim Auflösen in Wasser stattfindet, und dass die wässrige Lösung als Zinnsäure und Chlorwasserstoffsäure zu betrachten sei. Die Versuche über die Reaction von Natronhydrat auf die Zinnchloridlösung bestätigen völlig diese Annahme; es zeigen nämlich die Versuche No. 125 — 127, dass die genannte Lösung sich gegen Natronhydrat fast als reine Chlorwasserstoffsäure verhält, indem sie mit 4 Mol. Natronhydrat veretzt eine Wärmemenge giebt, die nur um 3110° geringer ist als diejenige, welche der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure entspricht, nämlich 51870° statt 54980° . Es folgt daraus, dass der Reaction von 4 Mol. Chlorwasserstoffsäure auf ein Mol. Zinnsäurehydrat nur 3110° entsprechen. Ferner geht aus den genannten Versuchen hervor, dass auch die Wärmetönung bei der Reaction von Natronhydrat auf Zinnsäure nur gering ist; denn wenn 4 Mol. Natronhydrat auf ein Mol. Zinnsäurehydrat reagiren, wodurch eine klare Lösung entsteht, so beträgt die Wärmetönung nur 9560° . Die Zinnsäure gehört

demnach zur Gruppe derjenigen Hydrate, die weder Säuren noch Basen in wässriger Lösung neutralisiren.

2. Aus der Zinnochloridlösung scheidet sich bekanntlich der ganze Gehalt an Zinnsäure aus, wenn sie mit verschiedenen Salzlösungen vermischt wird, besonders schnell bei der Anwendung einer äquivalenten Menge Natriumsulfat. Nach meinen Versuchen No. 128—129 ist diese Reaction von einer Wärmeabsorption begleitet, die sich völlig durch die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf Natriumsulfat erklärt. Die durch Zersetzung des Zinnochlorids entstandenen 4 Mol. Chlorwasserstoffsäure würden mit 2 Mol. Natriumsulfat nach meinen Versuchen No. 81 eine Wärmeabsorption von — 6730° geben, während nach Versuch No. 129 die Zinnochloridlösung — 6180° zeigt; die Präcipitation der Zinnsäure ist demnach dadurch veranlasst, dass die Chlorwasserstoffsäure das Natriumsulfat zersetzt, wodurch die Zinnsäure ihres Lösungsmittels beraubt wird, und es erklärt sich auch dadurch, warum die Fällung der Zinnlösung mittelst freier Schwefelsäure oder mittelst salpetersauren Salzes nur sehr langsam eintritt; denn hier findet keine oder, wegen der grossen Avidität der Salpetersäure, eine nur sehr langsame und stark beschränkte Bindung der Chlorwasserstoffsäure statt.

3. Meine Untersuchungen über das Kaliumzinnochlorid, K_2SnCl_6 , zeigten, dass die Bildung des Salzes aus den wasserfreien Bestandtheilen $SnCl_4$ und $2KCl$ unter einer Wärmeentwicklung von 24180° stattfindet, während die Vermischung der wässrigen Lösungen der beiden Körper eine Absorption von — 250° zeigt. Es resultirt daraus, dass beim Lösen der Verbindung K_2SnCl_6 in Wasser, welche von einer Wärmeabsorption von — 3380° begleitet ist, eine Zersetzung der Verbindung stattfindet, und dass die wässrige Lösung derselben als aus Zinnsäure, Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium zusammengesetzt zu betrachten ist.

4. Ferner zeigten meine citirten Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Reaction von gasförmigem Chlor

auf eine Chlorwasserstoffsäure enthaltende Lösung von Zinncchlorür, dass der Uebergang von Zinncchlorür in Zinncchlorid durch Bindung eines Moleküls Chlor von einer Entwicklung von 76020° begleitet ist (Versuch No. 574 — 579); die Wärmetönung ändert sich etwas mit der Quantität der freien Chlorwasserstoffsäure, indem in neutralen Flüssigkeiten eine Modification der gebildeten Zinnsäure stattfindet, die nur durch Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure beseitigt wird.

5. Meine neuen Untersuchungen umfassen nun die Bildungswärme der Chloride und der entsprechenden Oxyde aus ihren Grundbestandtheilen, Metall, Chlor und Sauerstoff, und reihen sich meinen übrigen Untersuchungen über die Affinitätsverhältnisse der Metalle an. Ferner habe ich die Natur des Zinnoxyduls näher untersucht, indem ich sein Verhalten gegen Säuren und Basen untersucht habe. Die ganze Untersuchung umfasst demnach die Bestimmung folgender Werthe:

- a. Die Lösungswärme des wasserfreien Zinncchlorids, des wasserfreien Chlorürs und des krystallisierten wasserhaltigen Chlorürs.
- b. Die Wärmetönung bei der Zersetzung der wässrigen Lösungen von Zinncchlorid und Zinncchlorür durch äquivalente Mengen Natronhydrat und durch einen Ueberschuss desselben.
- c. Die Wärmetönung bei der Reaction verschiedener Salze, wie Natriumsulphat, Chlorkalium u. s. w. auf Zinncchlorid, und
- d. Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Zinncchlorürs durch metallisches Zink.

a. Die Lösungswärme der Chloride.

6. Sowohl das wasserfreie als das krystallisierte Zinncchlorür zersetzen sich ziemlich leicht beim Auflösen in Wasser und die Lösung wird deshalb nicht ganz klar; die Zersetzung ist aber nur gering und übt deshalb einen nur

432 Theoretische Thermochemische Untersuchungen;
geringen Einfluss auf das Resultat. In den folgenden
Tafeln bezeichnet

- a das benutzte Gewicht Wasser in Grammen;
- p den Wasserwerth des Calorimeters in Grammen;
- β das Gewicht der benutzten Substanz in Grammen;
- R die Wärmetönung für ein Molekül;
- t_1 und t_2 die Temperatur des Wassers vor und nach
dem Versuche;
- T die Temperatur der Luft.

No.		a	p	β	T	t_1	t_2	R
877	{	800	8	26,15	160,9	160,800	160,860	+ 850
878	{	800	8	30,98	17,0	16,850	16,920	+ 345
879	{	448,5	5	28,12	18,4	19,175	17,710	- 5280
360	{	448,5	5	28,12	18,4	19,080	17,810	- 5298

Die Berechnung geschieht wie gewöhnlich nach der
Formel

$$R = (a + p) (t_2 - t_1) \frac{m}{\beta},$$

indem m das Molekulargewicht der Verbindung bezeichnet. Wie gewöhnlich löst sich auch hier die wasserfreie Verbindung mit Wärmeentwicklung, während die wasserhaltige Verbindung eine Wärmeabsorption zeigt. Die Wärmeentwicklung ist aber für das wasserfreie Chlorür sehr gering, besonders im Vergleich mit derjenigen des Chlors, nämlich

$$(\text{Sn Cl}_2 \cdot \text{Aq}) = + 850^\circ$$

$$(\text{Sn Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}, \text{Aq}) = 29920. \text{ Versuch No. 185 ff.}$$

7. In den Versuchen No. 825—826 wurde krystallisiertes Zinnochlorür in Wasser gelöst und die Wärmetönung — 5290° gefunden; da eine geringe Zersetzung dadurch eintritt, versuchte ich dieselbe Grösse durch Lösen des Salzes in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen und um dadurch zugleich eine etwaige Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf's Salz zu beobachten. Es wurde 1 Mol. $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1 Mol. $\text{HCl} + 300 \text{ H}_2\text{O}$ gelöst; die

Lösung wird völlig klar und es zeigt sich folgende Wärmetönung:

No.		a	p	β	T	t_1	t_2	R
881	(Sn Cl ₂ . 2 H ₂ O, HCl Aq.)	900	8	87,50	180,5	17,770	16,770	- 5450°

Es ist demnach die Wärmetönung beim Lösen des krystallisierten Zinnochlorürs in verdünnter Chlorwasserstoffsäure -5450°, während ich beim Lösen in Wasser eine Wärmetönung von -5290° beobachtete. Man darf wohl daraus schliessen, erstens, dass Chlorwasserstoffsäure ohne Wirkung auf die Zinnochlorürlösung ist, und zweitens, dass die Lösungswärme ohne merklichen Fehler als das Mittel beider Bestimmungen angenommen werden kann, d. h.

$$(Sn Cl^2 \cdot 2 H_2O, Aq) = - 5370^\circ$$

Berthelot fand einen etwas geringeren Werth, nämlich -5160°.

Aus den für die Lösungswärme des wasserfreien und des wasserhaltigen Chlorürs gefundenen Werthen resultirt die Wärmetönung bei der Verbindung des wasserfreien Chlorürs mit 2 Mol. Wasser, als

$$(Sn Cl^2, 2 H_2O) = 5720^\circ$$

Die Wärmeentwicklung, welche die Vereinigung des wasserfreien Zinnochlorürs mit Wasser begleitet, ist demnach nicht sehr bedeutend.

b. Wärmetönung der Zersetzung des Zinnochlorürs mittelst Natronhydrats.

8. Die hierher gehörigen Versuche haben den Zweck, das Verhalten des Zinnoxydulhydrats einerseits gegen Chlorwasserstoffsäure, anderseits gegen Natronhydrat zu untersuchen. Bekanntlich löst das Hydrat sich in beiden Flüssigkeiten, und es wurde in der ersten Versuchsreihe eine Lösung von Sn Cl₂ + 200 H₂O mit einer äquivalenten Menge der Lösung Na OH + 100 H₂O niedergeschlagen,

434 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

wodurch die Neutralisationswärme des Zinnoxydulhydrats für Chlorwasserstoffsäure resultirt, anderseits 1 Mol. der Lösung $HCl + SnCl_2 + 300H_2O$ mit 6 Mol. der Lösung $NaOH + 100H_2O$ versetzt, wodurch das Zinnoxydul sich im überschüssigen Natronhydrat löst, und es lässt sich aus der beobachteten Wärmetönung diejenige der Reaktion von Zinnoxydul auf Natronhydrat berechnen. Die Versuche sind in gewöhnlicher Art nach der Mischungsmethode ausgeführt; in der ersten Versuchsreihe wurde in jedem Versuche $\frac{1}{8}$ Mol. $SnCl_2$ und $\frac{1}{4}$ Mol. $NaOH$, in der letzten Versuchsreihe $\frac{1}{16}$ Mol. $SnCl_2$ II und $\frac{1}{3}$ Mol. $NaOH$ verwendet. Die Bedeutung der in den Tafeln benutzten Buchstaben sind die üblichen (vergl. dies Journal 12, 115).

($SnCl^2$ Aq, 2 $NaOH$ Aq)

No.	a	b	T	t _a	t _b	t _c	$\frac{1}{n}$	R
882	450	450	190,0	190,990	170,800	210,990	8	24704°
883	450	450	19,0	19,225	17,640	21,880	8	24786

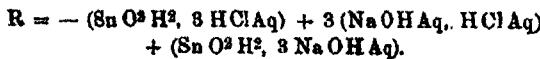
($SnCl^2$ H Aq, 6 $NaOH$ Aq)

884	800	600	18,5	18,110	18,650	20,842	$\frac{1}{16}$	88736
885	800	600	18,5	18,105	18,615	20,768	$\frac{1}{16}$	88952

Die Reaction ist in der ersten Versuchsreihe



und in der zweiten Versuchsreihe



Da die Neutralisationswärme für Natron und Chlorwasserstoffsäure 13745° beträgt, so erhalten wir folgende Werthe:

$$(SnO^2H^2, 2 HCl Aq) = 2770^\circ$$

$$(SnO^2H^2, 3 NaOH Aq) = 215.$$

d. h. die Wärmetönung, welche die Lösung von Zinnoxydulhydrat in verdünnter Chlorwasserstoffsäure begleitet, beträgt 2770° oder nur $\frac{1}{10}$ der

Neutralisationswärme einer äquivalenten Natronlösung; ferner die Wärmetonung beim Auflösen von Zinnoxydulhydrat in Natronlösung ist verschwindend klein, nur 215° .

Vergleichen wir hiermit die für das Zinnoxydhydrat gefundenen Werthe:

$$\begin{aligned} (\text{Sn O}^4 \text{H}^4, 4 \text{ HCl Aq}) &= 8110^{\circ} \\ (\text{Sn O}^4 \text{H}^4, 4 \text{ NaOH Aq}) &\approx 9560 \end{aligned} \quad \left. \right\} \text{ Versuch No. 125 ff.}$$

dann zeigt sich, dass sowohl das Oxydul als das Oxydhydrat des Zinns beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und in Natronlauge nur eine geringe Wärmemenge entwickeln, dass aber beim Oxydul die Chlorwasserstoffsäure, beim Oxyd das Natronhydrat die grösste Wärmemenge giebt, was auch damit im Einklang steht, dass man das Oxydul als Basis, das Oxyd als Säure betrachtet, obgleich der basische oder saure Charakter bei keiner dieser Oxyde scharf hervortritt.

d. Die Wärmetonung bei der Zersetzung des Zinnchlorürs mittelst metallischen Zinks.

9. Eine wässrige oder schwach saure Lösung von Zinnchlorür zersetzt sich leicht in der Kälte mittelst Zinks, indem das Zinn sich metallisch niederschlägt. Das Gewicht des ausgeschiedenen Zinns direct durch Wägung zu bestimmen, ist mit Schwierigkeiten verbunden; dagegen ist es leichter, die Quantität des gelösten Zinks zu bestimmen. Die Methode erlaubt keine sehr scharfe Bestimmung, aber auf nassem Wege lässt sie sich nicht leicht anders durchführen. Ich habe deshalb durch Ausführung einer grösseren Anzahl von Versuchen unter abgeänderten Verhältnissen einen wahrscheinlich genauen Mittelwerth zu bestimmen gesucht.

In den folgenden Tafeln bezeichnet m dasjenige Gewicht der Zinnlösung, das ein Mol. Sn Cl_2 enthält, A das benutzte Gewicht derselben, a den der Lösung entsprechenden Wasserwerth und n das Gewicht des gelösten Zinks. Die Berechnung geschieht nach der Formel

436 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

$$R = (a + p) (t_2 - t_1) \frac{65,0}{n}$$

indem 65 das Atomgewicht des Zinks ist.

(Sn Cl² Aq, Zn)

No.	m	A	a	p	n	T	t ₁	t ₂	R
886	7200	800	774,8	20	2,00	170,8	170,355	180,633	33010°
887	7200	800	774,8	20	1,40	17,8	17,112	18,020	38510
888	5825	1456	1400	26	4,38	19,6	18,900	20,325	30290
889	5825	1453	1400	26	5,11	19,2	18,812	20,195	38070

(Sn Cl² H Aq, Zn)

890	8450	800	740,8	20	4,145	17,9	18,620	19,180	30340
891	8450	800	740,8	20	4,48	17,8	18,610	19,220	26940
892	3555	1500	1892	26	9,81	18,5	17,185	20,480	30960
893	4700	1470	1400	26	8,98	18,0	18,485	19,710	33290

Die Resultate der einzelnen Versuche differiren etwas stark von einander; ich habe aber grössere Uebereinstimmung nicht erreichen können und nehme deshalb den Mittelwerth aller 8 Versuche, in welchen im Ganzen 40,26 Grm. Zink gelöst wurden, als den wahrscheinlichen Werth an; es wird demnach

$$(Zn, Cl², Aq) - (Sn, Cl², Aq) = 81700°.$$

Da nun nach meinen publicirten Untersuchungen No. 708 ff. das erste Glied 112840° beträgt, so wird die Bildungswärme des Zinnchlorurs in wässriger Lösung

$$(Sn, Cl², Aq) = 81140°.$$

Da ferner nach meinen Untersuchungen No. 574 ff.

$$(Sn Cl² Aq, Cl²) = 76020°$$

ist, so wird die Bildungswärme des Zinnchlorids in wässriger Lösung

$$(Sn, Cl¹, Aq) = 157160°$$

Aus diesen beiden Werthen berechnen sich nun in bekannter Art mit Hülfe der oben gefundenen Wärme-

tönungen für die Lösung der wasserfreien Chloride und der Neutralisationswärme der Oxyde, die Wärmetonungen der hierher gehörenden Reactionen; ich gebe sie unten tabellarisch zusammengestellt.

Zusammenstellung der Resultate.

10. Die Resultate beziehen sich alle auf Sn = 118, und gelten für die mittlere Temperatur, etwa 18°.

Wärmetonung beim Lösen der Verbindungen in Wasser.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Sn Cl ⁴ , Aq)	29920°	Wasserfreies Zinnchlorid.
(Sn Cl ⁴ K ² , Aq)	- 3380	Kaliumzinnchlorid.
(Sn Cl ² , Aq)	+ 350	Wasserfreies Zinnchlorür.
(Sn Cl ² , 2 H ² O, Aq)	- 5370	Krystall. wasserhaltiges Zinnchlorür.

Bildungswärme der Chloride und Oxyde des Zinns.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Sn, Cl ²)	80790°	Bildung der wasserfreien Chloride aus Metall und Chlorgas.
(Sn, Cl ⁴)	127240	
(Sn, O, H ² O)	68090	Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser.
(Sn, O ² , 2 H ² O)	133490	
(Sn Cl ² , 2 H ² O)	5720	Kryst. Zinnchlorürhydrat.
(Sn Cl ⁴ , 2 K Cl)	24160	Kryst. Kaliumzinnchlorid.

100

438 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:
Wärmetonung der Reactionen auf nassem Wege.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Sn O ² H ² , 2 HCl Aq)	2770°	Neutralisationswärme der Oxyde für Chlorwasserstoffsäure.
(Sn O ⁴ H ⁴ , 4 HCl Aq)	8110	
(Sn O ² H ² , 2 NaOH Aq)	215	Neutralisationswärme der Oxyde für Natronhydrat.
(Sn O ⁴ H ⁴ , 4 NaOH Aq)	9560	
(Sn, Cl ² , Aq)	81140	Wässrige Lösungen der Chloride aus Metall, Chlor und Wasser gebildet.
(Sn, Cl ⁴ , Aq)	157160	
(Sn Cl ⁴ Aq, 2 KCl Aq)	— 250	Reaction von Zinnchlorid auf Kaliumchlorid in wässriger Lösung.

11. Die Affinität des Zinns ist sowohl für Sauerstoff als für Chlor sehr gross, aber durchgehend grösser für den letzteren, als für den ersten Körper.

Die Bildung des Zinnoxydulhydrats aus Metall, Sauerstoff und Wasser wird von einer Wärmeentwicklung begleitet, die derjenigen gleich ist, welche die Bildung des Eisenoxydulhydrats und diejenige des Wassers begleitet. Es ist nämlich:

$$\begin{aligned} (\text{Sn}, \text{O}, \text{H}_2\text{O}) &= 68090^\circ \\ (\text{Fe}, \text{O}, \text{H}_2\text{O}) &= 68280 \\ (\text{H}_2, \text{O}) &= 68360. \end{aligned}$$

Der letzte Werth gilt für flüssiges Wasser. Wollte man die Bildungswärme des starren Wassers mit den anderen Grössen verglichen, so müsste die Zahl 68360 um 1440° vermehrt, aber zugleich um die Condensationswärme des Wasserstoffs vermindert werden. Die Affinität des Zinns zum Sauerstoff ist um 2410° grösser als diejenige des Cadmiums, dagegen um 14590° kleiner als diejenige des Zinks.

Die Affinität des Zinns zum Sauerstoff ist mit der Bildung des Oxyduls bei Weitem nicht befriedigt; ein

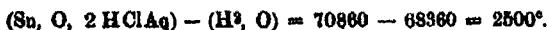
zweites Sauerstoffatom wird mit Begierde aufgenommen, indem die Oxydation des Oxydulhydrats zu Oxydhydrat eine Wärmeentwicklung von 65400° giebt; es ist nämlich



Die Affinität des Zinnoxyduls zum Sauerstoff ist grösser als diejenige des Eisenoxydulhydrats, indem 2 Mol. Eisenoxydulhydrat 1 Atom Sauerstoff unter einer Wärmeentwicklung von 54570° aufnehmen.

Schon oben habe ich mitgetheilt, dass die beiden Oxyde des Zinns keine grosse Affinität weder gegen Säuren noch gegen Basen zeigen; die Neutralisationswärme des Oxyduls gegen Chlorwasserstoffsäure beträgt nur 2770° und diejenige des Zinnoxyds gegen Natron nur 9580° .

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass das Zinn weder in schwach sauren noch alkalischen Flüssigkeiten das Wasser in merklichem Grade zersetzt; es ist z. B.

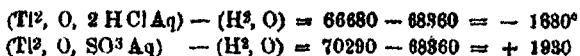


Die Reduction des Wassers durch Zinn und sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure würde demnach nur 2500° geben, und die Reaction ist deshalb äusserst schwach; die Wärmeentwicklung wächst aber mit der Concentration der Säure und damit auch die Schnelligkeit der Zersetzung.

Eben diese schwache Wirkung des Zinns auf die verdünnten Säuren ist die Ursache, weshalb das Zinn ein geeignetes Reductionsmittel für viele organische Körper ist; denn die Oxydation des Zinns geschieht dann auf Kosten des leichter als Wasser reducibilien organischen Körpers. Bei der Anwendung von Zink, Eisen und selbst von Cadmium wird die Oxydation stets gleichzeitig auf Kosten des Wassers geschehen, denn diesen Processen entsprechen bezugsweise 84200 , 21910 und 17610° (dies Journal 11, 429), während beim Zinn nur 2500° durch die Reduction des Wassers entwickelt werden. Wie scharf die Grenze der Wasserzersetzung von der Wärmetönung bestimmt wird, zeigt sich ebenfalls beim Thallium, welches

440 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

mit Schwefelsäure, nicht aber mit Chlorwasserstoffsaure die Wasserzerersetzung zeigt; es ist nämlich nach meinen publicirten Resultaten:



12. Die Bildungswärme des wasserfreien Zinnchlorürs ist derjenigen des Eisenchlorürs, des Quecksilberchlorürs und des Bleichlorids fast ganz gleich; es ist nämlich

$$(Sn, Cl^2) = 80790^\circ$$
$$(Fe, Cl^2) = 82050$$
$$(Hg^2, Cl^2) = 82550$$
$$(Pb, Cl^2) = 82770,$$

dagegen ist das Verhalten dieser Chlorverbindungen gegen Wasser höchst verschieden, indem die Wärmetönung beim Auflösen in Wasser für Zinnchlorür $+ 350^\circ$, für Eisenchlorür $+ 1790^\circ$ und für Bleichlorid $- 6800^\circ$ beträgt; für Quecksilberchlorür ist sie unbekannt.

Die drei erstgenannten Metalle haben eine höhere Chlorverbindung: $SnCl_4$, Fe_2Cl_6 und $HgCl_2$. Da ich die Bildungswärme dieser wasserfreien Verbindungen publicirt habe, so können wir die Zahlen mit einander vergleichen, es zeigt sich dann:

$$(Fe^3, Cl^6) = 192080 = 3 \cdot 64020^\circ$$
$$(Sn, Cl^4) = 127240 = 2 \cdot 63620$$
$$(Hg, Cl^2) = 63160 = 1 \cdot 63160.$$

Es verhält sich demnach die Bildungswärme dieser drei Verbindungen wie 3:2:1; aber die Anzahl der Chlormoleküle im Molekül verhalten sich ebenfalls wie 3:2:1, und es resultiert demnach, dass bei der Bildung von Eisen-, Zinn- und Quecksilberchlorid für gleiche Chlormenge eine gleich grosse Wärmeentwicklung stattfindet.

Die drei Metalle Eisen, Zinn und Quecksilber verhalten sich in thermischer Beziehung in ganz gleicher Weise gegen Chlor. Jedes dieser Metalle bildet zwei Verbindungen mit Chlor: die niederen Chlorverbindungen $FeCl_2$, $SnCl_2$ und Hg_2Cl_2 , entsprechen eben so wenig wie

die höheren Verbindungen, Fe_2Cl_6 , Sn Cl_4 und Hg Cl_2 , einer gemeinschaftlichen Formel; aber doch bilden sich die Chlorure dieser drei Metalle unter einer gleich grossen Wärmeentwicklung, die für jedes Molekül Chlor im Mittel 81800° beträgt, und ebenso ist die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Chloride dieser drei Metalle gleich gross für dieselbe Chlormenge, und zwar für jedes Molekül Chlor im Mittel 68600° .

Man darf daraus wohl schliessen, dass im Chlorid die Bindung der Chloratome von gleicher Art ist, und dass das Chlorid nicht aus Chlorür und Chlor zusammengesetzt ist.

13. Das Chlor tritt in diesen Chlorüren mit einer Wärmeentwicklung 81800° , in den Chloriden mit 68600° pro Molekül auf; nun ist aber die Differenz dieser beiden Werthe 18200° , eben dieselbe Grösse, die ich sehr oft als thermochemische Constante nachgewiesen habe. Ferner darf man nicht ausser Acht lassen, dass

$$\begin{aligned} 81800^\circ &= 9 \cdot 9089^\circ \\ 68600 &= 7 \cdot 9086 \end{aligned}$$

ist, und dass demnach auch die absolute Wärmeentwicklung des Chlors in den beiden Gruppen dieselbe Constante erkennen lässt, denn es ist $\frac{1}{2} \cdot 18200 = 9100$.

Es wäre interessant zu untersuchen, ob andere Metalle, die sich in mehreren Verhältnissen mit Chlor verbinden, ein ähnliches Verhalten zeigen; leider ist die Untersuchung bis jetzt nur für die beiden Chlorverbindungen des Kupfers durchgeführt. Die Wärmeentwicklung beträgt für's Chlorür 65750° und für's Chlorid 51630 (siehe Kupfer, dies Journ. 12, 285) für jedes Molekül Chlor: die absolute Wärmeentwicklung ist demnach bedeutend geringer als oben; nun aber verhält sich

$$\begin{aligned} 81800 : 68600 &= 1,286 : 1 \\ 65750 : 51630 &= 1,274 : 1, \end{aligned}$$

und es steht demnach die Wärmeentwicklung des Chlorids und des Chlorürs des Kupfers in dem-

selben Verhältniss wie diejenige der Chloride und Chlorfire des Zinn, Eisen und Quecksilber.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
November 1876.

Ueber Kresole und Kresotinsäuren;

von

Dr. Rudolf Ihle.

Auf Veranlassung des Prof. Kolbe habe ich versucht, analog der Darstellung der Salicylsäure, durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natronverbindungen der Kresole die Kresotinsäuren zu gewinnen.

Wenn der Process so glatt wie die Bereitung der Salicylsäure verlaufen sollte, so wäre ein Weg gefunden, sich ohne Schwierigkeiten in den Besitz grösserer Mengen von Kresotinsäure zu setzen. Hierdurch wäre dann die Möglichkeit gegeben, die in ihrer rationellen Zusammensetzung und in ihren Isomerieverhältnissen complicirten, bis jetzt aber noch wenig erforschten Kresotinsäuren einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Als Material habe ich zunächst das im Handel unter dem Namen „hochsiedendes Phenol“ oder „Kresylsäure“ leicht in grösseren Quantitäten zu beziehende Kresol gewählt, welches freilich durch beträchtliche Mengen von Naphtalin und Phenol verunreinigt ist.

Nach einigen vergeblichen Versuchen ist es mir gelungen, daraus ein reines Kresol zu gewinnen.

Ferner habe ich mir aus den ebenfalls in den Destillationsprodukten der Steinkohlen enthaltenen, käuflichen Toluidinen die entsprechenden Kresole dargestellt.

Darstellung des reinen Steinkohlentheer-Kresols und der Kresotinsäure.

Das Kresol nur durch fractionirte Destillation vom Naphtalin und Phenol zu trennen, ist nicht ausführbar. Ich war daher genöthigt, ein anderes Trennungsverfahren

ausfindig zu machen. Das Naphtalin, dessen Vorhandensein sich schon beim Lösen einer Probe der rohen Kresolsäure durch seinen intensiven Geruch zu erkennen giebt, ist bis jetzt nach Angaben von Duclos¹⁾ vom Kresol durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Zersetzen der Natronverbindungen mit Schwefelsäure getrennt worden.

Besser entfernt man es in folgender Weise. Das rohe Kresol wird in verdünnter Natronlauge gelöst, hierauf das ausgeschiedene Naphtalin abfiltrirt und aus dem Filtrat, worin noch Naphtalin in sein vertheiltem Zustand suspendirt ist, die letzten Spuren desselben durch Einleiten von Wasserdampf ausgetrieben.

Die Operation wird vortheilhaft in einer flachen eisernen Schale ausgeführt, da Porzellangefässse hierbei leicht zerspringen.

Sobald der Geruch nach Naphtalin verschwunden ist, dampft man die Lösung etwas ein und scheidet mit Salzsäure das jetzt nur noch Phenol enthaltende Kresol wieder ab. Letzteres erweist sich nunmehr vollständig frei von Naphtalin.

Schwieriger ist die Trennung des Phenols vom Kresol.

In der Erwartung, dass das Kresol mit schwächeren sauren Eigenschaften begabt sei, als das Phenol, habe ich versucht, sie durch Behandeln mit Basen zu trennen.

Einige mit verschiedenen Basen und unter verschiedenen Bedingungen angestellte Versuche haben ergeben: dass Natronlauge, selbst sehr verdünnt angewandt, sich nicht dazu eignet, dass aber die Trennung beider Körper durch wiederholtes Ausschütteln mit Barytwasser erzielt werden kann, welches Phenol viel leichter löst, als Kresol.

Zu einer grösseren Menge naphtalinfreier Kresolsäure setzt man das gleiche bis doppelte Volumen Barytwasser und schüttelt beide Flüssigkeiten tüchtig durch einander.

Nachdem sich das Öl zu Boden gesetzt hat, hebt man die überstehende Flüssigkeit ab und wiederholt den Prozess mit einer frischen Menge Barytlösung.

¹⁾ Jahresberichte 1859, S. 469, und Ann. Chem. Pharm. 119, 186.

444 Ihle: Ueber Kresole und Kresotinsäuren.

Zuletzt wird das Kresol durch Waschen mit destillirtem Wasser von dem noch anhaftenden Baryt befreit und der Destillation unterworfen.

Ich habe mir nach diesem Verfahren reichliche Mengen reinen Kresols dargestellt und erhielt aus roher Kreyslsäure, welche von Lowe aus England bezogen war und sich durch einen hohen Gehalt an Kresol auszeichnete, ein constant bei 203° siedendes Produkt, das erst in einem Kältegemisch zum Erstarren zu bringen war.

Die mit demselben ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,4613 Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3120 H₂O und 1,3137 CO₂.

II. 0,5088 Substanz lieferten 0,3420 H₂O und 1,4478 CO₂.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C,	84	77,78	77,67% C
H,	8	7,40	7,51 " H
O	16	14,82	—

Aus diesen Analysen geht zwar hervor, dass das Kresol frei von Phenol ist, nicht aber kann daraus geschlossen werden, dass man es nur mit einem Kresol und nicht mit einem Gemenge von Isomeren zu thun hat.

Der Schmelzpunkt der daraus erhaltenen Kresotinsäure deutet mit Sicherheit auf die Anwesenheit mehrerer Kresole hin.

Die Erwartung, dass analog der Scheidung des Phenols vom Kresol durch Schütteln mit Basen oder basisch reagirenden Körpern die isomeren Kresole getrennt werden könnten, hat sich leider nicht bestätigt, und ich habe mich daher genöthigt gesehen, das Kresolgemisch in die Kresotinsäuren überzuführen und diese von einander zu trennen.

Die Kresotinsäuren habe ich aus dem Kresolgemisch nach dem von Prof. Kolbe zur Gewinnung der Salicylsäure angegebenen Verfahren dargestellt. Als bemerkenswerth dabei hebe ich nur hervor, dass man bei der Darstellung des Kresolnatriums, welches man durch Eindampfen von 100 Theilen Kresol und 130 Theilen Natron-

lauge von 1,36 spec. Gewicht erhält, vorsichtig verfahren muss, da die Masse sich bei höherer Temperatur leicht dunkel färbt und zu zersetzen beginnt.

Das fertige Kresolnatrium gleicht dem Phenolnatrium fast vollständig, zieht nur mit noch grösserer Begierde Wasser an und darf daher bei seiner Verarbeitung nie längere Zeit der Luft ausgesetzt sein.

Der weitere Process verläuft glatt, die berechnete Menge Kresol geht in die Vorlage über und aus dem in Wasser gelösten Retortenrückstand scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein dicker Brei von Kresotinsäure aus. Die Bildung geringer Mengen schmieriger Produkte neben der Kresotinsäure ist nicht zu vermeilen und deutet auf eine grössere Unbeständigkeit der Kresolverbindungen, im Vergleich mit den entsprechenden des Phenols, hin.

Durch Umkristallisiren lässt sich die Säure leicht von diesen Körpern trennen, sie krystallisiert in farblosen, von der Salicylsäure dem Aeussern nach nicht zu unterscheidenden Nadeln.

Nach wiederholtem Umkristallisiren aus heissem Wasser habe ich dieselbe analysirt und lasse die hierbei erhaltenen Zahlen folgen:

I. 0,2670 Kresotinsäure mit CuO verbrannt gaben 0,1321 H₂O und 0,6187 CO₂.

II. 0,3362 Kresotinsäure gaben 0,1642 H₂O und 0,7800 CO₂.

	Berechnet.	Gefunden.	
C ₈	96	68,16	I.
H ₈	8	5,27	II.
O ₃	48	31,57	
		—	—

Aus diesen Zahlen folgt mit Sicherheit, dass die Kresotinsäure vollständig frei von Salicylsäure ist.

Der Schmelzpunkt jedoch schwankte noch zwischen weiten Temperaturgrenzen; bei 115° fing die Säure an zu schmelzen und bei 170° waren noch deutlich ungeschmolzene Theilchen zu erkennen. Die analysirte Säure war also ein Gemenge isomerer Kresotinsäuren.

Am nächsten liegt wohl der Gedanke, die Kresotin-

säuren durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze zu trennen. Leider eignen sich hierzu weder die Alkalosalze, welche wie die der Salicylsäure in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind und in Folge dessen nicht gut krystallisiert erhalten werden können, noch mehrere basische Salze, die in Wasser ganz unlöslich sind. Aber selbst bei den schwer löslichen neutralen Blei- und Kalksalzen gelangt man trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht zu dem gewünschten Ziele..

Da zur Reindarstellung vieler Säuren, z. B. der höheren Fettsäuren, die fractionirte Fällung mit Erfolg angewandt ist, so habe ich versucht, durch ein entsprechendes Verfahren das Kresotinsäuregemisch in seine Gemengtheile zu zerlegen.

Zu diesem Zweck wurde aus einer verdünnten Lösung des Kalk- oder Natronsalzes durch Salzsäure vorsichtig ein Theil — etwa das Drittel der Gesamtmenge — ausgefällt. Nach dem Abfiltriren wurde in gleicher Weise aus dem Filtrat ungefähr das zweite Drittel und endlich der Rest der noch an Basen gebundenen Kresotinsäure abgeschieden. Hierauf habe ich nach dem Umkrystallisiren die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen bestimmt, wobei sich ergab, dass die Säure der ersten Fraction bei circa 172° , die der letzten bei circa 115° schmolz, während der Schmelzpunkt der mittleren noch zwischen 115° bis 172° schwankte.

Durch Wiederholen dieses Proesses gelingt es, aus der ersten Fraction eine bei 173° constant schmelzende Säure zu erhalten, die wahrscheinlich identisch ist mit derjenigen, welche Engelhardt und Latschinoff¹⁾ aus ihrem Metakresol (erhalten aus Thymol durch Einwirkung von Phosphorsäure-Anhydrid) zuerst dargestellt und als γ -Kresotinsäure bezeichnet haben.

Schwieriger ist es, aus der letzten Fraction eine constant schmelzende Säure abzuscheiden. Selbst nach mehrfach wiederholter fractionirter Fällung schwankt der

¹⁾ Jahresberichte 1869, S. 451 und 575.

Schmelzpunkt noch zwischen 115°—120°. Auch diese Kresotinsäure haben beide Forscher¹⁾ aus ihrem Orthokresol (erhalten durch Schmelzen von orthotoluolsulfosaurem Kali mit Kali) dargestellt und β -Kresotinsäure genannt.

Diese Kresotinsäure, deren Schmelzpunkt nur wenig höher liegt als der Siedepunkt des Wassers, zeigt im hohen Grade die Eigenschaft, unter kochendem Wasser zu schmelzen; ferner trübt sich eine heiße gesättigte wässrige Lösung derselben milchig, bevor die Säure selbst auskristallisiert.

Beide Eigenschaften sind an der bei 173° schmelzenden Kresotinsäure nicht zu beobachten.

In ihrem Aussehen, ihrer Löslichkeit in Wasser und in Chloroform, wie ihren Verbindungen sind beide Kresotinsäuren der Salicylsäure außerordentlich ähnlich.

Aus den Kresotinsäuren lassen sich durch Erhitzen ihrer neutralen Salze die Kresole gewinnen. Von einer genaueren Untersuchung der so gewonnenen Kresole musste jedoch aus Mangel an genügendem Material abgesehen werden.

Darstellung der Kresole aus den Toluidinen.

Die Darstellung der Kresole aus den toluolsulfosauren Salzen durch Schmelzen mit Kali ist nicht nur sehr langwierig, sondern auch die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig. Ich habe daher den anderen Weg: Ueberführung der Toluidine in die Kresole mittelst salpetriger Säure gewählt.

Die hierbei erlangten Resultate sind sehr befriedigend ausgefallen und ich kann die unten näher beschriebene Darstellungsmethode durchaus empfehlen.

Was die Toluidine, welche ich aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen habe, anbelangt, so erwies sich das feste, sogenannte Paratoluidin, in der

¹⁾ Jahresberichte 1869, S. 447 und 575.

vorgeschriebenen Weise mit Chlorkalk geprüft, als vollständig rein. Bei Ausführung der Prüfung¹⁾ setzt man zu einer ätherischen Lösung der Basen das gleiche bis doppelte Volumen Wasser und fügt sodann einige Tropfen einer wässrigen Chlorkalklösung hinzu. Bei Gegenwart von Orthotoluidin färbt sich nach dem Abheben und Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure die ätherische Lösung intensiv violett.

Das käufliche flüssige, sogenannte Orthotoluidin enthält dagegen noch beträchtliche Mengen festen Toluidins ausgelöst. Es handelte sich daher für mich zunächst darum, ein Trennungsverfahren für die Toluidine ausfindig zu machen, welches gestattet, mit einem Male grössere Mengen von reinem Orthotoluidin zu gewinnen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich die verschiedenen Trennungsmethoden der Toluidine einer Prüfung unterworfen und bin hierbei zu folgendem Resultat gelangt.

Die von Rosenstiehl zuerst angegebene Methode, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der oxalsauren Salze in Aether beruht, ist nur für ganz kleine Mengen anwendbar, da man für grössere Quantitäten beträchtliche Massen von Aether nöthig hat.

Ein anderes von Merz und Weith²⁾ angegebenes Verfahren gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Acetverbindungen in verdünnter Essigsäure. Auch dieses ist nur im kleinen Maaßtabe ausführbar, da man bei Verarbeitung grösserer Mengen ein im Laboratorium kaum zu bewältigendes Flüssigkeitsvolumen erhält.

Die dritte von Wroblevsky³⁾ empfohlene Methode beruht auf der fractionirten Destillation der Acetverbindungen. Wenn man auch nach diesem Verfahren eine Trennung grösserer Mengen Toluidin bewirken kann, so ist dasselbe doch sehr umständlich und zeitraubend, da

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 180, und Zeitschrift für Chemie 1868, S. 666.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie 1869, S. 699, und Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 438.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 161.

man die Toluidine erst in die Acetverbindungen durch anhaltendes Kochen mit Eisessig übersführen muss, um sie nach beendigter Destillation wieder zu zersetzen. Letztere Operation ist durchaus nicht so einfach, da man die Acetverbindungen, um sie zu zersetzen, erst in die schwefelsauren Salze verwandeln muss, aus denen man dann die Toluidine mit Natronlauge abscheiden kann.

Durch eine Notiz in Bolley's Technologie¹⁾ veranlasst, habe ich endlich die Basen durch fractionirte Fällung mittelst Oxalsäure in ätherischer Lösung zu trennen versucht. Wenn man zu einer Lösung der Toluidine in alkoholfreiem Aether eine ätherische Oxalsäurelösung setzt, so bildet sich das in Aether fast unlösliche oxalsaure Paratoluidin zuerst und fällt als weisser voluminöser Niederschlag aus. Diese Verhältnisse sind von Rosenstiehl²⁾ erforscht worden.

Schwierig ist bei diesem Trennungsverfahren nur, den Punkt zu bestimmen, wo alles Paratoluidin ausgefällt ist, da man sich leider durch keine einfache zuverlässige Reaction von der Reinheit des gelöst bleibenden Orthotoluidins überzeugen kann.

Als Kriterium hierfür hat mir der Schmelzpunkt des Acettoluids gedient.

Das Paracettoluid schmilzt bei 145°.

„ Orthoacettoluid „ „ 106°.

Eine kleine Probe des Toluidins wird zu dem Zweck mit Acetylchlorid versetzt; die gebildete Acetverbindung aus Wasser umkristallisiert und nach dem Trocknen der Schmelzpunkt bestimmt. Ist so die Reinheit des Orthotoluidins erwiesen, so wird die ätherische Lösung von dem Niederschlag abfiltrirt, der Aether verdunstet und das Toluidin destillirt.

Man kann sich auf diese Weise in kurzer Zeit beträchtliche Mengen von reinem flüssigem Toluidin verschaffen. --

1) Bolley's Technologie Band 5, 52v.

2) Jahresberichte 1872, S. 922, u Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 588.

450 Ihle: Ueber Kresole und Kresotinsäuren.

Die Ueberführung der Toluidine in die entsprechenden Kresole geschah anfangs nach der von P. Gries für die Darstellung des schwefelsauren Diazoobenzols¹⁾ gegebenen Vorschrift. Das salpetersaure Salz wird zu dem Zweck mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und in mehrere Bechergläser vertheilt, in welche der Reihe nach so lange salpetrige Säure eingeleitet wird, bis sich die Masse verflüssigt hat und die salpetrige Säure nicht mehr absorbirt wird.

Dabei muss sorgsam darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht über 30° steigt, deshalb werden die Gläser am besten in eine Kältemischung gestellt.

Die erhaltene Lösung des salpetersauren Diazotoluols wird sodann mit Schwefelsäure, die vorher mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, versetzt und dazu die dreifache Menge absoluten Alkohols gefügt. Auf Zusatz von genügend viel Aether scheiden sich die schwefelsauren Diazoverbindungen in schönen Krystallen aus. Nach dem Abgiessen oder Abfiltriren der überstehenden Flüssigkeiten werden die Diazoverbindungen in Wasser gelöst und im Wasserbad längere Zeit erhitzt. Die Zersetzung verläuft glatt, unter lebhafter Stickgasentwicklung scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Oelschicht ab.

Das Oel wird abgehoben, die überstehende Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Kresol der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei Verarbeitung des festen Toluidins erhielt ich aus 400 Grm. nahezu 200 Grm. constant bei 198°—199° siedendes, schwach gelb gefärbtes Kresol. Die Ausbeute beläuft sich also, da Toluidin und Kresol ein nahezu gleiches Atomgewicht haben, auf 50%. Neben anderen Angaben von Körner²⁾ und Fuchs³⁾, welche nur 20% er-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 47.

²⁾ Jahresberichte 1867, S. 682.

³⁾ Jahresberichte 1869, S. 459, und Ber. Berl. chem. Ges. 1869.

halten haben, kann dieses Resultat wohl günstig genannt werden.

Weniger vortheilhaft gestaltete sich die Ausbeute bei Verarbeitung des flüssigen Toluidins. Die Ursache hiervon mag die hohe Sommertemperatur gewesen sein, welche während der Darstellung dieses Kresols herrschte. Das feste Toluidin war in einer kälteren Jahreszeit verarbeitet worden.

Aus 400 Grm. flüssigen Toluidins erhielt ich nur 80 bis 90 Grm. (entsprechend 22 %) constant bei 188° siedendes Kresol.

Kekulé, welcher 1874 zuerst das Orthokresol auf diesem Wege rein darstellte, hat darüber nur eine kurze Notiz¹⁾ veröffentlicht. Es existiren in Folge dessen noch keine Angaben über die Ausbeute bei Verarbeitung der Orthoverbindungen.

Wenn man nach diesem Verfahren auch ohne allzu grosse Schwierigkeiten sich diese beiden Kresole darstellen kann, so hat dasselbe doch manche Uebelstände. Einmal ist der Verbrauch an Alkohol und Aether, wenn man auch letzteren zum Theil wieder gewinnt, ein enormer; sodann wird die Ausbeute durch die grosse Zersetlichkeit der Diazoverbindungen, besonders im Sommer, stark beeinträchtigt, und endlich ist das Arbeiten mit der salpetrigen Säure sehr lästig und der Gesundheit nachtheilig.

Alle diese Missstände werden bei folgendem Verfahren vermieden und dasselbe verdient in jeder Beziehung den Vorzug.

In einer im vorigen Jahre von Victor Meyer¹ und Ambühl²⁾ veröffentlichten Abhandlung über Azoverbindungen weist Ersterer in einer Randbemerkung darauf hin, dass man durch Kochen von 1 Molekül Amin mit 1 Molekül Schwefelsäure und 1 Molekül salpetrigsaurem Kali direct die Amine in die Phenole überführen könne.

Diese Methode lässt sich mit Erfolg auf die Darstel-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 1006.

²⁾ Dasselbst 1875, S. 1074.

452 Ihle: Ueber Kresole und Kresotinsäuren.

lung der Kresole aus den Toluidinen anwenden, wie folgende Versuche zeigen.

20 Grm. flüssigen Toluidins wurden mit 35,5 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,45 vermischt, das gebildete Salz in Wasser gelöst und sodann in der Kälte eine Lösung von 16 — 17 Grm. salpetrigsaurem Kali hinzugefügt.

Diese Zahlen entsprechen:

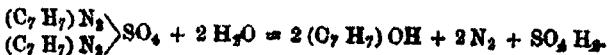
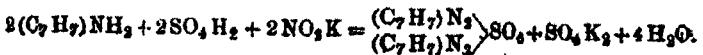
1 Mol. Toluidin : 1 Mol. Schwefels. : 1 Mol. salpetrigs. Kali.

Die Flüssigkeit wurde hierauf zum Sieden erhitzt, wobei der Process nach Wunsch verlief. Unter lebhafter Stickgasentwicklung schied sich das Kresol theils an der Oberfläche, theils am Boden des Gefäßes ab.

Nach dem Erkalten und Ausschütteln mit Aether wurde der ätherische Auszug der Destillation unterworfen.

Ich erhielt 14 Grm. reines Kresol (bei 188° siedend) entsprechend 70% Ausbente.

Der dabei stattfindende chemische Process kann durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:



Bei einem zweiten Versuch habe ich das salpetrigsaure Kali direct in die erhitzte Lösung des schwefelsauren Toluidins einfließen lassen. Obwohl auch hier die Reaction anscheinend glatt verlief, so hatten sich doch viel schmierige Produkte gebildet und blieb die Ausbeute an Kresol (55%) weit hinter der des ersten Versuchs zurück.

Ein dritter mit dem festen Toluidin angestellter Versuch ergab etwa 75% Kresol.

Könnte man die Bildung harziger Produkte, die besonders in concentrirten Lösungen und bei den Orthoverbindungen in höherem Grade als bei denen der Parareihe stattfindet, vermeiden, so würde man gewiss eine der Berechnung vollständig entsprechende Ausbeute erhalten.

Bei Ausführung dieses Verfahrens in grösserem Maass-

stabe wird sich das Resultat wahrscheinlich auch günstiger herausstellen.

Jedenfalls ist man aber durch diese Methode in den Stand gesetzt, sich in kurzer Zeit — der Process nimmt höchstens 2 Stunden in Anspruch — und ohne grösseren Aufwand — da man Alkohol und Aether zur Abscheidung der Diazoverbindungen nicht nötig hat — reichliche Mengen beider Kresole zu verschaffen.

Den Schmelzpunkt des dem festen Toluidin entsprechenden sogenannten Parakresols habe ich mit anderen Angaben übereinstimmend bei 36° — 37° gefunden; den Siedepunkt bei 198° .

In zolllangen, schön ausgebildeten Prismen wird es erhalten, wenn man eine grössere Menge etwas Feuchtigkeit enthaltendes Kresol an einen kalten Ort stellt. Die Feuchtigkeit verhindert das Kresol, plötzlich und vollständig zu erstarren.

Ferner besitzt dieses Kresol einen eigenthümlichen, nicht gerade unangenehmen Geruch, der in Lehrbüchern als an faulen Harn erinnernd bezeichnet ist.

Die mit demselben ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3810 Kresol gaben mit CaO verbrannt 0,2463 H₂O und 1,0812 CO₂.

II. 0,4098 Kresol lieferten 0,2741 H₂O und 1,1652 CO₂.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₇	84	77,78	77,90 % C
H ₈	8	7,40	7,59 „ H
O	16	14,82	—

Das dem flüssigen Toluidin entsprechende Kresol, welches als Orthokresol zu bezeichnen ist, stellt eine unangenehm riechende Flüssigkeit dar, die in der Kälte erstarrt. Das fest gewordene Kresol schmilzt wieder bei circa 30° . Der Siedepunkt desselben liegt bei 188° .

Eine damit ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3886 Kresol gaben 0,2257 H₂O und 0,9655 CO₂.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	84	77,78
H ₈	8	7,40
O	16	14,82

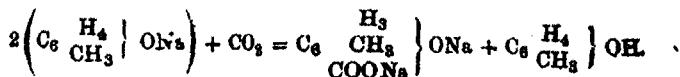
Darstellung der Kresotinsäuren aus diesen Kresolen.

Das Parakresolnatrium, welches man durch Eindampfen äquivalenter Mengen Parakresol und Natronlauge erhält, zeichnet sich vortheilhaft vor dem Phenolnatrium und der Natronverbindung des Steinkohlentheerkresols dadurch aus, dass es fast nicht hygroskopisch ist.

Beim Eindampfen seiner Lösung wird die Masse zuerst teigartig und sogar fest, schmilzt aber bei gesteigerter Temperatur wieder zu einer gelblich-grünen, zähen Flüssigkeit, die beim Erhitzen zu einem harten Körper erstarrt, der nach dem Zerreissen ein fast weisses Pulver darstellt.

Das Erhitzen unter Einwirkung der Koblenzsäure bietet keine Schwierigkeiten dar. Am besten erhitzt man zunächst das Kresolnatrium im Wasserstoffstrom auf circa 250°, um alle Feuchtigkeit, die bei Bildung der Säure hinderlich ist, auszutreiben. Sodann lässt man die Temperatur bis auf 180° sinken und beginnt Kohlenzsäure einzuleiten.

Der Process verläuft wie bei der Darstellung der Salicylsäure nach folgender Gleichung:



Die nach dieser Gleichung berechnete Menge Kresol geht rasch und farblos in die Vorlage über. Aus dem Retorteninhalt wird nach dem Lösen in Wasser durch Salzsäure Kresotinsäure in beträchtlicher Menge abgeschieden, die sich durch Umkristallisiren schneeweiss erhalten lässt.

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 148°. In Lehrbüchern findet man angegeben, dass diese als *α*-Kresotinsäure bezeichnete Säure zwischen 147°—150° schmilzt.

Im Uebrigen gleicht auch diese Säure der Salicylsäure fast vollständig, sie besitzt dieselbe Krystallform, ist löslich in Chloroform und ihre Salze sind den entsprechenden der Salicylsäure ausserordentlich ähnlich.

Eine mit derselben ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

0,4687 Kresotinsäure gaben 0,2255 H₂O und 1,0855 CO₂.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₈	96	68,16
H ₈	8	5,27
O ₃	48	31,57

Da die Aether dieser Kresotinsäure noch nicht bekannt sind, so habe ich den Methyl- und Aethyläther derselben dargestellt.

Der Aethyläther, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Kresotinsäurelösung, ist dem Aeussern nach nicht von dem Salicylsäureäther zu unterscheiden. Er ist eine farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, sonst aber nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Die damit ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3035 Aether lieferten 0,1889 H₂O und 0,7401 CO₂.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₀	120	68,46
H ₁₂	12	6,68
O ₃	48	26,66

Den Methyläther habe ich durch anhaltendes Kochen von 1 Theil Kresotinsäure, 1 Th. conc. Schwefelsäure und 2 Theilen Methylalkohol erhalten.¹⁾ Er ist mit Wasserdämpfen destillirbar und dem Geruch nach von dem Gaultheriaöl nicht zu unterscheiden.

Die Analyse dieses Aethers ergab folgende Zahlen:

0,8928 Aether gaben 0,2166 H₂O und 0,9363 CO₂.

1) Das Aetherificationsverfahren mit Schwefelsäure verdient den Vorzug, da sich mit Salzsäure nur ein Theil der angewandten Kresotinsäure in Aether überführen lässt.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₉	108	65,06
H ₁₀	10	6,03
O ₃	48	28,91

Durch Behandeln mit Alkalien werden die Aether leicht verseift und die aus denselben wiedergewonnene Säure zeigt mit obiger Angabe übereinstimmend den Schmelzpunkt 148°.

Die Natronverbindung des Orthokresols habe ich in der oft erwähnten Weise durch Eindampfen äquivalenter Mengen von Kresol und Natronlauge dargestellt. Vom Parakresolnatrium verschieden, ist sie nach dem scharfen Trocknen und Pulverisiren ein grünlich gefärbter, im hohen Grade hygroskopischer Körper, der an der Luft in kurzer Zeit zu einer braunen schmierigen Flüssigkeit zerfliesst. Die Darstellung der Kresotinsäure muss unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregel, welche bei der α -Kresotinsäure angegeben ist, ausgeführt werden. Die Ausbeute ist eine zufriedenstellende. Ich gewann nach dem Umkrystallisiren eine reichliche Menge farbloser Kresotinsäure, die in ihren äusseren Eigenschaften ebenfalls der Salicylsäure täuschend ähnlich ist.

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 159°—160°. Nach Angaben von Kekulé¹⁾ liegt derselbe bei 163° und bezeichnet er diese Säure als die wirklich reine Ortho-(β) Kresotinsäure.

Die mit derselben ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

0,5593 Kresotinsäure lieferten 0,1725 H₂O und 0,8314 CO₂.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₉	96	63,16
H ₉	8	5,27
O ₃	48	31,57

Der Methyläther dieser Säure, den ich durch Kochen derselben mit Methylätherschwefelsäure erhalten habe, gleicht dem Methyläther der bei 148° schmelzenden

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 1006.

α -Kresotinsäure und dem der Salicylsäure vollkommen. Die aus demselben wiedergewonnene Säure schmilzt ebenfalls bei 159°.

Verhalten der Kaliumverbindungen der Kresole und Kresotinsäuren.

Da die Kresotinsäuren in ihrem Ansehen, ihrem Verhalten — alle geben mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung wie die Salicylsäure, und sind wie diese leicht löslich in Chloroform —, ihren Verbindungen — Salzen und Aethern — der Salicylsäure zum Verwechseln ähnlich sind, keine Eigenschaft aber mit den Isomeren der Salicylsäure, der Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure theilen, so liegt es nahe, die Kresotinsäuren als Derivate resp. Homologe der Salicylsäure aufzufassen.

Man kann die Paraoxybenzoësäure erhalten durch Behandlung von Phenol mit Kalium und Kohlensäure, oder durch Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäuregas oder durch Erhitzen von salicylsaurem Kali auf 220°.

In der Hoffnung, dass sich in gleicher Weise mittelst Kalium eine molekulare Umlagerung der Kresotinsäuren in Homologe der Paraoxybenzoësäure bewirken lassen werde, habe ich mit den Kresolen und Kresotinsäuren Versuche angestellt, von denen ich, wenn auch das Resultat nicht nach Wunsch ausgefallen ist, doch einige mittheilen will.

Da durch mehrere von Prof. Kolbe veröffentlichte und von mir auf seine Veranlassung ausgeführte Versuche¹⁾ nachgewiesen worden ist, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Kalium und Kohlensäure auf Phenol bei ungefähr 220° keine Salicylsäure, sondern nur Paraoxybenzoësäure gebildet wird, so habe ich in erster Linie versucht, auf gleichem Wege aus den Kresolen die Homoparaoxybenzoësäuren darzustellen.

Bei Ausführung dieser Versuche machten sich jedoch

¹⁾ Diss Journ. [2] 10, 10t.

Uebelstände geltend, die mich veranlassten, bald von dieser Methode abzusehen.

Einmal ist die Einwirkung des Kaliums auf das erhitzte Kresol so heftig, dass letzteres partiell zersetzt wird, und sodann kann die Kohlensäure auf das geschmolzene Kresolkalium nur oberflächlich einwirken, was die Ausbeute natürlich stark beeinträchtigt.

Der Versuch selbst wurde so ausgeführt, wie an oben citirter Stelle angegeben ist.

Nachdem das überschüssige Kresol abdestillirt war, wurde der in Wasser gelöste Retortenrückstand mit Salzsäure versetzt. Reichliche Mengen von Oel schieden sich ab, welches durch anhaltendes Kochen verjagt wurde. Aus der Lösung krystallisierte hierauf eine Säure, die eher der Salicylsäure als der Paraoxybenzoësäure glich. Sie war löslich in Chloroform und zeigte mit Eisenchlorid die für Salicylsäure und die Kresotinsäuren charakteristische violette Färbung.

Um mir über dieses Resultat genügende Aufklärung zu verschaffen, habe ich obigen Versuch in grösserem Maaßtabe wiederholen wollen.

Da aber die Ausbeute auf beschriebenem Wege sehr gering ist, so versuchte ich, analog dem neuen Darstellungsverfahren der Salicylsäure, Kresolkalium aus Kresol und Kalilauge darzustellen und dieses dann im Kohlensäurestrom zu erhitzen.

Die zunächst mit dem Steinkohlentheerkresol angestellten Versuche missglückten, da sich das gebildete Kresolkalium beim Eindampfen an der Luft zersetzt.

Aus dem Parakresol dagegen kann auf diese Weise die Kaliumverbindung gewonnen werden, sie ist wie das Parakresolnatrium, nicht hygroskopisch und stabil.

Um das Steinkohlentheerkresolkalium darzustellen, muss man folgendermaassen verfahren: Eine gewogene Menge Kresol wird in ein Kölbchen gebracht, das einerseits durch ein Gasleitungsrohr mit einem Wasserstoffapparat, anderseits mit einem Rückflusskühler verbunden ist. Der Wasserstoff soll das erhitze Kresol-

kalium vor dem Zersetzen schützen. Nachdem die Luft ausgetrieben ist, wird die berechnete Menge Kalium eingesetzt, und wenn die anfangs lebhafte Reaction zu Ende geht, das Kölbechen so lange erhitzt, bis alles Kalium verschwunden ist. Nach dem Erkalten stellt das Kresotkalium eine glasige, amorphe Masse dar, die nur durch Zerschlagen des Gefäßes aus demselben entfernt werden kann.

Das Zerstossen derselben muss sehr rasch geschehen, da sie an der Luft bald eine schmierige Beschaffenheit annimmt.

Das Resultat dieser Versuche war, was die Ausbeute anbelangt, ein recht günstiges, da die Kohlensäure leicht auf das ihr im fein vertheilten Zustand dargebotene Kresotkalium einwirken konnte.

Sowohl aus dem Steinkohlentheerkresol als auch aus dem Parakresol erhielt ich auf diese Weise nur Kresotinsäure, die durch Aussehen, Löslichkeit in Chloroform, Schmelzpunkt und Eisenreaction als solche erkannt wurde.

Durch die von Dr. Ost aufgefundene Reaction¹⁾: dass sich 2 Moleküle neutrales salicylsatures Kali beim Erhitzen spalten in 1 Molekül basisch paraoxybenzoësaures Kali, 1 Molekül Phenol und 1 Molekül Kohlensäure, ist noch eine dritte Möglichkeit gegeben, die Homoparaoxybenzoësäuren darzustellen.

Durch einfaches Erhitzen der Kalisalze der Kresotinsäuren kann voraussichtlich ermittelt werden, ob eine molekulare Umlagerung der Kresotinsäuren in Homoparaoxybenzoësäuren stattfindet, oder, wenn dies nicht der Fall sein sollte, ob eine Kresotinsäure in eine andere umgewandelt wird.

Der hierbei stattfindende chemische Prozess lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 392.

Die beiden Fragen sind durch folgende Versuche beantwortet:

Versuch I. 25,11 Grm. kresotinsaures Kali¹⁾) wurden im Kohlensäurestrom längere Zeit auf 250° erhitzt. Die zu diesem und dem folgenden Versuch angewandte Kresotinsäure war aus dem Steinkohlentheerkresol gewonnen und noch ein Gemenge von beiden isomeren (β und γ) Kresotinsäuren.

Bei 220° ging die Salzmasse an sich aufzublähen und war bei 240° fast vollkommen geschmolzen, während bei gleicher Behandlung salicylsaures Kali äußerlich unverändert bleibt. Ferner ging trotz anhaltenden Erhitzens nicht die für obige Gleichung berechnete Menge Kresol über.

Statt 7,18 Grm. destillirten nur 5,21 Grm. ab.

Versuch II wurde wie der vorige angestellt, nur mit dem Unterschied, dass das Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde.

Statt 4,6 Grm. gingen hier 3,4 Grm. Kresol über.

Schon aus diesen Beobachtungen kann auf einen anderen Verlauf des Prozesses, als beim Erhitzen des salicylsauren Kalis geschlossen werden.

Aus dem im Wasser gelösten Retorteninhalt scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure eine Säure ab, die man auf den ersten Blick als Kresotinsäure erkennt.

Nach dem Trocknen ist sie bis auf einen kleinen Rest, der aus Verunreinigungen zu bestehen scheint, löslich in Chloroform, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und ihre Zusammensetzung stimmt, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist, mit der der Kresotinsäuren überein.

I. 0,4048 Kresotinsäure gaben 0,1987 H₂O und 0,9889 CO₂.

II. 0,4766 " " 0,2340 " " 1,1027 "

¹⁾ Zur Darstellung desselben wird Kresotinsäure mit kohlensaurem Kali neutralisiert, die Lösung zur Trockne gedampft und die Masse gepulvert.

	Berechnet.	I.	gefunden.	II.
C ₈	68,18 %	62,93 %	C	69,10 % C
H ₈	5,27 "	5,45 "	H	5,45 " H
O ₃	31,57 "	-	-	-

Versuch III. Eine gewogene Menge Kalisalz der bei 173° schmelzenden γ -Kresotinsäure (durch fractionirte Fällung rein erhalten) wurde unter denselben Bedingungen, wie beim ersten Versuch erhitzt. Die nach Beendigung der Operation wiedergewonnene Säure war unveränderte γ -Kresotinsäure mit dem Schmelzpunkt von circa 172°.

Versuch IV. Hierzu wurde das Kalisalz der bei 115°—120° schmelzenden β -Kresotinsäure genommen.

Die wiedergewonnene Säure schmolz bei circa 120°.

In beiden Fällen war mithin die Kresotinsäure, die zu dem betreffenden Versuch verwandt war, unverändert geblieben.

Versuch V. Eine bestimmte Menge Kalisalz der bei 148° schmelzenden α -Kresotinsäure (aus dem Parakresol erhalten) wurde auf 250° erhitzt.

Das hierbei übergehende Kresol erwies sich als Parakresol (Schmelzpunkt 36°). Der Retorteninhalt blieb äusserlich unverändert. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich nach dem Lösen derselben in Wasser eine Säure ab, die an der nadelförmigen Krystallform, der violetten Eisen-reaction und an dem Schmelzpunkt 148° als unveränderte α -Kresotinsäure erkannt wurde.

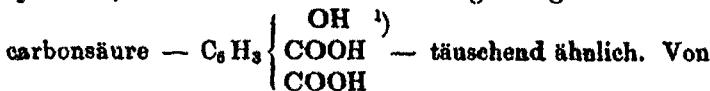
Versuch VI. Auffallend anders verhielt sich die bei 159° schmelzende (Ortho)-Kresotinsäure (aus dem dem flüssigen Toluidin entsprechenden, bei 188° siedenden Orthokresol dargestellt). Das Kalisalz derselben wurde sowohl im Kohlensäure- als auch im Wasserstoffstrom erhitzt; in beiden Fällen ging nahezu die berechnete Menge Kresol in die Vorlage über.

Die aus dem Rückstand abgeschiedene Säure war augenscheinlich von der angewandten verschieden. Beim Behandeln mit kaltem Chloroform gingen nur geringe

Mengen in Lösung; von heissem Chloroform dagegen wurde ein grosser Theil derselben ausgezogen, was mit Hilfe eines neuen von Dr. Drechsel construirten Extractionsapparats ohne Schwierigkeiten ausgeführt wurde.

Der in Chloroform unlösliche Theil gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung, während die in Lösung gegangene Säure keine Reaction mit Eisenchlorid zeigte.

Erstere ist, wofür Krystallform, schwere Löslichkeit in Wasser und ihr höher als 270° gelegener Schmelzpunkt sprechen, der von Dr. Ost neuerdings dargestellten Di-



einer näheren Untersuchung musste jedoch aus Mangel an Material abgesehen werden.

Die in Chloroform lösliche Säure habe ich anfangs für eine Homologe der Paraoxybenzoësäure gehalten, sie war, wie die Paraoxybenzoësäure, ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisierte in schlecht ausgebildeten Krystallaggregaten, die eher der Paraoxybenzoësäure als der Salicylsäure ähnlich waren.

Aber die mit derselben ausgeführten Analysen stimmten nicht mit der Zusammensetzung der Homoparaoxybenzoësäure überein.

Die Homoparaoxybenzoësäure verlangt:

63,16 % C und 5,27 % H.

Die erste Analyse ergab:

61,19 % C und 5,89 % H.

Die zweite Analyse ergab:

61,95 % C und 5,21 % H.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich vielmehr, dass ich kein reines Produkt, sondern ein Gemenge unter den Händen hatte. Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, daraus eine reine Säure abzuscheiden. Wahrscheinlich entstehen bei dieser Reaction mehrbasische Säuren.

¹⁾ Dies Journ. [2] 14, 93 ff.

Die Ergebnisse meiner Arbeit sind folgende:

In erster Linie ist es gelungen, durch mannichfache Vervollkommnungen der früheren Methoden, sowohl die in den Steinkohlentheerölen vorkommenden, als auch die den Toluidinen entsprechenden Kresole in grösseren Mengen rein darzustellen. Sodann ist gezeigt worden, dass sich zur Ueberführung der Kresole in die Kresotinsäuren das neue von Prof. Kolbe für die Gewinnung der Salicylsäure angegebene Verfahren mit gleichem Erfolge anwenden lässt. Hierdurch wird es möglich, die Kresotinsäuren in grösseren Mengen darzustellen und näher zu untersuchen.

Aus dem Steinkohlentheerkresol erhält man ein Ge-
menge von zwei Kresotinsäuren, die durch fractionirte
Fällung von einander getrennt werden können.

Die eine hat den Schmelzpunkt 173° , der der anderen liegt zwischen 115° — 120° . Die Bildung zweier Kresotinsäuren weist auf die Existenz zweier isomerer Kresole (Meta und Ortho) im Steinkohlentheer hin.

Das dem festen Toluidin entsprechende Kresol mit dem Schmelzpunkt 36° und dem Siedepunkt 198° liefert eine dritte Kretosinsäure, welche bei 148° schmilzt.

Das dem flüssigen Toluidin entsprechende Kresol mit dem Schmelzpunkt 30° und dem Siedepunkt 188° giebt eine vierte Kretosinsäure, welche bei 159° — 160° schmilzt.

Endlich ist noch nachgewiesen worden, dass sich das Kalium gegen die Kresotinsäuren anders als gegen die Salicylsäure verhält.

Während letztere beim Erhitzen ihres Kalisalzes auf 220° in Paraoxybenzoësäure übergeführt wird, findet bei gleicher Behandlung der Kresotinsäuren, mit Ausnahme der bei 159° schmelzenden, die anderweitige Produkte liefert, eine entsprechende molekulare Umlagerung nicht statt. Aus den Versuchen 8—5 geht sogar hervor, dass beim Erhitzen der Kalisalze nicht einmal eine Kresotinsäure in eine andere ihr isomere Kresotinsäure umgewandelt wird.

464 Stierlin. Sublimirte Molybdansäure etc.

Immerhin ist es interessant, dass das Kalium gegen die der Salicylsäure fast in jeder anderen Beziehung so ähnlichen Kreuzinsäuren die merkwürdige Eigenschaft, molekulare Umlagerungen zu bewirken, in keiner Weise zu äussern vermag.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Sublimirte Molybdansäure, ein schönes Präparat
für das Polarisationsmikroskop;

von

Dr. Stierlin.

Wenn man aus molybdän-phosphorsaurem Ammoniak die Molybdansäure (Mo O_3) durch Sublimiren wiederzugeinnen sucht, so erhält man dieselbe in äusserst dünnen, heiss gelben, kalt weissen, perlmutterglänzenden Schuppchen und Tüselchen von rhombischer Structur. Diese Tüselchen sind sehr zerbrechlich und theilen sich beim Druck zwischen den Objectglässchen zu feinen Nadeln. Tüselchen und Nadeln zeigen im Polarisationsmikroskop ein wundervolles Farbenspiel wohl werth, das Präparat an die Seite von Asparagin Borax, Salicin etc. unter die Polarisationspräparate zu stellen. Man findet alle Farben und Uebergänge, besonders wenn sich mehrere solcher Nadelchen kreuzen.

Luzern, den 12. November 1876.





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1876.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band 13 und 14.

Sachregister.

A.

- Affinitätswirkungen, welche sich bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittelst Platin äussern (E. v. Meyer) 13, 121.
Ammoniakgas, über die Absorption von A. durch schwefelsauren Kalk (Jenkins) 13, 239.
Analyse des Weissenburger Wassers (Stierlin) 14, 287.
Apparat zur Bestimmung des Drucks in den Bleikammern (C. Vogt) 14, 281.
Arsen, über die Sulfure des Arsenes und deren Verbindungen (Fortsetzung) (O. F. Nilson) 14, 1; (Schluss) 14, 145.

Atom-Volume, über die Grösse der At. und der spezifischen Gewichte organischer Verbindungen (R. Hermann) 13, 395.

B.

- Bemerkungen zu zwei Abhandlungen von Reimer und Tiemann (H. Kolbe) 14, 338.
Benzoylchlorid, über die Einwirkung von B. auf Cyanamid und Natriumcyanamid (G. Ehrlich) 13, 270.
Braunsteine, über die chemische Constitution der B., ein Beitrag zur Werthigkeit des Mangans (Laspeyres) 13, 176.
Braunsteine, über die Constitution der aluminiumhaltigen B. (Laspeyres) 13, 215.

C.

- Carbaminsäure, über den Nachweis der C. in thierischen Flüssigkeiten (Franz Hofmeister) 14, 179.

- Chemische Winke für praktische Verwendungen der Salicylsäure (Kolbe) 13, 106.
 Chlorantizion, über das chemische Verhalten von Fünfach-Ch. zu einigen organischen Verbindungen (O. W. Lössner) 13, 418.
 Chlorsilber, über Reduction von Chl. (E. v. Bibra) 14, 185.
 Cyanatid, über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf C. (G. Ehrlich) 13, 270.
 Cyanamid, über das Verhalten des C., Dicyandiamids und Melamin beim Erhitzen (E. Drechsel) 13, 330.
 Constitution, über die C. der aluminiumhaltigen Braunkesteine (Laspeyres) 13, 215.
 Constitution, über die chemische C. der Braunkesteine, ein Beitrag zur Werthigkeit des Mangans (Laspeyres) 13, 176.
 Constitution, über die chemische C. des Maxit (H. Laspeyres) 13, 370.
 Constitution, chemische C. des Benzols und Phenols und einiger Derivate derselben (H. Kolbe) 14, 347.

D.

- Dicyandiamid, über das Verhalten des D. beim Erhitzen (E. Drechsel) 13, 330.
 Druck, über den Einfluss des Druckes auf Verbrennungserscheinungen (V. Wartha) 14, 84.

E.

- Entgegnung (W. Zorn) 14, 279.

F.

- Flüsse, über die Verunreinigungen der Leipziger Fl. (O. Bach) 14, 140.
 Formylirte Verbindungen, interessante Methode zur Darstellung derselben (Reimer und Tiedemann) 14, 328.

G.

- Gas, über die Zusammensetzung und den mathmasslichen Ursprung eines aus einem pyämischen Abcresse aufgefengenen Gases (G. Häfner) 13, 826.
 Gewichte, spezifische G. der festen Körper (Hermann) 13, 28.
 Gold, Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxyds des Goldes (J. Thomsen) 13, 337.
 Gold, das G. und seine Verbindungen, thermokchemische Untersuchungen (Jul. Thomsen) 13, 348.

H.

- Herapathit, über den sogenannte H. und ähnliche Acidiperiodid (S. M. Jörgensen) 14, 213 und 356.
 Hermannolith, über die Zusammensetzung von Shepard's H. (R. Hermann) 13, 336.
 Hydrazine und deren Verbindungen (Kolbe) 13, 315.

I.

- Isoäpfelsäure, über I. (M. Schmoege) 14, 61.
 Isomeren, über I. bei organischen Sulfurverbindungen (Fr. Krüger) 14, 198.

K.

- Kieselsäure, über den Einfluss der K. auf die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdänsaurer Ammons (Jenkins) 13, 237.
 Kobalt, über K. und Nickel, thermokchemische Untersuchungen (Jul. Thomsen) 13, 418.
 Kresole und Kresotinsäuren (R. Ihle) 14, 442.
 Kresotinsäuren (R. Ihle) 14, 443.

L.

Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau in Belgien (Laspeyres) 18, 1.

M.

Mangan, Beitrag zur Wertigkeit des M. (Laspeyres) 13, 178.

Maxit, über die chemische Constitution des M. (H. Laspeyres) 18, 370.

Melamin, über das Verhalten des M. beim Erhitzen (E. Drechsel) 18, 830.

Milchsäure, Einwirkung des Broms auf M. (Klimenko) 18, 98.

Mineralquelle, Analyse der M. bei Birresborn in der Eifel (Frenius) 14, 61.

Molybdänglanz, über Beimengungen desselben (Hans Thürach) 14, 905.

Molybdänsäure, sublimierte, ein schönes Präparat für das Polarisationsmikroskop (Stierlin) 14, 464.

Monochloressigsäure, über die Einwirkung einiger Metallbasen auf M. (Gerhardt Schreiber) 18, 486.

N.

Natriumcyanid, über die Einwirkung von Benzylchlorid auf N. (G. Ehrlich) 18, 270.

Neutralisation, über N. (Jul. Thomsen) 18, 241.

Nickelerze, chemische Untersuchung derselben (H. Laspeyres) 14, 897.

P.

Paraoxybenzoësäure, Umwandlung der P. in Salicylsäure (Kupferberg) 18, 108.

Phosphorsäure, über den Einfluss der Kisselsäure auf die Bestimmung der P. mittelst molybdän-säuren Ammons (Jenkins) 18, 287.

Phosphorsaurer Kalk, über die Einwirkung der Schwefelsäure auf pH. K. (Armsby) 18, 338.

Platin, über die bei der langsamem Oxydation des Wasserstoffes und Kohlenoxyds mittelst P. sich äussernden Affinitätswirkungen (E. v. Meyer) 18, 121.

Platin, Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkungen des P. (E. v. Meyer) 14, 124.

Psilomelan, der Lithion-Ps. von Salm-Chateau in Belgien und die chemische Constitution der Psilomelane (Laspeyres) 18, 1.

Q.

Quecksilbersulfid, über die Einwirkung von Salpetersäure auf Q. (Friedrich Gramp) 14, 299.

S.

Salicylsäure, Umwandlung der Para-oxybenzoësäure in S. (Kupferberg) 18, 108.

Salicylsäure, chemische Winke für praktische Verwendungen der S. (Kolbe) 18, 108.

Salicylsäure, Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure und Kohlensäure (H. Ost) 14, 93.

Salicylsäure, Prüfung der S. auf Reinheit (Kolbe) 14, 143.

Salicylsäure, über die Löslichkeit der S. in wässrigen Flüssigkeiten (B. Kohlmann) 14, 286.

Schwefelsäureäther, über S. (Marja Mazurowska) 18, 158.

Silber, über die Gewinnung des S. aus Cyansilberlösungen und über Reduction von Chlorsilber (E. v. Bibra) 14, 185.

Stickgas, über die Möglichkeit der Ausscheidung von freiem St. bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materie (G. Hüfner) 18, 292.

Sulfinverbindungen, über Isomerien bei organischen S. (Fr. Krüger, 14, 198.

T.

Tannin, über die Anwendung des selben bei der Wasseranalyse (H. Kämmerer) 14, 322.
 Thermochemische Untersuchungen (J. Thomsen): XXI. Das Gold und seine Verbindungen 18, 348. -- XXII. Ueber Kobalt und Nickel 14, 413. -- XXIII. Ueber Zinn 14, 429.

U.

Ultramarin, zur Ultramarinfrage (W. Stein) 14, 387.

V.

Verbrennungerscheinungen, über den Einfluss des Druckes auf dieselben (V. Wartha) 14, 84.
 Versuchsform, über eine einfache Versuchsform zur Entscheidung der Frage, ob sich niedere Organismen bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff entwickeln können (G. Hüfner) 18, 476.

W.

Wasser, Analyse des Weissenburg-W. (Stierlin) 14, 287.
 Wasseranalyse, über einige Methoden derselben (H. Kämmerer) 14, 316.
 Wasseranalyse, über die Anwendung des Tanins bei der W. (H. Kämmerer) 14, 322.
 Wasserstoffgas, über die Reinigung desselben zu analytischen Zwecken (Eugen Schobig) 14, 289.
 Waschflasche, neue W. (E. Dreschel) 13, 479.
 Werthigkeit, Beitrag zur W. des Mangans (Laspeyres) 18, 176.
 Wismuth, über die Herstellung von Wismuth und Wismuthverbindungen (Hans Thürach) 14, 309.

Z.

Zeichen der Zeit (H. Kolbe) 14, 268.
 Zinn, thermochemische Untersuchungen (Jul. Thomsen) 14, 429.





Autorenregister.

A.

Armsby, H. P., über die Einwirkung der Schwefelsäure auf phosphorsauren Kalk 18, 339.

F.

Fresenius, K., Analyse der Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel 14, 61.

B.

Bach, O., über die Verunreinigungen der Leipziger Flüsse 14, 140.

v. Bibra, Ernst, über die Gewinnung des Silbers aus Cyan-silberlösungen 14, 185.

G.

Gramp, Friedrich, über die Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilberoxyd 14, 299.

D.

Drechsel, E., über das Verhalten des Cyanamids, Dicyandiamids und Melamins beim Erhitzen 18, 330.
—, neue Waschflasche 18, 479.

H.

Hermann, R., Untersuchungen über die spezifischen Gewichte fester Körper 18, 28.
—, über die Zusammensetzung von Shepard's Hermannolith 18, 388.
—, Untersuchungen über die Grösse der Atomvolume und der spezifischen Gewichte organischer Verbindungen 18, 395.

E.

Ehrlich, Gustav, über die Einwirkung von Benzoylechlorid auf Cyanamid und Natriumcyanamid 18, 270.

Hofmeister, Franz, über den Nachweis der Carbaminsäure in thierischen Flüssigkeiten 14, 178.
Hüfner, G., über die Möglichkeit der Ausscheidung von freiem Stickgas bei der Verwesung stick-

- stoffhaltiger organischer Materie 13, 392.
 Hüfner, G., über die Zusammensetzung und den muthmaasslichen Ursprung eines aus einem pyramischen Abscasse aufgefangenen Gases 13, 326.
 —, über eine neue einfache Versuchsform zur Entscheidung der Frage, ob sich niedere Organismen bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff entwickeln können 13, 475.

J.

- Jenkins, E. H., über den Einfluss der Kiesel säure auf die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdansaurer Ammons 13, 297.
 —, über die Absorption von Ammoniakgas durch schwefelsauren Kalk 13, 289.
 Ihle, Rudolf, über Kresole und Kreosinsäuren 14, 442.
 Jørgensen, S. M., über den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide 14, 213 und 256.

K.

- Kämmerer, Hermann, über einige Methoden der Wasseranalyse 14, 316.
 —, über die Anwendung des Tannins bei der Wasseranalyse 14, 322.
 Klimenko, E., über die Einwirkung des Broms auf Milchsäure 13, 98.
 Kohlmann, B., über die Löslichkeit der Salicylsäure in wässrigen Flüssigkeiten 14, 286.
 Kolbe, H., chemische Winke für praktische Verwendungen der Salicylsäure 13, 106.
 —, die Hydrazine und ihre Verbindungen 13, 315.
 —, Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit 14, 143.
 —, Zeichen der Zeit 14, 268.
 —, Bemerkungen zu den zwei Abhandlungen von Beimer und Tiemann 14, 338.

Kolbe, H., chemische Constitution des Benzols und Phenols und einiger Derivate derselben 14, 347.

Krüger, Fr., über Isomeren bei organischen Sulphurverbindungen 14, 198.

Kupferberg, Hugo, Umwandlung der Paraorybenzoësäure in Salicylsäure 13, 103.

L.

- Laspeyres, H., der Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau in Belgien und die chemische Constitution der Psilomelane 13, 1.
 —, über die chemische Constitution der Braunsteine, ein Beitrag zur Werthigkeit des Mangans 13, 176.
 —, die Constitution der aluminiumhaltigen Braunsteine 13, 216.
 —, über die chemische Constitution des Maxit 13, 370.
 —, chemische Untersuchungen von Nickelserzen 14, 397.
 Lössner, Carl Woldemar, über das chemische Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu einigen organischen Verbindungen 13, 418.

M.

- Mazurowska, Maria, über Schwefelsäureäther 13, 158.
 v. Meyer, Ernst, über die bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittelst Platin sich äussernden Affinitätswirkungen 13, 121.
 —, Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkungen des Platins 14, 124.

N.

- Nilson, C. F., über die Sulfure des Arsen's und deren Verbindungen (Fortsetzung) 14, 1 und 145.

O.

Ost, Hermann, Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure und Kohlensäure 14, 93.

R.

Reimer, K. und Tiemann, F., interessante Methode zur Darstellung formylirter Verbindungen 14, 829.

S.

Schmoeger, Max, über Isoäpfel-säure 14, 77.

Schobig, Eugen, über die Reinigung des Wasserstoffgases zu analytischen Zwecken 14, 289.

Schreiber, Gerhardt, über die Einwirkung einiger Metallbasen auf Monochlorässigsäure 13, 436.

Stein, W., zur Ultramarinfrage 14, 869.

Stierlin, Analyse des Weissenburger Wassers 14, 287.

—, sublimierte Molybdänsäure, ein schönes Präparat für das Polarisationsmikroskop 14, 464.

T.

Thomsen, Julius, über die Neutralisation 13, 241.

—, Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxyds des Goldes 13, 837.

—, thermochemische Untersuchungen 13, 348; 14, 413.

Thürach, Hans, über Beimengungen des Molybdänglanzes 14, 805.

—, über die Reindarstellung von Wismuth und Wismuthverbindungen 14, 809.

Tiemann, F. und Reimer, K. s. Reimer und Tiemann.

V.

Vogt, C., Apparatz zur Bestimmung des Druckes der Gase in den Bleikammern 14, 284.

W.

Wartha, V., über den Einfluss des Druckes auf Verbrennungerscheinungen 14, 84.

Z.

Zorn, W., Entgegnung 14, 279.



